

МНОГОФОТОННАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ И КЛАСТЕРОВ CF_2HCl УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов**

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 24 января 2006 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований процессов многофотонной ионизации молекул и кластеров CF_2HCl лазерным УФ-излучением в области 217–236 нм. В случае молекул основными продуктами являются ионы CF_2H^+ и CF^+ , а также атомарный хлор. Обнаружено качественное различие спектра продуктов ионизации свободных молекул и молекул, сконденсированных в кластеры: при многофотонной ионизации кластеров отсутствуют ионы CF_2H^+ . Измерены зависимости выхода ионов от интенсивности лазерного излучения и его длины волны. Выявлено влияние постоянного электрического поля и ширины спектра излучения на процесс многофотонной ионизации. Найден вид скоростных распределений для ряда продуктов. Обнаружена сильная анизотропия реакции образования ионов CF_2H^+ . Обсуждаются возможные механизмы исследованных процессов.

PACS: 33.80.-b, 33.80.Rv, 36.40.-c, 36.40.Vz

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект многофотонной ионизации (МФИ) под действием лазерного излучения в ультрафиолетовой или видимой областях как в его нерезонансном варианте (УФ МФИ), так и при наличии промежуточного резонанса (РМФИ, resonance enhanced ultra multiphoton ionization, REMPT), широко используется для исследования высоковозбужденных состояний молекул и радикалов, кинетики химических реакций с участием этих частиц, а также для аналитических целей. Обзоры соответствующих работ можно найти в [1–4]. Особенно плодотворным при проведении исследований в реальном масштабе времени оказалось соединение многофотонной ионизации с техникой времяпролетной масс-спектрометрии (МФИВМС) [1, 3]. Высокое пространственно-временное разрешение такого метода позволяет не только идентифицировать (по массам) образующиеся продукты, но и определять их скоростные параметры. Среди большого круга задач, решаемых с помощью техники МФИВМС, следует отметить исследования процессов фотофрагмента-

ции и фотоионизации молекул фреонов, в частности, в связи с изучением фотофизики и фотохимии верхних слоев атмосферы [5].

Применительно к молекуле CF_2HCl (фреон-22) в работе [6] с помощью техники МФИВМС в условиях газодинамически охлажденного пучка были проведены исследования фотодиссоциации и внутримолекулярной динамики этой молекулы. При этом фотолиз молекул и последующее РМФИ-детектирование атомарных продуктов (Cl, H) проводилось с помощью перестраиваемого в диапазоне длин волн $\Delta = 235\text{--}243$ нм лазерного УФ-излучения. Другим примером использования МФИВМС с участием фреона-22 является детектирование радикала CF_2 , образующегося при многофотонной ИК-диссоциации (МФД) CF_2HCl под действием ИК-излучения (ИК МФД). Такая возможность была продемонстрирована в работе [7], где ионизация CF_2 проводилась излучением эксимерного KrF-лазера (248.4 нм). Увеличение интенсивности УФ-излучения приводило, хотя с существенно меньшим сечением, к фотоионизации исходных молекул CF_2HCl со значительным числом ионных фрагментов (C^+ , CH^+ , CF^+ , CFH^+ , CF_2^+ , CF_2H^+).

*E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

Метод МФИВМС был также использован нами при исследовании селективной ИК МФД молекул CF_2HCl в условиях газодинамического охлаждения в сверхзвуковых пучках [8]. УФ МФИ CF_2 в этом случае ($\text{CF}_2 + nh\nu_{UV} \rightarrow \text{C}^+, \text{CF}^+$) проводилась в области 226–244 нм. При интенсивности УФ-излучения $I_{UV} < 10^9$ Вт/см² и существовавшей на тот момент чувствительности заметной фотоионизации исходных молекул не было даже при их предварительном колебательном возбуждении ИК-излучением, но ниже порога ИК МФД. При превышении этого порога появлялся сигнал, связанный с образованием радикала CF_2 . Однако в ходе дальнейших исследований, результаты которых представлены в данной работе, было установлено, что при интенсивности УФ-излучения $I_{UV} > 1.4 \cdot 10^9$ Вт/см² наблюдается фотоионизация исходных молекул CF_2HCl , в результате чего образуются ионные фрагменты C^+ , CF^+ , Cl^+ , CF_2H^+ . Если исключить случаи РМФИ атомов хлора, то наиболее интенсивными сигналами с соизмеримой величиной являются $S(M/Z = 31)$ от ионов CF^+ и $S(M/Z = 51)$ от ионов CF_2H^+ , далее для краткости S_{31} и S_{51} (здесь M и Z — масса и заряд иона). Отношение S_{31}/S_{51} оказалось различным в случаях молекул CF_2HCl в газе ($T = 298$ К) и случае газодинамически охлажденного сверхзвукового пучка, и при этом зависящим от степени охлаждения пучка. На основании выполненных измерений было установлено, что основной причиной различия в поведении отношения S_{31}/S_{51} является кластеризация пучка. Если свободные молекулы дают вклад в сигналы S_{31} и S_{51} , то при ионизации молекул в составе кластеров $(\text{CF}_2\text{HCl})_N$ ионный сигнал S_{51} практически отсутствует. Этот эффект был использован нами для параметризации кластерного пучка CF_2HCl [9, 10], хотя его природа осталась невыясненной.

Основной целью представленных исследований является определение основных характеристик процесса УФ МФИ молекул и кластеров CF_2HCl в зависимости от условий эксперимента и параметров лазерного излучения и выявление механизмов фотоионизации. Это представляет самостоятельный интерес для понимания фотопроцессов в исследуемых объектах и является необходимым для оптимизации условий диагностики молекулярно-кластерных пучков CF_2HCl и исследования фотоиндуцированных процессов в них.

2. УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились на установке, подробное описание которой дано в работе [11]. Основ-

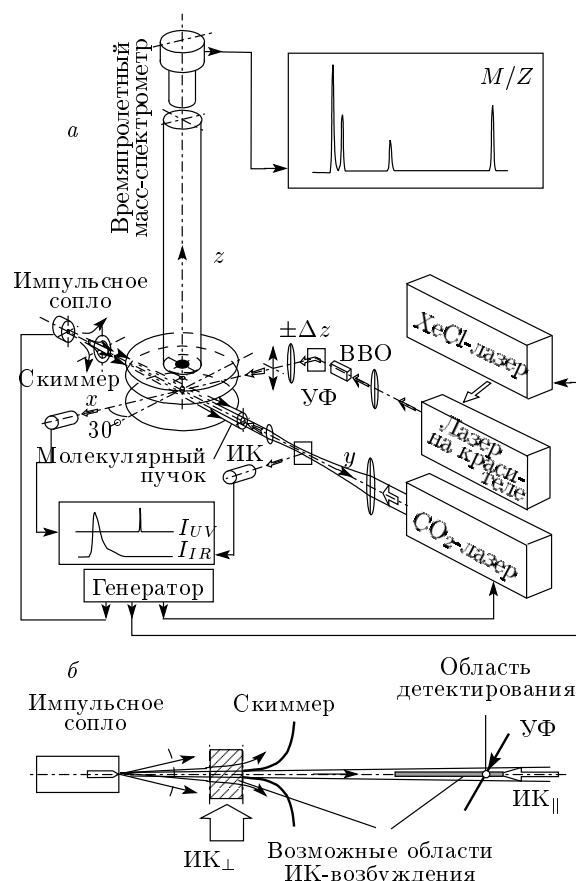


Рис. 1. Основные элементы установки (а) и геометрия измерений (б)

ные элементы установки схематически представлены на рис. 1. В состав установки входят две вакуумные камеры с отдельной откачкой — камера источника (10^{-7} Па) и камера времяпролетного масс-спектрометра (10^{-9} Па). В камере источника из сверхзвукового потока, создаваемого импульсным соплом (General Valve, диаметр 0.8 мм, длительность импульса 200 мкс), при помощи скиммера (Beam Dynamics, Model 1, диаметр отверстия 0.66 мм), расположенного на расстоянии 38.5 мм от сопла, вырезался молекулярный пучок. Сформированный таким способом пучок попадал в камеру масс-спектрометра, где он на расстоянии 96.5 мм от входного отверстия скиммера пересекался с взаимно перпендикулярными осью масс-спектрометра (z) и осью пучка ионизирующего сфокусированного ($f = 12$ см, диаметр перетяжки $D_{1/e} \approx 0.04$ мм) импульсного (длительность 7–10 нс) УФ-излучения лазера ($\lambda_{UV} \approx 215$ –237 нм) с вектором \mathbf{E}_{UV} электрического поля световой волны вдоль оси z масс-спектрометра. Для фотоионизации использо-

валась вторая гармоника (кристалл ВВО) излучения лазера на красителе ($\lambda_{dye} \approx 430\text{--}474$ нм, $\Delta\lambda_{dye} \approx 0.5$ см $^{-1}$) с накачкой излучением эксимерного ХеСл-лазера. Образующиеся в области ионизации ионы выталкивались импульсным напряжением (длительность импульса 4 мкс, $U = 100$ В, $E = 71$ В/см) в область ускорения ($U = -700$ В), из которой они поступали в область свободного дрейфа длиной 118 см. Сигнал затем детектировался вторичным электронным усилителем ВЭУ-2, усиливался и направлялся в цифровую систему накопления и обработки данных. Выталкивающее напряжение могло подаваться как с опережением, так и с некоторой задержкой относительно ионизирующего излучения. В ходе предварительных измерений было обнаружено заметное (в 1.5–3 раза) увеличение ионного сигнала в случае уже включенного на момент фотоионизации выталкивающего электрического поля (подробно влияние поля будет рассмотрено далее), поэтому большинство измерений, если это не оговаривается особо, проводилось именно в этих условиях.

В случае необходимости колебательное возбуждение частиц осуществлялось излучением импульсного СО₂-лазера. При этом возможны как продольная геометрия возбуждающего излучения (ИК_{||}, см. рис. 1б), при которой излучение проходит через область детектирования под небольшим углом к пучку, так и поперечная геометрия (ИК_⊥), при которой возбуждение осуществляется в камере источника перед скиммером. Изменение задержки между запуском сопла и импульсом УФ-излучения позволяло регистрировать времяпролетный спектр пучка $S(t, z = 0)$, т. е. зависимость концентрации частиц в пучке от времени при прохождении ими области детектирования. При фиксированной задержке перемещением области детектирования по оси z возможно измерение поперечного распределения концентраций частиц в пучке, пропорционального $S(z)$. Изменением времени задержки между возбуждающим ИК-излучением и импульсом УФ-излучения возможно исследовать последствия ИК-возбуждения, в частности ИК-фотодиссоциацию кластеров. Все это давало возможность измерять пространственно-временные характеристики пучка и продуктов диссоциации в зависимости от параметров лазерного излучения (энергии E , длины волны λ , частоты ν , плотности потока энергии Φ) и условий формирования пучка (температуры T_0 , состава и давления P_0 газа над соплом): $S(t, y; T_0, P_0; E_{UV}, \lambda_{UV}; \Phi_{IR}, \nu_{IR}; M/Z)$. Под сигналом с данными параметрами подразумевается вели-

чина, пропорциональная заряду ионного тока в области выбранного массового пика:

$$S(M/Z) = \int j(\tau) d\tau.$$

Эксперименты проводились со звуковым типом сопла при температуре сопла $T_0 = 298$ К с чистым фреоном-22, а также с использованием конических насадок и разбавлением фреона-22 инертными газами, что позволяло осуществлять более глубокое охлаждение и увеличивать степень кластеризации пучка. Кроме того, проводились эксперименты с газом низкого давления ($10^{-7}\text{--}10^{-8}$ Па) при комнатной температуре (298 К), для чего через дополнительный патрубком импульсно впрыскивался в камеру масс-спектрометра газ, а после его термализации (спустя примерно 5.5 мс) проводились измерения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Многофотонная ионизация свободных молекул и молекулярных кластеров

Характерный вид масс-спектрометрического ионного сигнала продуктов МФИ CF₂HCl при различных условиях эксперимента представлен на рис. 2.

В случае разреженного газа (рис. 2б) фотоионный сигнал по сравнению с фоновым (рис. 2а) имеет некоторое увеличение на массовых пиках при $M/Z = 12, 36$, а также новые пики при $M/Z = 31, 35, 51$ (ионы CF⁺, Cl⁺, CF₂H⁺). Наиболее интенсивными являются сигналы S_{31} и S_{51} , причем характерный вид масс-спектра и отношение сигналов S_{31}/S_{51} при заданных параметрах ионизирующего излучения практически сохраняются и в условиях сверхзвукового молекулярного пучка в отсутствие кластеров (чистый CF₂HCl, $P_0 < 1$ атм, сопло без насадок). Однако по мере перехода к условиям развитой кластеризации (повышение давления, разбавление газом-носителем или использование конических насадок) было обнаружено [9], что происходит значительное уменьшение сигнала S_{51} по сравнению с S_{31} . В условиях глубокой кластеризации ($P_0 = 1$ атм, CF₂HCl+Ar (1 : 20)) сигнал S_{51} практически пропадает (рис. 2в), вновь возрастая с появлением свободных молекул при фотодиссоциации кластеров ИК_{||}-излучением СО₂-лазера с плотностью энергии ниже порога диссоциации самой молекулы (т. е. $\Phi_{IR} < 3$ Дж/см²), рис. 2г. При диссоциации кластеров молекулы получают дополнительную кинетическую энергию, что со временем приводит к

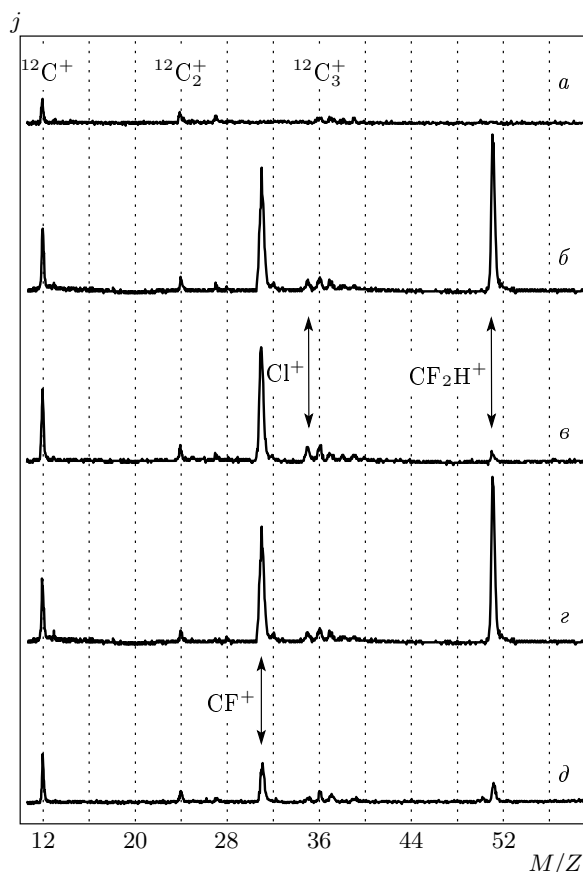


Рис. 2. Масс-спектр ионов при УФ МФИ CF_2HCl : *a* — фоновый сигнал (следы органических соединений в вакуумной системе); *b* — свободные молекулы CF_2HCl (298 К) (добавочные сигналы при $M/Z = 12, 31, 35, 51$); *в* — условия кластерного пучка ($P_0 = 2$ атм, $\text{CF}_2\text{HCl} + \text{Ar}$ (1 : 20)); *г* — то же, что и *в*, спустя 0.75 мкс после воздействия ИК_{||}-излучения, плотность энергии $\Phi_{IR} \approx 3$ Дж/см²; *д* — то же, что и *г*, спустя 20 мкс. Плотность энергии $\Phi_{UV} = 24$ Дж/см², $\lambda_{UV} \approx 232$ нм

разлету этих молекул из зоны диссоциации и уменьшению общей концентрации молекул в центральной части пучка. В эксперименте это выражается соответствующим уменьшением обоих сигналов, S_{31} и S_{51} (рис. 2*д*).

На рис. 3 приведена кинетика поведения сигналов S_{31} ($\Delta t, z = 0$) и S_{51} ($\Delta t, z = 0$) в зависимости от времени задержки Δt между ИК- и УФ-импульсами в условиях значительной кластеризации. Видно, что значение S_{51} со временем стремится к значению сигнала до воздействия ИК-возбуждения, т. е. к значению, отвечающему концентрации изначально свободных молекул пучка. Вывод о наличии кластеров

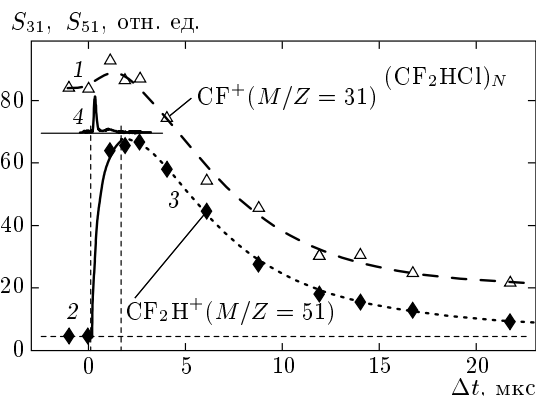


Рис. 3. Кинетика ионных сигналов при диссоциации кластерной составляющей пучка под действием ИК_{||}-излучения CO_2 -лазера (Δt — задержка между ИК- и УФ-импульсами): 1 — S_{31} (суммарный сигнал от молекул и кластеров); 2 — S_{51} (сигнал от свободных молекул); 3 — расчетная кинетика сигнала S_{51} ; 4 — импульс излучения CO_2 -лазера. $\Phi_{IR} = 2.76$ Дж/см²; $\lambda_{UV} \approx 232$ нм, $E_{UV} = 310$ мкДж ($I_{UV} \approx 3.9 \cdot 10^9$ Вт/см²)

в пучке и возможности их ИК-фотодиссоциации подтверждают результаты модельного расчета — кривая 3 на рис. 3. Эта кривая соответствует расчетному значению S_{51} и описывает поведение молекул, образующихся в результате диссоциации кластеров к концу ИК-импульса и свободно разлетающихся с максвелловским распределением по скоростям при величине наиболее вероятной скорости движения $V = 143$ м/с. Процедура моделирования аналогична использованной нами ранее при исследовании ИК МФД молекул в пучках [12]. Величина и поведение сигнала $S_{31}(\Delta t, z = 0)$ (с учетом соотношения S_{31}/S_{51}) также соответствует изменению концентрации свободных молекул из-за их ухода из области детектирования. При этом необходимо учитывать, что геометрическое сечение области диссоциации (поперечный размер 0.8 мм) в данном случае меньше поля зрения системы регистрации масс-спектрометра (примерно 1.8 мм), и поэтому имеется некоторый вклад в S_{31} от оставшейся, не полностью разрушенной, кластерной составляющей пучка на периферии этого поля зрения.

3.2. Зависимость выхода МФИ от параметров лазерного УФ-излучения

Зависимости выхода УФ МФИ (S_{31} и S_{51}) от интенсивности излучения и его длины волны для свободных молекул CF_2HCl приведены на рис. 4 и 5*а*.

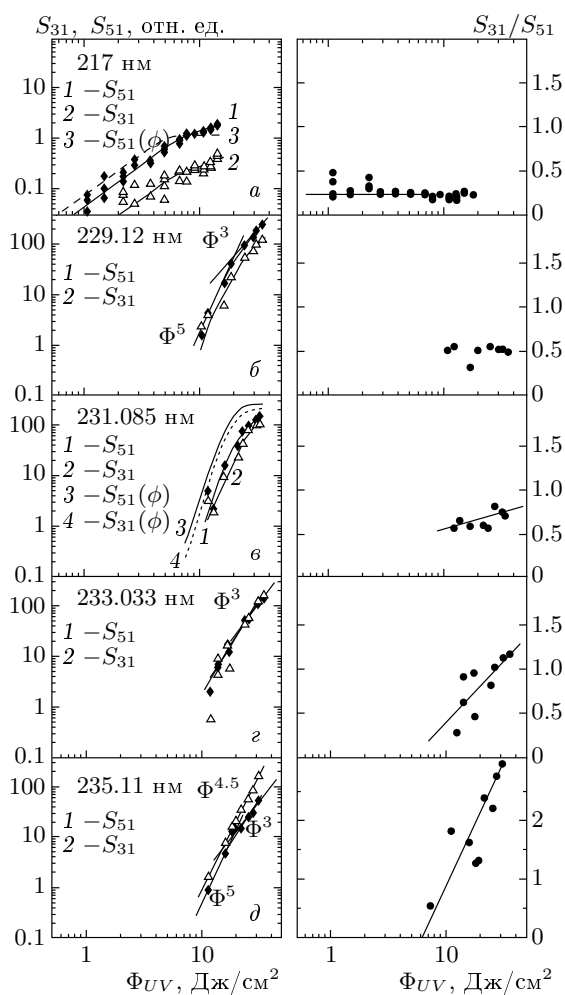


Рис. 4. Зависимости выхода ионных сигналов S_{31} и S_{51} от плотности энергии УФ-излучения в разных районах исследуемой спектральной области. В левой части рисунка кроме зависимостей $S_{51}(\Phi_{UV})$ и $S_{31}(\Phi_{UV})$ (кривые 1 и 2) представлен результат деконволюции экспериментальных кривых — кривая 3, рис. а и кривые 3 и 4, рис. в. В правой части рисунка — поведение отношений S_{31}/S_{51} как функции Φ_{UV}

Как видно из представленных данных, в исследуемом спектральном интервале (217–236 нм) поведение выхода основных ионных сигналов ($M/Z = 31, 51$) от интенсивности УФ-излучения и их соотношение S_{31}/S_{51} в значительной мере зависят от длины волны ионизирующего излучения. Так, если в коротковолновой области ($\lambda_{UV} = 217$ нм) зависимости $S(\Phi_{UV})$ имеют пологий характер (близкий к линейному) при соотношении $S_{31}/S_{51} = 0.25$, которое практически не зависит от Φ_{UV} , то в длинноволновой области ($\lambda_{UV} \approx 235$ нм) наблюдаются бо-

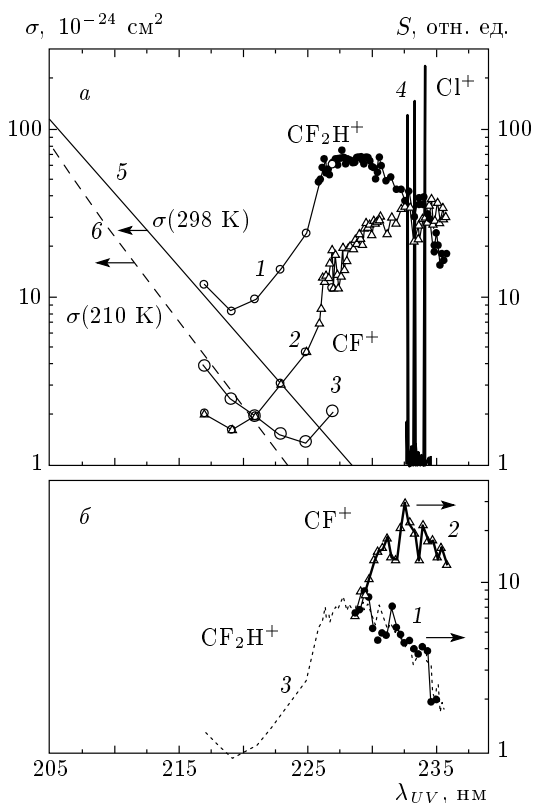


Рис. 5. Спектры УФ МФИ фреона-22 при различных условиях эксперимента. а) Условия разреженного газа: 1, 2 — соответственно сигналы $S_{51}(\lambda_{UV})$ и $S_{31}(\lambda_{UV})$ при $\Phi_{UV} = 16$ Дж/см²; 3 — сигнал $S_{51}(\lambda_{UV})$ при $\Phi_{UV} = 4.8$ Дж/см²; 4 — сигнал $S_{35}(\lambda_{UV})$ — фрагмент спектра [2 + 1] РМФИ атома хлора; 5, 6 — экстраполяция спектра сечения линейного поглощения $\sigma(\lambda)$. б) Условия сверхзвукового пучка (сопло без насадок, $P_0 = 2.5$ атм без разбавления газом-носителем), $\Phi_{UV} = 16$ Дж/см²: 1, 2 — сигналы $S_{51}(\lambda_{UV})$ и $S_{31}(\lambda_{UV})$; 3 — сигнал $S_{51}(\lambda_{UV})$ в условиях разреженного газа, приведен для сравнения

лее крутые зависимости сигналов от Φ_{UV} (рис. 4д). Видно, что сигнал S_{31} хорошо описывается степенной зависимостью, $S_{31} \propto \Phi_{UV}^{4.5}$, при этом для сигнала S_{51} по мере роста Φ_{UV} показатель степени изменяется от 5 до 3. Соотношение S_{31}/S_{51} сильно зависит от Φ_{UV} и при $\Phi_{UV} = 30$ Дж/см² достигает значения $S_{31}/S_{51} \approx 3$. В области длин волн $\lambda_{UV} \approx 229$ нм (рис. 4б) показатели степени для сигналов S_{51} и S_{31} также меняются от 5 до 3, но соотношение S_{31}/S_{51} не зависит от Φ_{UV} , оставаясь неизменным, $S_{31}/S_{51} \approx 0.5$. Отметим, что в отсутствие выталкивающего электрического поля в момент МФИ сам степенной характер зависимостей

$S(\Phi_{UV})$ сохраняется, хотя величина показателя степени может меняться (см. ниже).

Поведение измеряемых сигналов $S(\Phi)$ с такого рода нелинейностями в условиях неоднородного (в простейшем случае гауссового, $\Phi(r) = \Phi_0 \exp[-(r/r_0)^2]$) распределения интенсивности в поперечном сечении лазерного пучка отличается от вида соответствующих истинных зависимостей выхода (концентрации) $n_i(\phi)$ ионов от локального значения плотности энергии ϕ . Если пренебречь расходимостью каустики пучка в пределах поля зрения масс-спектрометра, то

$$S(\Phi_0) \propto \pi r_0^2 \int_0^{\Phi_0} \frac{n_i(\phi)}{\phi} d\phi.$$

С помощью простой процедуры деконволюции,

$$S(\phi) = S(\Phi_0) \frac{d \ln(S(\Phi_0))}{d \ln \Phi_0},$$

можно восстановить истинный характер зависимости измеряемого сигнала S от локального значения плотности энергии ($\phi = \Phi_0$). Результат такой процедуры для $S_{51}(\Phi_{UV})$ при $\lambda_{UV} \approx 217$ нм и $S_{51,31}(\Phi_{UV})$ при $\lambda_{UV} \approx 231$ нм представлен соответственно кривыми 3 на рис. 4а и кривыми 3, 4 на рис. 4б. Видно, что для $\lambda_{UV} \approx 217$ нм уже при $\Phi_{UV} > 5$ Дж/см² выход ионов в центральной части лазерного пучка происходит в условиях насыщения. Для $\lambda_{UV} \approx 231$ нм тенденция к насыщению проявляется при $\Phi_{UV} > 20$ Дж/см², в несколько меньшей степени подобная тенденция присуща и другим длинам волн (229–233 нм). Учитывая это, измерения спектральных зависимостей выхода УФ МФИ проводились при $\Phi_{UV} = 16$ Дж/см². Полученные спектральные зависимости ионных сигналов для разреженного газа и в условиях молекулярно-кластерного пучка представлены соответственно на рис. 5а и 5б.

Свободные молекулы. В коротковолновой части исследуемой спектральной области (при малом уровне сигнала) зависимость $S(\lambda)$ с ростом λ имеет быстро убывающий характер, подобный поведению сечения однофотонного поглощения $\sigma(\lambda)$ [13], экстраполяция которого в измеряемую область спектра представлена кривыми 5 и 6 на рис. 5а. Такая убывающая зависимость особенно ярко проявляется при относительно малых плотностях энергии — сигнал S_{51} при $\lambda_{UV} = 217$ –223 нм и $\Phi_{UV} = 4.8$ Дж/см² (кривая 3, рис. 5а). Однако при дальнейшем увеличении длины волны наблюдается резкий рост сигнала S_{51} с максимальными

значениями в области 226–231 нм и с последующим его уменьшением при 231–235 нм (кривая 1, рис. 5а). При этих же условиях для сигнала S_{31} (кривая 2, рис. 5а) характерен монотонный рост при $\lambda_{UV} = 226$ –231 нм, примерное равенство сигналу S_{51} в области $\lambda_{UV} = 232$ –234 нм и, в отличие от сигнала S_{51} , отсутствие спада при $\lambda_{UV} = 232$ –236 нм. Поведение сигнала $S_{35}(\lambda_{UV})$ (рис. 5а, кривая 4) обусловлено резонансной многофотонной ионизацией ($[2 + 1]$ РМФИ) атома хлора в области двухфотонных резонансных переходов $4p^2P_{1/2}^0 \leftarrow 3p^2P_{3/2}^0$ ($\lambda_{UV} = 232.792$ нм), $4p^2S_{3/2}^0 \leftarrow 3p^2P_{3/2}^0$ ($\lambda_{UV} = 233.290$ нм) и $4p^2P_{3/2}^0 \leftarrow 3p^2P_{3/2}^0$ ($\lambda_{UV} = 234.086$ нм). Фрагмент спектра, полученный в «бесполевых» условиях в области двухфотонного резонанса при $\lambda_{UV} = 234.086$ нм, представлен на рис. 6а, кривая 1. Обращает на себя внимание значительная ширина этой линии $\Delta_{1/2} \approx 4$ см⁻¹ по сравнению с $\Delta_{1/2} \approx 1$ см⁻¹, полученной в работе [14], где исследовался УФ-фотолиз CF₂HCl ($\lambda_{UV} = 193$ нм) с использованием подобной $[2 + 1]$ РМФИ-техники детектирования атомов хлора. Ширина спектра на рис. 6а обусловлена как доплеровским уширением атомарной линии резонансного перехода, так и спектральной шириной лазерного излучения. Если учесть ширину спектра лазерного излучения и двухфотонность резонансного процесса, то можно получить «эффективный» спектр лазерного излучения — контур L_2 , кривая 3 на рис. 6а. Регистрируемый спектр $S(\Delta\nu)$ по сути является сверткой контура L_2 с контуром доплеровски уширенной атомарной линии резонансного перехода: $S(\Delta\nu) = L_2 * D_a$. Путем подгонки спектра $S(\Delta\nu)$ к экспериментально полученному можно восстановить вид контура D_a . Модельный контур (подробности см. ниже), обеспечивающий хорошее согласие с экспериментом, представлен на рис. 6а, кривая 4. Этот контур, в свою очередь, отражает вид проекции $f_x(V_x)$ скоростного распределения атомов хлора на ось вдоль лазерного луча (кривая 5, рис. 6б), формируемого при фотофрагментации молекул фреона-22. По высокоэнергетической границе этого распределения можно оценить максимально возможную скорость атомов хлора, образующихся в результате реакции CF₂HCl $\xrightarrow{nh\nu}$ CF₂H⁺ + Cl и, соответственно, кинетическую энергию продуктов распада. Оценка дает значение $V_{max} \approx 7$ км/с. Это соответствует значению максимальной суммарной кинетической энергии $E_{kin} \approx 13.9$ эВ (≈ 1340.7 кДж/моль) в

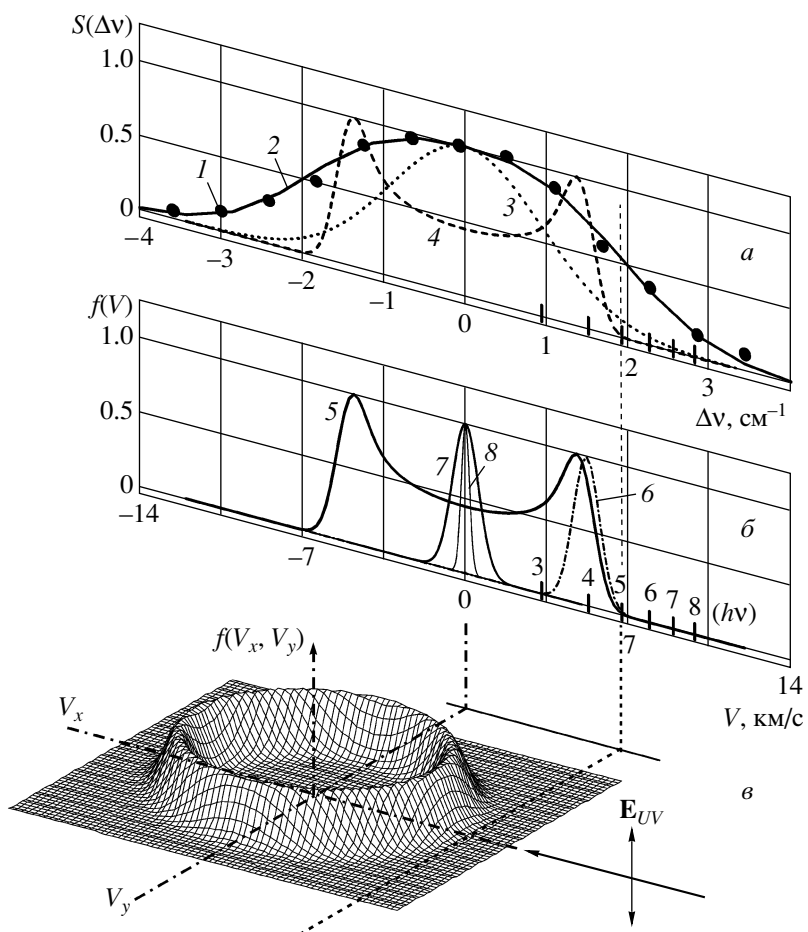


Рис. 6. а) $[2 + 1]$ РМФИ-спектр атома хлора в области $\lambda_{UV} = 234.086$ нм), «бесполевые» условия: 1 — $S_{35}(\Delta\nu)$ — экспериментальная форма линии в зависимости от отстройки частоты $\Delta\nu = 2\nu_L - \nu_a$; 2 — расчетный спектр $S(\Delta\nu) = L_2 * D_a$; 3 — L_2 — эффективный спектральный контур лазерного излучения с учетом двухфотонности резонансного перехода; 4 — D_a — модельный доплеровский уширенный спектральный контур (для δ -образной линии лазерного излучения). б) Плотности проекций скоростных распределений: 5 — $f_x(V_x)$ — плотность скоростного распределения ионизируемых атомов в проекции на ось лазерного излучения (перпендикулярно оси масс-спектрометра); 6 — $f_a(V)$ — аппроксимирующая функция скоростного распределения атомов хлора по координате распада молекулы; 7 — $f_z(V_z)$ — проекция скоростного распределения на ось масс-спектрометра; 8 — $f_M(V)$ — скоростное распределение, определяемое начальными скоростями исходных молекул (при комнатной температуре). Цифрами 3–8 ($h\nu$) отмечены максимально возможные скорости атомов хлора, обусловленные распадом молекул с уровней энергии, кратной соответствующему числу поглощенных квантов. в) Модельная функция $f(V_x, V_y; V_0, \Delta V)$ плотности скоростного распределения в проекции на плоскость падения ионизирующего излучения (перпендикулярно оси масс-спектрометра и вектору \mathbf{E}_{UV} световой волны)

продуктах, что намного (в пять раз) превышает энергию ($E < 253.9$ кДж/моль), которую получают продукты при распаде в условиях однофотонного поглощения при $\lambda_{UV} = 193$ нм [14].

Следует отметить, что сделанная выше оценка скорости образующихся атомов хлора ($V_{max} \approx 7$ км/с) относится к направлениям скоростей в плоскости падения лазерного луча, перпендикуляр-

ной оси z масс-спектрометра. Проекцию $f_z(V_z)$ скоростного распределения на эту ось и, соответственно, оценку для максимального значения скорости по этому направлению, $V_{max,z}$, можно получить из анализа масс-спектрометрического пика (см., например, [15]). Измеренный в «бесполевых» условиях времяпролетный профиль ионного пика хлора приведен на рис. 7, кривая 1. Форма этого пика определяет

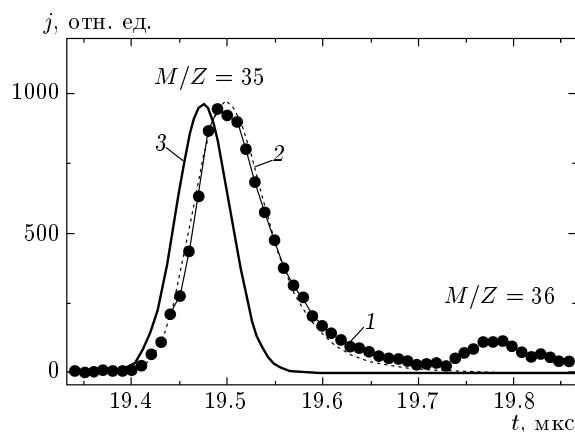


Рис. 7. Фрагмент масс-спектрометрического времяпролетного спектра в области массового числа $M/Z = 35$ (бесполевые условия, $\lambda_{UV} = 234.086$ нм): 1 (точки) — экспериментальный времяпролетный профиль ионного тока $j(t)$; 2 (штрихи) — расчетный профиль $F_C(t) = F_A * A$; 3 — модельная времяпролетная функция $F_A(t)$

ся скоростным распределением $f_z(V_z)$ и времяпролетной функцией $T(M, V)$ масс-спектрометра (время пролета иона массой M с проекцией V_z начальной скорости на ось z). Можно показать, что эти функции связаны соотношением

$$f_z(V_z) = F_A(T(V_z))T'_V(V_z).$$

Здесь $F_A(t)$ — модельная функция (кривая 3, рис. 7), свертка которой с аппаратной функцией системы регистрации ($A(t)$ — отклик системы на δ -импульс) дает искомым расчетный профиль $F_C(t) = F_A * A$ (кривая 2). Хорошее согласие эксперимента и расчета (соответственно кривые 1 и 2) получены для скоростного распределения $f_z(V_z)$, приведенного на рис. 6б, кривая 7. На основании полученного распределения можно оценить максимальную начальную скорость атомов хлора вдоль оси масс-спектрометра. С учетом начального термического распределения частиц (кривая 8, рис. 6б) получаем для этой величины значение $V_{max,z} \approx 1$ км/с. Это значительно меньше скорости в поперечном направлении и указывает на сильную анизотропию протекающих процессов.

Молекулярно-кластерный пучок. Представленные на рис. 5б спектральные зависимости (кривые 1 и 2) получены в условиях пучка при неполной его кластеризации, с чем связано наличие относительно низкоинтенсивного сигнала S_{51} (кривая 1) от фотоионизации свободных молекул. Заметим, что

поведение этого сигнала подобно поведению сигнала $S_{51}(\lambda_{UV})$ в условиях комнатной температуры (для сравнения кривая 3). Используя отношение S_{31}/S_{51} , полученное для свободных молекул, можно учесть вклад в сигнал S_{31} от свободных молекул пучка (в данном случае он незначителен) и получить спектральную зависимость выхода ионов для кластерной составляющей пучка, $S_{31}(\lambda_{UV})$, кривая 2, рис. 5б. По сравнению с соответствующим спектром для свободных молекул (кривая 2, рис. 5а) данный спектр более структурирован с явно выраженным максимумом при $\lambda_{UV} = 232.5$ нм.

Имеются также различия в поведении сигналов S_{31} для кластеров и молекул в зависимости от плотности энергии ионизирующего излучения. В случае кластерного пучка эта зависимость более крутая, $S_{31} \propto \Phi^{4.4}$, в отличие от случая свободных молекул, где $S_{31} \propto \Phi^{2.7}$ при тех же условиях ионизации ($\Phi_{UV} = 19\text{--}33$ Дж/см², $\lambda_{UV} = 231.5$ нм). Следует отметить, что утверждение об отсутствии вклада в сигнал S_{51} от кластерной составляющей верно лишь для плотностей энергии менее 27 Дж/см². При более высоких плотностях замечено появление сигнала S_{51} от кластерной составляющей пучка с крутой зависимостью от плотности энергии ионизирующего излучения, $S_{51} \propto \Phi_{UV}^7$. Еще одной отличительной особенностью фотоионизации ($\lambda_{UV} = 234.086$ нм) кластерного пучка является заметное уменьшение отношения S_{35}/S_{31} , которое равно 4.7 для кластеров по сравнению со значением, равным примерно десяти в случае свободных молекул.

3.3. Роль выталкивающего потенциала и ширины спектра излучения при многофотонной ионизации CF_2HCl

Представленные выше спектральные и энергетические характеристики УФ МФИ были получены в основном в присутствии выталкивающего электрического поля ($E = 71$ В/см), что, как указывалось ранее, увеличивает в 1.5–3 раза выход ионных продуктов. Вместе с тем исследования показали, что масс-спектрометрические сигналы могут различаться в случае, когда выталкивающий потенциал подается с малой задержкой (50–200 нс) после импульса УФ-излучения, т. е. ионизация происходит в отсутствие электрического поля (S_{UV+U}), и когда на момент фотоионизации уже присутствует электрическое поле (S_{U+UV}).

Для первого (бесполевого) случая характерен более бедный состав ионных фрагментов, в основном $M/Z = 31, 51$, при незначительном количестве

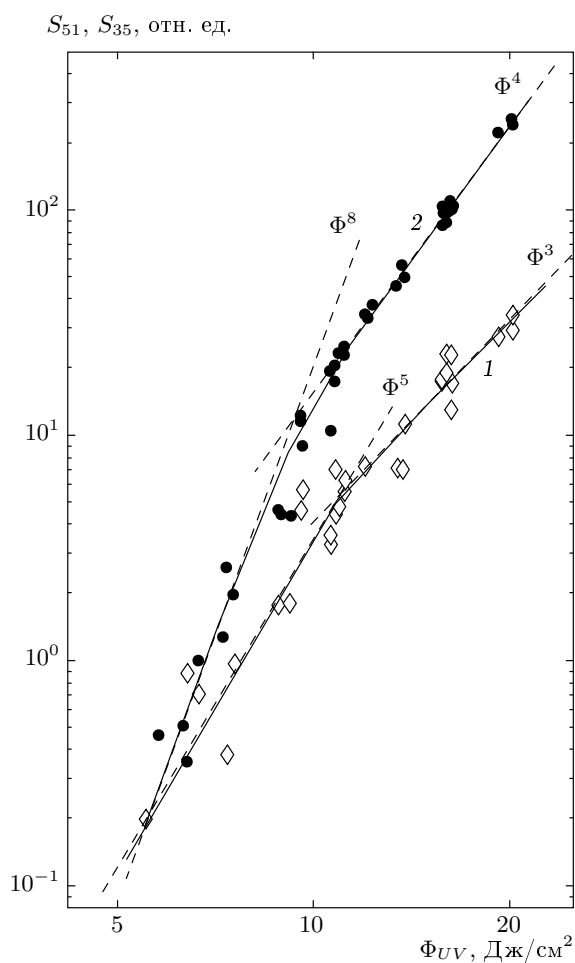


Рис. 8. Зависимости выхода ионных сигналов от плотности энергии УФ-излучения в области двухфотонного резонансного перехода атома хлора ($\lambda_{UV} = 234.086$ нм) в бесполевых условиях: 1 и 2 — соответственно сигналы $S_{51}(\Phi_{UV})$ и $S_{35}(\Phi_{UV})$

мелких осколков, а отношение S_{31}/S_{51} практически не зависит от плотности энергии УФ-излучения при близком к 0.3 значении в исследованном спектральном диапазоне 220–235 нм. Зависимости выхода ионов от Φ_{UV} в бесполовом случае представлены на рис. 8. Эти измерения выполнены на длине волны 234.086 нм, что позволило наряду с измерением выхода ионов CF_2H^+ и CF^+ одновременно определить с помощью техники [2 + 1] РМФИ также и выход атомарного хлора. Видно, что в области малых интенсивностей для CF_2H^+ имеет место степенная зависимость $S_{51} \propto \Phi_{UV}^n$ с показателем степени $n = 5$. Для выхода иона Cl^+ имеет место зависимость $S_{35} \propto \Phi_{UV}^3$. С учетом трехфотонного характера РМФИ это дает для атомарного хлора тот же

показатель степени $n = 5$, что и для выхода ионов CF_2H^+ . Последующее уменьшение наклона зависимостей $S_{51}(\Phi_{UV})$ и $S_{35}(\Phi_{UV})$ с ростом Φ_{UV} свидетельствует о появлении насыщения в системе переходов. Что касается зависимости $S_{31}(\Phi_{UV})$, то она, как отмечалось выше, имеет тот же характер, что и зависимость $S_{51}(\Phi_{UV})$.

Во втором случае (при включенном поле и при тех же параметрах УФ-излучения) кроме отмеченного увеличения ионного тока основных продуктов ионизации ($M/Z = 31, 51$) масс-спектр заметно обогащается мелкими ионами ($M/Z = 12, 13$), а отношение S_{31}/S_{51} как функция плотности энергии УФ-излучения ведет себя по-разному в зависимости от спектральных характеристик излучения. При этом существенным фактором становится спектральная ширина ионизирующего излучения. При относительно узкой ширине лазерного излучения ($\Delta\nu_{UV} \approx 0.5\text{--}0.7$ см $^{-1}$), а именно в этих условиях получены данные на рис. 4 и 5, наличие или отсутствие электрического поля на момент ионизации слабо сказывается на сигнале S_{51} (т. е. $S_{51,U+UV} \approx S_{51,UV+U}$) и на соответствующих зависимостях $S_{51}(\Phi_{UV}, \lambda_{UV})$. В то же время наличие поля ведет к существенному приросту сигнала S_{31} , особенно в длинноволновой части исследуемого спектра. Наблюдается также более быстрый рост сигнала S_{31} от плотности энергии по сравнению с сигналом S_{51} , что проявляется в соответствующем росте отношения S_{31}/S_{51} в длинноволновой области спектра (см. рис. 4 и 5). Однако при более широкой полосе лазерного излучения ($\Delta\nu_{UV} \approx 1\text{--}1.4$ см $^{-1}$) наличие электрического поля на момент ионизации ведет к одновременному приросту обоих сигналов, S_{31} и S_{51} , так что их отношение в зависимости от плотности энергии остается практически неизменным ($S_{31}/S_{51} \approx 0.3\text{--}0.4$) в диапазоне длин волн 220–235 нм.

Присутствие электрического поля на момент фотоионизации молекул CF_2HCl , кроме увеличения сигналов и появления добавочных пиков, приводит к заметному изменению профилей ионных пиков основных ($M/Z = 31, 51$) масс-спектрометрических сигналов. Заметим, что при этом профили пиков фоновых сигналов (от органических загрязнений вакуумной системы $M/Z = 36, 37, 38, 39$) изменяются незначительно. Особенно хорошо это видно на примере масс-спектрометрического сигнала при фотоионизации в коротковолновой части спектра ($\lambda_{UV} = 217$ нм), рис. 9. В этом случае прирост сигнала S_{31} при ионизации молекул в присутствии электрического поля происходит в значительной мере за счет появления добавочных, почти симметричных,

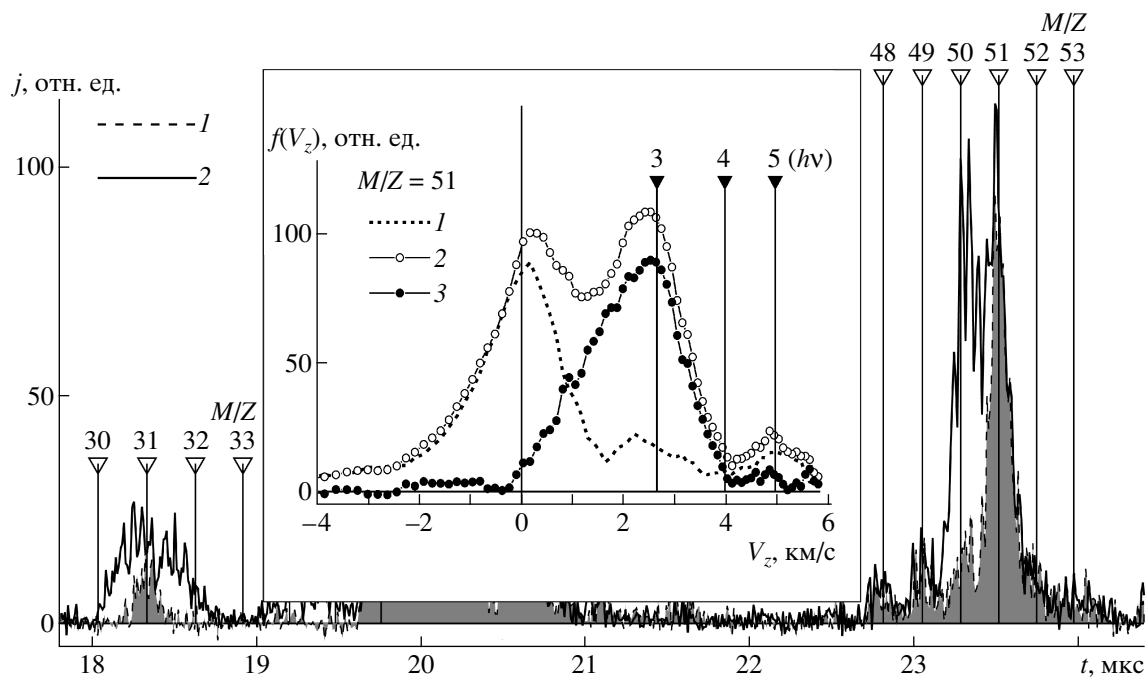


Рис. 9. Времяпролетный масс-спектр при МФИ свободных молекул CF_2HCl ($\lambda_{UV} = 217$ нм, $\Phi_{UV} = 16$ Дж/см²): кривая 1 («с заливкой») — сигнал в бесполевых условиях; 2 — фотоионизация в присутствии выталкивающего поля. На вставке — плотности скоростного распределения в проекции на ось z , полученные из профилей времяпролетных пиков для ионов с $M/Z = 51$ (кривые 1 и 2 соответственно в бесполевых условиях и в присутствии поля; 3 — разность между кривыми 2 и 1). Цифрами 3, 4, 5 ($h\nu$) отмечены максимально возможные скорости ионов с $M/Z = 51$ для распада молекул с уровней энергии, кратных соответствующему числу поглощенных квантов

крыльев в области времяпролетного масс-спектра ионов с $M/Z = 31$. В области масс-спектра ионов с $M/Z = 51$ также наблюдается уширение пика, но за счет появления асимметричного крыла, соответствующего опережению времени прихода относительно основного пика ионов с $M/Z = 51$, при этом величина «симметричной» части пика остается практически такой же, как и в бесполовом случае. Это указывает на то, что прирост сигнала осуществляется в основном за счет добавочных ионов с более высокими начальными скоростями вдоль оси масс-спектрометра. Подобное поведение ионных времяпролетных сигналов в той либо иной степени проявляется во всем используемом спектральном диапазоне ионизирующего лазерного излучения, включая $\lambda_{UV} = 234.086$ нм, где значителен сигнал S_{35} (Cl^+) вследствие $[2 + 1]$ РМФИ атомов хлора. В этом случае наличие электрического поля на момент фотоионизации также сопровождается уширением ионного пика Cl^+ и ведет к увеличению сигнала S_{35} в 2.5 раза.

Наибольший прирост сигналов S_{51} и S_{31} на-

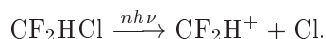
блюдается в коротковолновой спектральной области ($\lambda_{UV} = 217$ нм), где наличие поля приводит к росту сигналов в 3.5 раза для обоих массовых чисел, при этом их отношение остается практически неизменным ($S_{31}/S_{51} \approx 0.25$).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные выше результаты позволяют сделать однозначный вывод, что продукты, наблюдаемые при облучении молекул и кластеров CF_2HCl интенсивным УФ-излучением, появляются в результате многофотонного возбуждения и последующих фрагментации и ионизации исходных частиц. Вместе с тем конкретные механизмы этих процессов весьма сложны. Основные полученные результаты и их возможная интерпретация обсуждаются ниже.

УФ МФИ молекул CF_2HCl . Потенциал ионизации молекулы CF_2HCl составляет $I_e = 12.28$ эВ [16]. Следующая по энергии реакция — это образование иона CF_2H^+ ($M/Z = 51$) вместе с атомом хлора, $E_a = 12.59$ эВ. Энергия появления

иона CF^+ ($M/Z = 31$) составляет $E_a \approx 17$ эВ. Для образования этих ионов при фотоионизации молекул лазерным излучением ($\lambda_{UV} \approx 234$ нм, энергия фотона $h\nu \approx 5.3$ эВ) необходимо соответственно поглощение как минимум трех и четырех квантов. Обнаружение наряду с ионом CF_2H^+ атомарного хлора, согласованный характер зависимости выхода этих частиц от интенсивности излучения, величина энергетического порога реакции — все это позволяет вполне обоснованно предполагать, что эти частицы появляются одновременно в результате первичного процесса



Техника РМФИ-детектирования атомов хлора позволила получить дополнительную информацию о характере этой реакции и о кинетической энергии продуктов. На рис. 6б (кривые 5 и 7) приведены модельные зависимости проекций скоростного распределения ионов хлора на взаимно перпендикулярные оси (ионизирующего излучения и масс-спектрометра), $f_x(V_x)$ и $f_z(V_z)$, которые наилучшим образом согласуются с экспериментально измеренными доплеровски уширенным спектральным контуром в области двухфотонного резонанса, $S_{35}(\Delta\nu)$ (рис. 6а, кривые 1 и 2) и профилем ионного пика для $M/Z = 35$ (рис. 7, кривые 1 и 2). Несмотря на возможную (в тонкостях) неоднозначность вида модельных зависимостей, очевидно существенное различие их ширин, что указывает на ярко выраженную угловую анизотропию скоростного распределения и на наличие больших скоростей разлетающихся продуктов. Так, если для продольной составляющей максимальная скорость ионов хлора составляет $V_{max,z} \approx 1$ км/с, то для поперечной составляющей эта величина равна $V_{max,x} \approx 7$ км/с. Это указывает на преимущественно перпендикулярный характер распада (перпендикулярно E_{UV}) и значительную энергию, переходящую в поступательные степени свободы образующихся продуктов. Если минимальная энергия процесса $CF_2HCl \rightarrow CF_2H^+ + Cl$ равна $E_a = 12.59$ эВ, то, пренебрегая уходом энергии в колебательные и вращательные степени свободы, можно оценить максимально возможные скорости разлета продуктов, образующихся при распаде из энергетических состояний с уровнем возбуждения, кратным числу поглощенных квантов ($E_{ex} = nh\nu$):

$$nh\nu - E_a \approx \frac{m_1 V_1^2}{2} + \frac{m_2 V_2^2}{2}.$$

Соответствующие значения для максимально возможных скоростей атомов хлора при различных

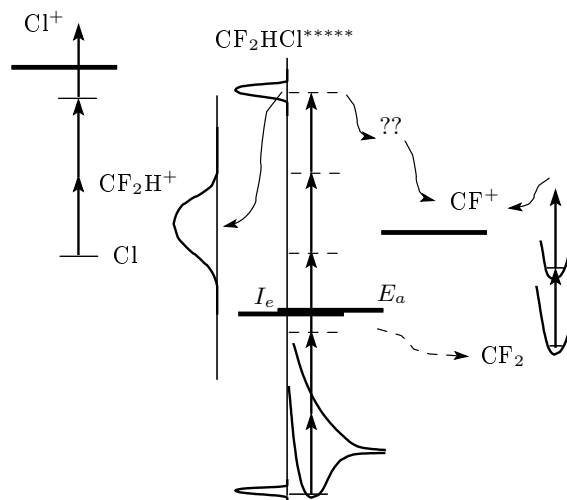


Рис. 10. Возможная схема каналов образования основных ионных продуктов ($M/Z = 51, 35, 31$) при МФИ фреона-22. Свободные молекулы, бесполовые условия. Потенциал ионизации CF_2HCl $I_e = 12.28$ эВ, энергия появления $E_a = 12.59$ эВ для иона CF_2H^+ ($M/Z = 51$), $E_a \approx 17$ эВ для иона CF^+ ($M/Z = 31$)

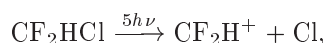
уровнях возбуждения приведены на рис. 6б. Как видно, в нашем случае этот уровень соответствует пяти квантам ($h\nu \approx 5.3$ эВ), т. е. $E_{ex} = 26.486$ эВ (избыток энергии $\Delta E = 13.896$ эВ). Это хорошо согласуется с измеренной зависимостью S_{51} выхода ионов CF_2H^+ от плотности энергии в режиме малого сигнала, $S_{51}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^5$ (рис. 8).

Таким образом, полученные результаты дают основание полагать, что в бесполовых условиях в спектральной области 227–235 нм первичным является пятифотонный процесс (рис. 10), в результате которого возбуждается электронное состояние гораздо выше потенциала ионизации. Распад этого состояния ведет к образованию ионов CF_2H^+ и атомов хлора. Там же, на рис. 10, приведена схема РМФИ атомов хлора. Штрихами на схеме пятифотонного процесса показаны возможные промежуточные резонансы, насыщение которых при больших плотностях энергии, по-видимому, меняет показатель степени зависимости для $S_{51} \propto \Phi_{UV}$ от 5 до 3 на рис. 8. Кроме того, эти резонансы скорее всего определяют также вид спектральной зависимости выхода ионов CF_2H^+ (рис. 5а).

Однозначно говорить о путях образования других ионных фрагментов затруднительно. Наряду со схожим процессом фотоионизации с последующей фрагментацией возможны и каналы с фотоиониза-

цией нейтральных радикалов. Так, для радикала CF_2 (если такой образуется в рассматриваемых процессах) в данной области спектра продуктом УФ МФИ с большим выходом является ион CF_2^+ [8]. Особенности УФ МФИ в присутствии электрического поля будут рассмотрены ниже.

Распределение кинетической энергии. Рассматривая более простой случай беспольных условий и полагая, что основной вклад в сигнал S_{35} дает фотопроцесс



можно получить данные о функции распределения кинетической энергии в этих продуктах. Из имеющихся экспериментальных зависимостей доплеровски уширенного контура и профилей масс-спектрометрических пиков провести однозначную процедуру восстановления вида функции распределения $P(\mathbf{V}) = P(V_x, V_y, V_z)$ нет возможности. Тем не менее можно подобрать модельную функцию возможного распределения с минимумом подгоночных параметров, использование которой при моделировании процедуры измерений приводит к хорошему согласию модельных и измеряемых зависимостей. При моделировании результатов, представленных на рис. 6, в качестве подгоночной использовалась функция

$$f(V_x, V_y; V_0, \Delta V) = b \exp \left[-\frac{(\sqrt{V_x^2 + V_y^2} - V_0)^2}{(\Delta V)^2} \right],$$

где b — нормировочный множитель, V_0 и ΔV — подгоночные параметры. Вид этой функции приведен на рис. 6в. Она является модельным представлением проекции скоростного распределения $P(\mathbf{V})$ на плоскость падения ионизирующего излучения (перпендикулярно оси z), $f_{xy} = \int P(V_x, V_y, V_z) dV_z$. В силу симметрии используемой геометрии и угловой узости (относительно этой плоскости) для описания скоростного распределения по координате реакции (в системе координат молекулы) функцию $f(V_x, V_y; V_0, \Delta V)$ можно представить в виде

$$f_a(V; V_0, \Delta V) = b_a \exp \left[-\frac{(V - V_0)^2}{(\Delta V)^2} \right],$$

см. кривую 6 на рис. 6б (здесь V — скорость атомов хлора вдоль координаты распада).

Плотность скоростного распределения вдоль оси ионизирующего излучения, использованная при моделировании доплеровского контура и представлен-

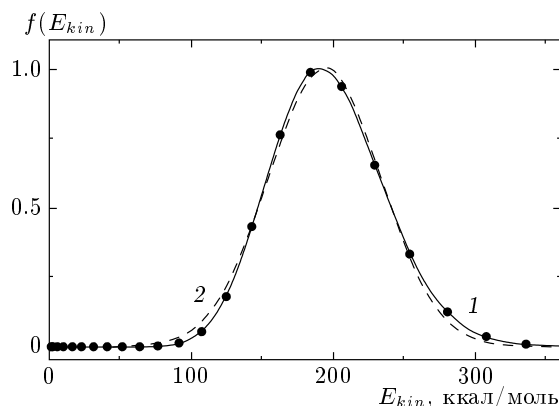


Рис. 11. Распределение кинетической энергии в продуктах распада $\text{CF}_2\text{H}^+ + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ (свободные молекулы, беспольные условия): 1 — распределение, полученное на основе скоростного распределения атомов хлора (кривая 6, рис. 6б); 2 (штрихи) — приближение гауссовой функцией

ная кривой 5 на рис. 6б, была получена интегрированием по V_y :

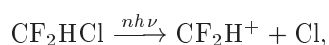
$$f_x(V_x; V_0, \Delta V) = \int f(V_x, V_y; V_0, \Delta V) dV_y.$$

Наилучшая подгонка, представленная кривой 2 на рис. 6а, получена при параметрах $V_0 = 5.2$ км/с и $\Delta V = 0.8$ км/с. Используя эти значения параметров, можно получить распределение кинетической энергии в продуктах распада $\text{CF}_2\text{H}^+ + \text{Cl}$. В системе центра масс распределение может быть приближено гауссовой функцией с параметрами $E_0 = 193.8$ ккал/моль и полной шириной на полувысоте $\Delta_{1/2} = 92.2$ ккал/моль. Вид этого распределения представлен на рис. 11. Характерной особенностью этого распределения является то, что его ширина существенно меньше значения в максимуме. Следует отметить, что подобный вид распределения был получен недавно в работе [17] при исследовании разрыва связи C—Cl в результате фотодиссоциации молекулы $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. При перпендикулярном характере распада и меньшем значении кинетической энергии продуктов параметры распределения в гауссовом приближении ($E_0 = 30$ ккал/моль, $\Delta_{1/2} \approx 14.9$ ккал/моль) имели такое же соотношение, как и в данной работе.

Аналогичный нашему (кривая 4, рис. 6а) вид доплеровского контура с характерными крыльями в случае больших скоростей и при перпендикулярном характере распада наблюдался в работе [18].

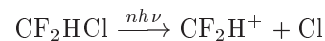
Влияние выталкивающего электрического поля. Как уже указывалось ранее, наличие элек-

трического поля на момент фотоионизации может значительно сказываться на результатах измерений. При этом возможны существенные изменения и в профилях времяпролетных сигналов. Возможной интерпретацией этих фактов является представление сигнала в виде суммы двух составляющих. Первая составляющая дает узкий и симметричный профиль пика, характерный, в частности, для бесполевого случая (перпендикулярный тип распада с $E_{ex} \approx 5h\nu$). Вторая составляющая добавляет в сигнал широкие дополнительные и почти симметричные крылья для $M/Z = 31$ и асимметричное крыло для $M/Z = 51$. Мы полагаем, что возникновение этих крыльев связано с появлением при включенном поле дополнительных каналов образования фотоионов с качественно отличными от бесполевого случая характеристиками. На вставке к рис. 9 приведены плотности скоростных распределений в проекции на ось z , полученные на основе профилей времяпролетных пиков для ионов с $M/Z = 51$. Кривая 1 получена для бесполовых условий, а кривая 2 — в присутствии выталкивающего электрического поля. Кривая 3 отражает скоростное распределение ионов, формирующих добавочную составляющую сигнала при включении поля. Вид этого распределения соответствует ионам с преимущественным направлением скоростей вдоль оси z , что характерно для образования продуктов при параллельном \mathbf{E}_{UV} типе фотофрагментации. Заметим, что столь сильно выраженная при этом асимметрия скоростного распределения при фотоионизации в условиях слабого электрического поля ранее, насколько нам известно, не наблюдалась. Изучение механизмов, приводящих к такому поведению, представляет самостоятельный интерес, однако выходит за рамки данной работы. В предположении, что основным источником сигнала S_{51} в присутствии поля по-прежнему является фотопроцесс



можно получить значения максимально возможных скоростей ионов ($M/Z = 51$) для распада молекул с уровней энергии, кратных числу поглощенных квантов. Значения этих скоростей отмечены соответствующими цифрами 3, 4, 5 ($h\nu$) на вставке к рис. 9. Как видно, полученное в эксперименте при включенном поле максимальное значение скорости 3.98 км/с соответствует распаду молекул из состояний, имеющих энергию $E_{ex} \approx 4h\nu$. Измерения показали, что при перестройке ионизирующего УФ-излучения в длинноволновую область, несмотря на некоторые изменения профиля добавочных сиг-

налов, значения максимально возможных скоростей для ионов с $M/Z = 51$ по-прежнему соответствуют распаду с энергетического уровня $E_{ex} \approx 4h\nu$. Таким образом, по-видимому, в обоих случаях (при наличии электрического поля и без него) образование ионов CF_2H^+ происходит по обсуждавшемуся выше каналу



из состояний, расположенных существенно выше потенциала ионизации молекулы. Вместе с тем отметим, что уровень начального возбуждения при включенном поле понижается до $E_{ex} \approx 4h\nu$ по сравнению с $E_{ex} \approx 5h\nu$ в бесполовом случае.

Для ионных сигналов S_{31} , в зависимостях которых от параметров лазерного излучения, так же как для S_{51} , проявляется многофотонность процесса и резонансная природа этого фотопроцесса, наряду с рассмотренными выше возможны и другие каналы образования ионов. Косвенным подтверждением этого являются значительные различия в поведении спектрально-интенсивностных характеристик выхода ионных сигналов $S_{31}(\Phi_{UV}, \lambda_{UV})$ и $S_{51}(\Phi_{UV}, \lambda_{UV})$, которые наиболее сильно проявляются при МФИ в присутствии электрического поля при узкой спектральной ширине лазерного излучения (см. результаты, представленные на рис. 4 и 5). В частности, в этих условиях наблюдаемое изменение отношения сигналов S_{31}/S_{51} в зависимости от плотности энергии излучения, по-видимому, связано с тем, что основной вклад в изменение сигнала S_{31} (рост в три раза) обеспечивается в основном за счет «дополнительных» (к бесполовому случаю) каналов со своими характеристиками. Одним из возможных дополнительных источников ионов в случае сигнала S_{31} может являться фотоионизация нейтральных радикалов, получающихся в результате фрагментации молекулы, в частности радикалов CF_2 , фотоионизация которых (в этой области УФ-спектра) с большой эффективностью приводит к образованию ионов CF^+ [8].

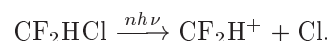
Что касается механизма столь заметного влияния относительно слабого (примерно 71 В/см) электрического поля на процесс УФ МФИ CF_2HCl , то, как уже отмечалось выше, этот вопрос выходит за рамки данной работы. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наличие поля, скорее всего, открывает дополнительные пути возбуждения молекул. Это может быть возбуждение через ранее запрещенные состояния, возможна также деформация потенциальных поверхностей, что проявляется в возникновении дополнительной (к поляризации светового поля) пространственной анизотропии, свя-

занной с направлением постоянного электрического поля. Последняя, в конечном счете, ведет к пространственной анизотропии вероятностей распада и, как следствие, к анизотропии скоростного распределения разлетающихся продуктов. Возможны и другие причины, однако полученных данных недостаточно для их детализации.

Влияние промежуточных резонансов. При МФИ эффективность выхода ионов обычно значительно возрастает при наличии одно- и/или многофотонных (обычно двух- и трехфотонных) резонансов с промежуточными электронными состояниями возбуждаемой молекулы. Хотя в нашем случае используемая спектральная область УФ-излучения соответствует дальнему крылу линейного поглощения с сечением $\sigma \leq 10^{-23}$ см² ($\lambda_{UV} \approx 217$ нм), которое быстро убывает с увеличением длины волны (см. рис. 5а), при многофотонном возбуждении близость однофотонного перехода ($n \rightarrow \sigma^*$ для связи С–Сl) в распадное состояние может значительно увеличить сечение многофотонного процесса, по крайней мере для малой доли молекул. В эксперименте это проявляется в наличии относительно небольшой составляющей сигнала, вклад которой убывает при увеличении длины волны. Для этой составляющей зависимость выхода ионов от плотности энергии имеет тенденцию к насыщению (при используемой геометрии она начинает следовать логарифмическому закону, $S \propto \ln \Phi_{UV}$) уже при значениях плотности энергии ионизирующего излучения 5 Дж/см² как в бесполевых условиях, так и при наличии выталкивающего поля. Эта составляющая наиболее существенна при малых плотностях энергии УФ-излучения и в коротковолновой части спектра 214–220 нм, где еще мал вклад в сигнал от процессов с участием резонансов более высокого порядка. Несмотря на видимую (см. кривые 1 и 2 рис. 4а) пологость зависимостей $S(\Phi_{UV})$, связанную скорее всего с насыщением (см. рис. 4а, кривая 3), процесс ионизации имеет многофотонный характер, а продукты ионизации обладают значительной кинетической энергией. Это, в частности, следует из совокупности ранее обсуждавшихся результатов по выходу ионов с $M/Z = 51$ при МФИ для $\lambda_{UV} = 217$ нм. С увеличением длины волны и отстройки от однофотонного резонанса резкое увеличение ионных сигналов, в том числе S_{51} в области 227–232 нм, связано, по всей видимости, с влиянием двухфотонных резонансов с высоколежащими ридберговскими состояниями молекулы ниже границы ее ионизации. Вполне естественно предположить, что с этими резонансами связана наблюдаемая (см. рис. 5) структура спектров МФИ, и с ними

же связано влияние ширины лазерного излучения на параметры МФИ.

УФ МФИ кластеров. Основное различие УФ МФИ свободных молекул CF₂HCl и кластеров (CF₂HCl)_N заключается в отсутствии в составе продуктов иона CF₂H⁺ при МФИ кластеров. Отметим, что средний размер кластеров N в условиях данных экспериментов соответствовал, как это следует из нашей работы [10], кластерам малых размеров ($10 < N < 100$). Из приведенных в настоящей работе результатов следует, что наиболее вероятным каналом образования иона CF₂H⁺ при МФИ свободных молекул является реакция



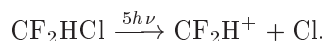
Эксперименты также показали, что этот процесс весьма чувствителен к условиям возбуждения, в частности к наличию постоянного электрического поля и к ширине линии лазерного излучения. Поэтому возможными причинами различия фотопроцессов в случае УФ-возбуждения свободных молекул и молекул, связанных в составе кластеров, могут быть изменения спектральных характеристик электронных переходов из-за взаимодействия молекул CF₂HCl внутри кластера, что характерно для малых кластеров [19]. Такое взаимодействие может подавить основной канал и улучшить условия для конкурирующих процессов. Кроме того, открываются возможности для протекания быстрых реакций с участием образующихся внутри кластера фрагментов, что также может влиять на состав и каналы образования конечных продуктов. По всей видимости, в условиях кластерного пучка совокупность этих причин приводит к «выключению» отмеченного выше основного механизма образования ионов CF₂H⁺. На это также указывает значительное уменьшение выхода атомарного хлора по сравнению с МФИ свободных молекул. В случае кластеров эффективность образования ионов CF⁺ с $M/Z = 31$ остается соизмеримой со случаем свободных молекул, но при этом существуют некоторые различия в зависимостях выхода ионов как от спектральных параметров лазерного излучения (более узкий спектр с выраженным максимумом при $\lambda_{UV} = 232.5$ нм, см. рис. 5б), так и от плотности энергии ионизирующего излучения. В случае кластерного пучка зависимость более крутая: $S_{31} \propto \Phi_{UV}^{4.4}$, в отличие от случая свободных молекул, для которых $S_{31} \propto \Phi_{UV}^{2.7}$ при тех же условиях ионизации ($\Phi_{UV} = 19\text{--}33$ Дж/см², $\lambda_{UV} = 231.5$ нм), что также указывает на возможное различие каналов образования CF⁺ в разных условиях.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Исследован процесс УФ МФИ свободных молекул CF_2HCl и кластеров $(\text{CF}_2\text{HCl})_N$ в спектральном диапазоне 217–236 нм. Обнаружены различия в продуктах ионизации в этих двух случаях. В случае молекул основными продуктами являются ионы CF_2H^+ , CF^+ и атомы хлора. В то же время для МФИ молекул в составе кластеров малого размера ($10 < N < 100$) характерно практически полное отсутствие ионов CF_2H^+ .

Экспериментально установлены основные закономерности и особенности поведения зависимостей выхода ионов разного сорта от спектра и интенсивности лазерного излучения. Из анализа экспериментальных данных следует, что УФ МФИ исследуемых частиц является сложным многоступенчатым процессом с наличием в общем случае нескольких параллельных каналов образования конечных ионных продуктов. При этом соотношение между этими каналами зависит от спектральных характеристик ионизирующего лазерного излучения (длины волны и спектральной ширины), а также наличия или отсутствия электрического поля на момент МФИ.

В случае свободных молекул в бесполевых условиях ионы CF_2H^+ образуются преимущественно при распаде молекул из высоковозбужденных состояний с энергией, кратной пяти квантам излучения:



Распад при этом носит ярко выраженный перпендикулярный характер относительно вектора \mathbf{E}_{UV} оптической волны с распределением скорости, симметричным относительно плоскости падения лазерного излучения. Из распределений скорости продуктов определен вид распределения кинетической энергии частиц. В гауссовом приближении его ширина примерно в два раза меньше значения E_0 в максимуме ($E_0 = 193.8$ ккал/моль).

Наличие электрического поля (около 71 В/см) увеличивает выход ионов (в 1.5–3 раза) за счет появления дополнительных каналов образования ионов. Распад, ведущий к дополнительному появлению ионов CF_2H^+ , происходит из состояний с уровнем энергии примерно $4h\nu$ и носит параллельный характер (относительно \mathbf{E}_{UV}), при этом скоростное распределение асимметрично относительно плоскости падения лазерного излучения. Величина дополнительного вклада в сигнал S_{51} зависит от спектральной ширины лазерного излучения, ее сужение ($\Delta_{1/2\nu_{UV}} < 0.7 \text{ см}^{-1}$) ведет к уменьшению этого вклада.

Для ионов CF^+ (в случае свободных молекул и бесполевых условий) «квантовость» процесса ($5h\nu$) и перпендикулярный характер распада схожи с поведением для CF_2H^+ . При МФИ в присутствии электрического поля имеет место добавочный вклад в S_{31} , который происходит преимущественно за счет параллельного типа распада. Распределение скоростей ионов этого добавочного сигнала относительно плоскости падения лазерного излучения близко к симметричному. Добавочный вклад в S_{31} (в отличие от S_{51}) мало зависит от спектральной ширины лазерного излучения, значительно увеличиваясь при переходе в длинноволновую часть используемого спектра. Наиболее значительно различия этих вкладов проявляются в поведении характеристик выхода ионных сигналов $S_{31}(\Phi_{UV}, \lambda_{UV})$ и $S_{51}(\Phi_{UV}, \lambda_{UV})$ при МФИ в присутствии электрического поля и при узкой спектральной ширине лазерного излучения. В этих условиях поведение сигнала S_{31} в значительной степени определяется вкладом добавочных по отношению к бесполевым условиям каналов образования ионов CF^+ , которые могут быть продуктами фотоионизации нейтральных радикалов.

В случае кластерного пучка отсутствие ионного сигнала S_{51} предположительно связано с подавлением основного канала образования иона CF_2H^+ из-за взаимодействия молекул внутри кластера.

Авторы выражают благодарность В. С. Летохову за поддержку работы и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-17080).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Летохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Наука, Москва (1987).
2. M. N. R. Ashfold, S. G. Clement, J. D. Howe, and C. M. Western, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1153 (1993).
3. K. V. D. Ledingham and R. P. Singhal, *Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.* **163**, 149 (1997).
4. H. Sato, *Chem. Rev.* **101**, 2687 (2001).
5. A. R. Ravishankara, G. Hancock, M. Kawasaki, and Y. Matsumi, *Science* **280**, 60 (1998).
6. L. Li, G. Dorfman, A. Melchior et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 1869 (2002).
7. С. С. Алимшиев, А. М. Величко, С. М. Никифоров и др., *Письма в ЖТФ* **14**, 1786 (1988).

8. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **271**, 357 (2001).
9. В. Н. Лохман, Е. А. Рябов, Д. Д. Огурок, *Письма в ЖТФ* **30**, 88 (2004).
10. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖТФ* **75**, 29 (2005).
11. A. V. Dem'yanenko, V. N. Lokhman, D. D. Ogurok et al., *Chem. Phys. Lett.* **320**, 594 (2000).
12. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, E. A. Ryabov, and V. S. Letokhov, *Z. Phys. Chem.* **215**, 1469 (2001).
13. P. C. Simon, D. Gillotay, N. Vanlaethem-Meuree, and J. Wisenberg, *J. Atmos. Chem.* **7**, 107 (1988).
14. A. Melchior, P. Knupfer, I. Bar et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 13375 (1996).
15. X. Chen, R. Marom, S. Rosenwaks et al., *J. Phys. Chem.* **114**, 9033 (2001).
16. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005.
17. Y. Liu and L. J. Butler, *J. Chem. Phys.* **121**, 11016 (2004).
18. A. E. Pomerantz and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **370**, (2003).
19. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams*, Vol. 2, Springer-Verlag, New York (2000).