

МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ КЛАСТЕРОВ CF_3I ЛАЗЕРНЫМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов***

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

Поступила в редакцию 23 марта 2010 г.

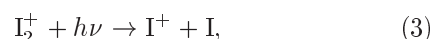
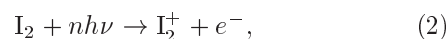
Представлены результаты исследования процесса многофотонной ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ лазерным УФ-излучением. Измерены зависимости выхода продуктов многофотонной ионизации — ионов I_2^+ и I^+ от интенсивности УФ-излучения для длин волн 308 и 232.5 нм. Определена степень фотонности процесса многофотонной ионизации, которая оказалась различной для разных длин волн излучения. Выполнены детальные измерения скоростных распределений образующихся продуктов в зависимости от длины волны излучения и его поляризации. Определены параметры анизотропии распределения скоростей образующихся ионов, их кинетическая энергия. На основе анализа полученных данных предложен механизм многофотонной УФ-ионизации исследованных кластеров. Сделан вывод, что он различен для использованных длин волн.

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени опубликовано достаточно много работ по спектроскопии и фотохимии кластеров алкилгалидов. В большинстве этих работ исследовались кластеры $(\text{CH}_3\text{I})_n$. В значительной мере интерес к этим объектам был вызван обнаружением весьма необычного первичного продукта их фотофрагментации — молекулярного йода при резонансе возбуждающего УФ-излучения с распадным валентным состоянием А соответствующих молекул. Впервые этот продукт в виде молекулярного иона I_2^+ наблюдался в работе [1] при УФ многофотонной ионизации (МФИ) димеров $(\text{CH}_3\text{I})_2$ излучением лазеров XeCl (308 нм) или ArF (248 нм). При этом наряду с I_2^+ наблюдался также и атомарный ион I^+ . Был сделан вывод, что I_2^+ является предшественником I^+ . Впоследствии в работе [2] сообщалось о наблюдении нейтрального продукта I_2 в результате однофотонной фотофрагментации димеров $(\text{CH}_3\text{I})_2$ излучением на длине волны 248 нм. В работе [3] образование молекулярного йода наблюдалось также при УФ-возбуждении димеров и малых кластеров $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, *i*- и *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ и HI . В то же время при облуче-

нии кластеров молекул CF_3I образования I_2 авторам работы [3] обнаружить не удалось.

Обнаружение молекулярных продуктов I_2 и I_2^+ при УФ-возбуждении кластеров алкилйодидов типа $(\text{RI})_n$ свидетельствует о наличии в кластерах новых, по сравнению с мономерами, внутрикластерных каналов фотоидуцированных реакций. В частности, образование I_2 при разрыве связи R-I , начиная с работы [3], принято связывать с близостью атомов йода в кластерах в случае расположения соседних молекул «голова к голове» (head-to-head structure). Более подробный обзор выполненных исследований и полученных результатов можно найти в работе [4]. Если говорить о механизме образования ионов I_2^+ и I^+ , то имеющиеся результаты позволяют сделать вывод о двух основных каналах формирования этих продуктов [4]. В случае димеров $(\text{CH}_3\text{I})_2$ первый из возможных каналов описывается реакциями (1)–(3):



где на первом этапе происходит диссоциация исходных димеров с образованием молекул I_2 (1). Далее эти молекулы ионизируются с образованием иона I_2^+ (2), при последующей диссоциации (3) которого об-

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

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

разуется ион I^+ . Альтернативным каналом образования молекулярного иона I_2^+ являются реакции



а ион I^+ образуется затем по реакции (3). В этом случае процесс начинается с ионизации димеров (4), а молекулярный ион I_2^+ образуется в результате диссоциации кластерного иона (5). Поскольку молекула I_2 реально наблюдалась в экспериментах по фотофрагментации димеров $(CH_3I)_2$, канал образования ионов I_2^+ и I^+ в соответствии с реакциями (1)–(3) выглядел вполне убедительно. Однако детальные исследования, выполненные в работе [4], позволили авторам сделать вывод, что наиболее вероятным каналом образования I_2^+ являются реакции (4), (5), по крайней мере для случая димеров и длин волн излучения в области 248 нм.

Свойства и фотохимия кластеров $(CF_3I)_n$, так же как и процесс их образования, изучены гораздо меньше. Как уже отмечалось выше, попытки обнаружить молекулы I_2 при фотодиссоциации кластеров $(CF_3I)_n$ излучением на длинах волн 248 и 193 нм в работе [3] успехом не увенчались. В то же время при УФ МФИ молекул CF_3I в области 350–320 нм в работе [5] было обнаружено появление иона I_2^+ в условиях, когда при сверхзвуковом истечении молекул CF_3I возможно образование кластеров. Авторы работы [5] сделали вывод, что основной вклад в образование иона I_2^+ дают димеры $(CF_3I)_2$.

Достаточно подробные исследования процесса образования кластеров $(CF_3I)_n$ при сверхзвуковом истечении молекул, а также взаимодействия этих кластеров с лазерным УФ- и ИК-излучением были выполнены в работах [6, 7]. В частности, в работе [6] было показано, что при УФ МФИ кластера $(CF_3I)_n$ излучением ХеСл-лазера (308 нм) единственными ионными продуктами являются I_2^+ и I^+ . При использовании более коротковолнового излучения (230 нм) в масс-спектре помимо пиков ионов I_2^+ и I^+ появляются пики ионов CF^+ и CF_3^+ [7]. Анализ полученных результатов, в том числе отсутствие ионного сигнала в экспериментах с пучком молекул I_2 , позволил сделать вывод [6], что более вероятным механизмом образования молекулярного иона I_2^+ являются реакции, аналогичные (4), (5). Однако для более определенных выводов о механизме образования I_2^+ необходимы дополнительные экспериментальные данные. В данной работе выполнены дальнейшие исследования процесса УФ МФИ кластеров $(CF_3I)_n$. Под термином УФ МФИ для краткости в дальнейшем мы будем подразумевать всю

совокупность фотохимических процессов, включая фотофрагментацию кластеров, ведущую к образованию конечных ионных продуктов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения осуществлялись на установке, аналогичной описанной в работах [6, 7]. Здесь мы ограничимся лишь кратким описанием условий измерений. Кластеры $(CF_3I)_n$ генерировались путем газодинамического охлаждения смеси $CF_3I : Ar = 1 : 5$ при сверхзвуковом истечении газа через импульсное сопло (General Valve, $d = 0.8$ мм, длительность токового импульса приблизительно 300 мкс). Величина давления P_0 над соплом могла меняться в пределах 0–500 кПа. На расстоянии 55 мм от сопла располагался скиммер («Beam Dynamics» Model 1, диаметр 0.49 мм), с помощью которого вырезался молекулярный/кластерный пучок.

Сформированный таким способом пучок частиц попадал в камеру времяпролетного масс-спектрометра (time-of-flight mass-spectrometer, TOF MS). На расстоянии 157 мм от входного отверстия скиммера кластерный пучок пересекался с взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра и пучка сфокусированного ($f = 15$ см) лазерного излучения, которое использовалось для УФ МФИ кластеров. В данной работе в большинстве экспериментов использовался ХеСл-лазер ($\lambda = 308$ нм, длительность импульса 10 нс); кроме того, в ряде измерений использовалось излучение с $\lambda = 232.5$ нм (вторая гармоника лазера на красителе) и с примерно той же длительностью импульса. Поперечное распределение интенсивности УФ-излучения в фокусе линзы было близким к гауссовому, при этом площадь пятна для ХеСл-лазера (по уровню $1/e$) составляла примерно 0.02 мм², а плотность потока энергии излучения обычно не превышала $\Phi_{UV} = 5$ Дж/см² ($I_{UV} = 0.5 \cdot 10^9$ Вт/см²), хотя при необходимости могла достигать 22 Дж/см². Параллельное перемещение зондирующего УФ-излучения вдоль оси масс-спектрометра позволяло измерять поперечный профиль кластерного пучка. Его диаметр в области ионизации составлял 1.88 мм. Длительность импульса кластерного пучка в области УФ-зондирования составляла от 200 до 500 мкс в зависимости от условий истечения. Ионизация частиц обычно происходила примерно в середине этого импульса. Образующиеся ионы детектировались в TOF MS вторичным электронным умножителем, ионный сигнал с

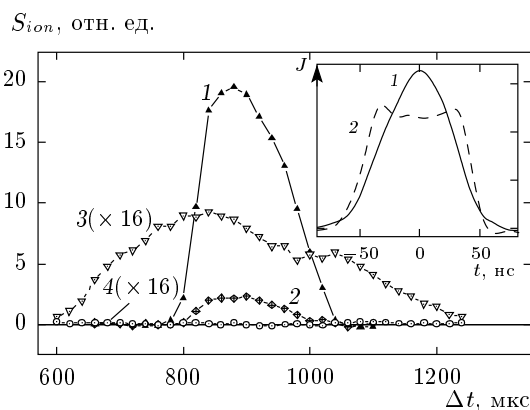


Рис. 1. Времяпролетный спектр молекулярно-кластерного пучка при разных давлениях газа над соплом (зависимость ионного сигнала в области ионизации от времени пролета Δt): 1 и 2 — сигналы ионов I^+ (S_{127}) и I_2^+ (S_{254}) в случае кластерного пучка при давлении над соплом $P_0 = 101.3$ кПа; 3 и 4 — сигналы ионов I^+ , I_2^+ для случая молекулярного пучка при $P_0 = 60$ кПа. Сигналы 3 и 4 увеличены в 16 раз. $\Phi_{UV} = 9.7$ Дж/см². На вставке приведен вид масс-пиков (профили ионного тока J) для I^+ : 1 — кластерный пучок; 2 — молекулярный пучок. Сигналы нормированы по площади

которого, а также значения энергии УФ-импульсов регистрировались на цифровом осциллографе и затем направлялись в компьютер для накопления и последующей обработки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Наличие сигнала I_2^+ при УФ МФИ молекулярно-кластерного пучка является хорошим «маркером» присутствия кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в пучке. Как было показано в работе [6], при УФ МФИ этих кластеров излучением ХеСл-лазера и при плотности энергии Φ_{UV} до 5–7 Дж/см² единственными наблюдаемыми ионными продуктами являются I_2^+ и I^+ . Что касается свободных молекул CF_3I , при их облучении ХеСл-лазером также можно наблюдать атомарный ион I^+ , однако эффективность этого процесса как минимум на два порядка ниже, чем для кластеров [6]. Это обстоятельство позволяет, в частности, выбирать такие условия сверхзвукового истечения (состав смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$, ее давление над соплом P_0), что мономерная компонента полностью отсутствует. Этот вывод иллюстрирует рис. 1, где представлен вид времяпролетного спектра (импульса) молекулярно-кластерного пучка при разных условиях ис-

течения. Видно, что при $P_0 = 60$ кПа сигнал I_2^+ отсутствует, а наблюдаемый сигнал I^+ связан с УФ МФИ мономера. (Механизм образования I^+ при облучении мономеров CF_3I подробно исследован в работе [8], где было показано, что он связан с первичной диссоциацией CF_3I на CF_3 и I и последующей (2 + 1)-резонансной ионизацией атома I благодаря случайному резонансу излучения ХеСл-лазера с одним из промежуточных атомных состояний.) При увеличении давления P_0 форма импульса меняется и появляется сигнал I_2^+ . При $P_0 \geq 100$ кПа вид времяпролетных спектров для сигналов I_2^+ и I^+ полностью совпадает, причем источником последнего является I_2^+ (см. ниже), а молекулярная компонента пропадает.

Исходя из этих измерений, в последующих экспериментах использовалась смесь $\text{CF}_3\text{I} : \text{Ar} = 1 : 5$ и ее давление составляло $P_0 \geq 130$ кПа. Следует отметить, что помимо изменения вида времяпролетного спектра при изменении P_0 имеет место также значительное изменение профиля времяпролетных масс-пиков ионов I^+ для случаев кластерного и молекулярного пучков (см. вставку на рис. 1). Это связано с различием механизмов их образования. Вид масс-пиков в случае свободных молекул CF_3I подробно рассмотрен в работе [8], результаты измерений в случае кластерного пучка приводятся ниже.

Существенную информацию о механизме УФ МФИ дает зависимость выхода ионных продуктов от интенсивности излучения. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости (кривые 1 и 2) сигналов от ионов I^+ и I_2^+ (S_{127} и S_{254}) от плотности потока энергии Φ_{UV} для $\lambda = 308$ нм. (Ионным сигналом в данном случае является интегральное значение тока в области соответствующих масс-пиков.) При аппроксимации этих кривых степенной функцией вида $S_{ion} \propto \Phi_{UV}^m$ видно, что показатель степени для S_{127} меняется и приближается к пяти ($m = 4.8$) при самых малых значениях $\Phi_{UV} = 0.6$ Дж/см², а при больших Φ_{UV} он уменьшается до $m \approx 1.3$ для $\Phi_{UV} = 20$ Дж/см². Из эксперимента следует также, что показатель степени m для I_2^+ во всем использованном диапазоне Φ_{UV} с хорошей точностью всегда на единицу меньше, чем для I^+ и меняется от $m \approx 4$ до $m \approx 0.4$. Следует отметить, что кривые 1, 2 на рис. 2 получены для гауссова профиля лазерного пучка и поэтому являются фактически усреднением по облучаемому объему. Это может приводить к искажению истинной зависимости, особенно при переходе к насыщению.

Для получения истинного вида зависимости $S_{true}(\Phi)$ в случае гауссова профиля лазерного

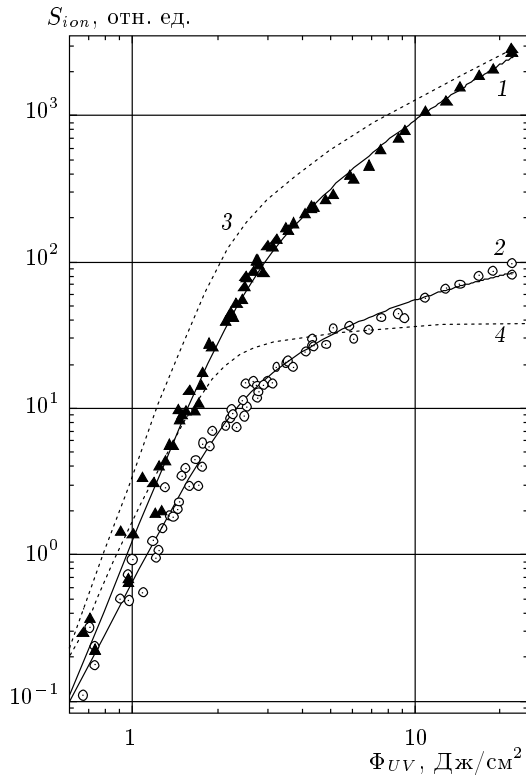


Рис. 2. Зависимости выхода ионов I^+ и I_2^+ от плотности энергии УФ-излучения ($\lambda = 308$ нм): 1 и 2 — экспериментальные зависимости для сигналов ионов I^+ и I_2^+ ; 3 и 4 — зависимости выходов ионов от локальной плотности энергии, полученные из данных 1 и 2 в результате их деконволюции (для наглядности значения для I^+ умножены на 2)

пучка можно воспользоваться процедурой деконволюции:

$$S_{true}(\Phi) = S(\Phi) \frac{d \ln S(\Phi)}{d \ln(\Phi)}.$$

Результаты такой деконволюции приведены на рис. 2 — кривые 3, 4 (в этом случае Φ_{UV} соответствует значению плотности энергии на оси пучка). Значения показателя степени m при малых Φ_{UV} несколько увеличились — до $m \approx 5.8$ для I^+ и $m \approx 4.5$ для I_2^+ , в то время как выход на насыщение стал более очевиден, особенно для I_2^+ (кривая 4).

Что касается УФ МФИ на длине волны $\lambda = 232.5$ нм, то поведение зависимостей $S_{ion}(\Phi_{UV})$ для ионов I^+ и I_2^+ качественно аналогично приведенному на рис. 2. Уменьшилось только начальное значение m — оно приближается к $m \approx 4$ для I^+ и $m \approx 3$ для I_2^+ при $\Phi_{UV} = 0.1-0.2$ Дж/см² и затем достаточно быстро уменьшается, при этом разница $\Delta m \approx 1$ для этих ионов сохраняется вплоть

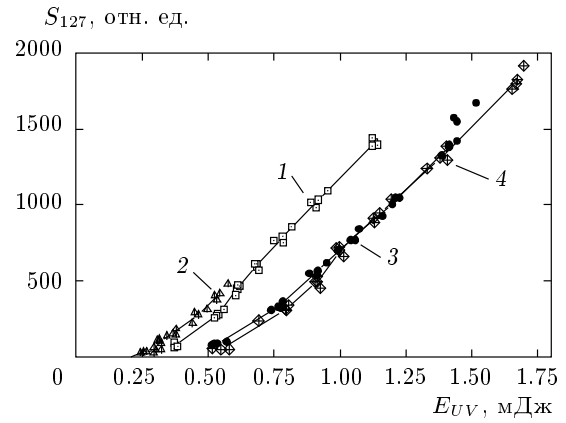


Рис. 3. Зависимости выхода ионов I^+ от энергии E_{UV} в двухимпульсных экспериментах (задержка между первым (D) и задержанным (S) импульсами $\Delta\tau = 16$ нс): 1 — только для D -импульса; 2 — только для S -импульса; 3 — зависимость сигнала от суммарной энергии в режиме двухимпульсного воздействия; 4 — арифметическая сумма сигналов 1 и 2

до $\Phi_{UV} = 1.0-1.1$ Дж/см². Как отмечалось выше, для УФ МФИ на $\lambda = 232.5$ нм помимо ионов I^+ и I_2^+ присутствуют ионы CF^+ и CF_3^+ . Для последнего также наблюдалась степенная зависимость сигнала от Φ_{UV} с показателем степени $m \approx 3$.

Таким образом, приведенные результаты однозначно показывают, что ионы I^+ и I_2^+ образуются в результате многофотонного процесса, причем степень фотонности этого процесса для I^+ всегда на единицу больше, чем для I_2^+ . С учетом достигнутой точности измерения и обработки результатов для минимальных значений Φ_{UV} можно полагать, что на длине волны $\lambda = 308$ нм для образования I^+ необходимо 5–6 фотонов. При увеличении Φ_{UV} наблюдается уменьшение показателя степени m , что явно указывает на наличие насыщения.

Можно указать два возможных фактора, влияющих на поведение зависимости $S_{ion}(\Phi_{UV})$. Уменьшение степени m может быть связано с исчерпыванием исходных кластеров уже на первой ступени возбуждения, либо с насыщением последующих оптических переходов (см. ниже). Для выявления вклада этих факторов были проведены специальные эксперименты по типу «накачка–зондирование» с использованием двух последовательных импульсов УФ-излучения. С этой целью часть выходного излучения ХеСл-лазера отщеплялась от основного пучка и направлялась в оптическую линию задержки длиной 4.8 м, после чего фокусировалась той же

линзой в исследуемый объем кластерного пучка. Задержка между первым (D) и вторым (S) импульсами составляла 16 нс, так что эти импульсы были полностью разнесены во времени. Соотношение энергий импульсов D и S составляло 2 : 1. На рис. 3 приведены результаты измерения выхода ионов I^+ при прохождении импульсов D и S по отдельности (кривые 1 и 2) и результирующий сигнал (кривая 3) при двухимпульсном режиме ($\Delta\tau = 16$ нс) облучения. В последнем случае по оси абсцисс отложена суммарная энергия импульсов. Незначительное различие в величине сигнала S_{127} для импульсов D и S при одинаковой энергии E_{UV} , по-видимому, связано с некоторым различием поперечных размеров каустик этих импульсов вследствие влияния конечной расходимости излучения при различном оптическом пути. На рис. 3 помимо значений S_{127} в случае двухимпульсного режима приведен также результат арифметического суммирования сигналов из кривых 1 и 2 для того же суммарного значения E_{UV} (точки 4). Видно, что имеет место достаточно хорошая аддитивность действия двух импульсов, т. е. с точностью до ошибок измерений «память» о действии первого импульса не сохраняется. Более детально эти результаты будут обсуждаться ниже.

Важную информацию о механизме УФ МФИ изучаемых частиц, каналах их распада дают времяпролетные пики регистрируемых ионов. Форма этих пиков отражает характер скоростного распределения образующихся ионов, что, в частности, дает возможность определить суммарную кинетическую энергию, освобождающуюся при распаде исходных частиц (kinetic energy release, KER). Кроме того, пространственная анизотропия скоростного распределения и ее зависимость от поляризации лазерного излучения дают дополнительную информацию о типе состояний, участвующих в процессе возбуждения, по крайней мере, на его последних ступенях в случае многоступенчатого/многофотонного процесса.

На рис. 4 представлен вид времяпролетных пиков ионов I_2^+ и I^+ , полученных при УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ излучением с $\lambda = 308, 232.5$ нм для различных типов поляризации возбуждающего излучения. Соответствующие пики представлены в виде распределений по проекции скорости V_z на ось z , совпадающую с осью TOF MS. Эти распределения были получены из экспериментально измеренных масс-спектрометрических пиков ионов I_2^+ и I^+ с учетом аппаратной функции TOF MS и регистрирующей аппаратуры. На рис. 4а приведены пики I_2^+ и I^+ для $\lambda = 232.5$ нм и линейной поляризации излучения под углом $\eta = 45^\circ$ к оси z . На рис. 4б пред-

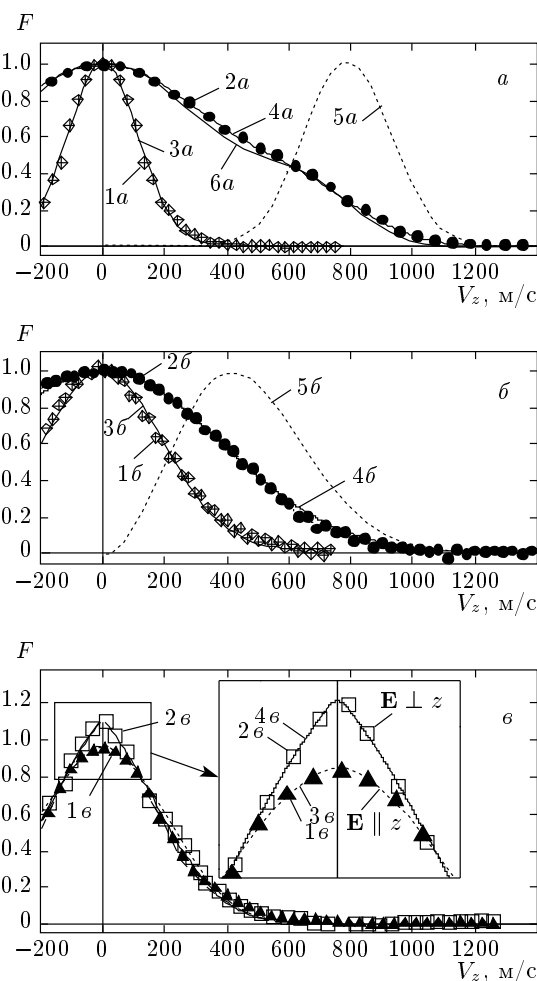


Рис. 4. Скоростные распределения ионов I_2^+ , I^+ , образующихся при возбуждении кластерного пучка лазерным УФ-излучением: а — $\lambda = 232.5$ нм, $\eta = 45^\circ$ (см. текст), значки 1а и 2а — эксперимент для I_2^+ и I^+ , кривая 3а — приближение гауссианом, кривые 4а и 6а — модельный расчет с учетом скорости распределения центра масс I_2^+ (см. текст), кривая 5а — распределение по абсолютным значениям скоростей (9) с параметрами $V_0 = 730$ м/с, $\Delta V = 210$ м/с; б — $\lambda = 308$ нм, неполяризованное излучение, значки 1б, 2б — эксперимент для I_2^+ и I^+ , кривые 3б, 4б — приближение гауссианами, кривая 5б — распределение по абсолютным значениям скоростей; в — $\lambda = 308$ нм, поляризованное излучение, значки 1в и 2в — эксперимент для ионов I^+ соответственно для случаев $\mathbf{E} \parallel z$ и $\mathbf{E} \perp z$, кривые 3в, 4в — модельный расчет (см. текст)

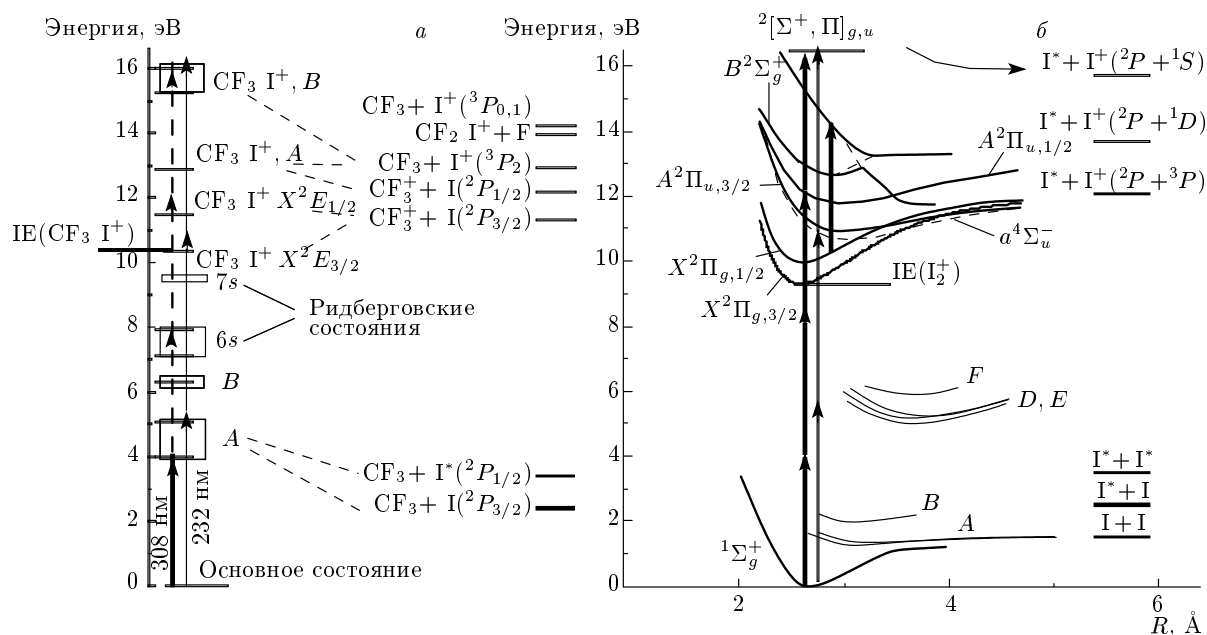


Рис. 5. Схематическая диаграмма уровней энергии молекул CF_3I , I_2 и ионов CF_3I^+ , I_2^+ : *a* — молекула CF_3I и ион CF_3I^+ (на основе работ [12, 13] и ссылок в них), прямоугольники соответствуют полосам поглощения; *б* — молекула I_2 и ион I_2^+ (на основе работ [14–17] и ссылок в них); *A*, *B*, *D*, *E*, *F* — номенклатурные обозначения состояний; IE — потенциал ионизации

ставлены аналогичные пики для неполяризованного излучения с $\lambda = 308$ нм, а на рис. 4*б* приведена форма пика иона I^+ для линейно поляризованного излучения с $\lambda = 308$ нм и двух направлений вектора электрического поля, $\mathbf{E} \parallel z$ и $\mathbf{E} \perp z$. Везде значками отмечены результаты эксперимента, а плавными кривыми — результаты модельных расчетов (см. ниже). Хорошо видно, что форма пиков существенно зависит как от длины волны излучения, так и его поляризационных характеристик.

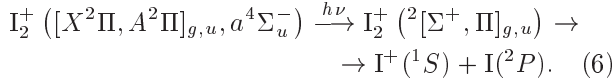
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Как уже отмечалось выше, эксперимент достаточно убедительно показывает, что при УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ ион I_2^+ является предшественником иона I^+ . Поэтому в общих чертах возможный сценарий образования продуктов I_2^+ и I^+ можно представить в виде последовательности фотохимических превращений, протекающих как в самом кластере, где образуется I_2 и/или I_2^+ , так и, возможно, вне его, где происходит фотоионизация и/или распад, приводящий к образованию I^+ .

4.1. Эксперименты с $\lambda = 232.5$ нм

Обсудим вначале результаты измерения время-пролетных пиков для $\lambda = 232.5$ нм. Соответствующие этим пикам распределения проекций скоростей ионов I_2^+ и I^+ на ось TOF MS приведены на рис. 4*а*. Экспериментальный профиль этого распределения для I_2^+ (значки 1*а*) хорошо описывается гауссовой функцией (кривая 3*а*), что свидетельствует об изотропности углового распределения скоростей этих частиц. Ширина распределения, соответствующего кривой 3*а*, составляет $V_{1/e} = 157$ м/с, что соответствует поступательной температуре $T = 377$ К ионов I_2^+ , при этом их кинетическая энергия $E_k = 0.032$ эВ. Как видно из рис. 4*а*, скоростное распределение для I^+ (точки 2*а*) существенно отличается от распределения для I_2^+ . Оно значительно (примерно в четыре раза) шире ($V_{1/e} \approx 660$ м/с), а его форма не гауссова и не может быть в пределах погрешности измерений приближена этой функцией. Тем не менее, если воспользоваться для оценок этой величиной $V_{1/e}$, то получим оценку для значения суммарной кинетической энергии $E_{KER} \approx 0.7$ эВ. Исходя из этого значения E_{KER} , величины УФ-кванта и структуры электронных состояний иона I_2^+ (рис. 5),

можно сделать вывод, что канал распада иона I_2^+ на $\text{I}(^2P) + \text{I}^+(^1D)$ в результате однофотонного возбуждения из нижнего состояния $X^2\Pi_{3/2,g}$, скорее всего, невозможен, так как при этом кинетическая энергия E_{KER} должна составлять около 1 эВ. Более вероятным процессом является диссоциация иона I_2^+ в результате возбуждения частиц из группы состояний $\{[X^2\Pi, A^2\Pi]_{g,u}, a^4\Sigma_u^-\}$ в распадный терм $^2[\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$ с образованием $\text{I}^+(^1S) + \text{I}(^2P)$:



Дальнейшую информацию о процессе фотофрагментации можно получить из анализа углового распределения разлетающихся продуктов диссоциации. Для описания этого распределения в общем случае многофотонного процесса используют выражение [9]

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta) \alpha_2 + \gamma P_4(\cos \theta) \alpha_4 + \dots], \quad (7)$$

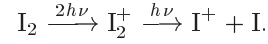
где P_n — полиномы Лежандра соответствующей степени, θ — угол между направлением разлета и осью z TOF MS, $\beta = 2P_2(\cos \chi)$ — параметр анизотропии, χ — угол между дипольным моментом и направлением скорости разлета, $\alpha_n = P_n(\cos \eta)$, η — угол между направлением электрического поля и осью z . Тогда распределение проекций скоростей на ось TOF MS имеет вид

$$F(V_z) = \int_{V_z}^{\infty} dV \frac{F(V)}{2V} P(\theta), \quad (8)$$

где $F(V)$ — скоростное распределение продуктов по абсолютным значениям скорости.

Однако учет только однофотонного перехода (6), когда используются первые два члена в скобках в выражении (7), не дает возможности осуществить подгонку расчетного профиля проекции скоростного распределения к экспериментальному (значки 2a на рис. 4a) с должной точностью. Это, скорее всего, означает, что в действительности имеет место фотопроец более высокого порядка, поэтому предшествующие переходы дают свой вклад в анизотропию разлета конечных продуктов, и для учета этого вклада следует учитывать в (7) полиномы Лежандра более высоких степеней. Если обратиться к спектральным данным (рис. 5), то видно, что для $\lambda = 232.5$ нм имеется двухфотонный резонанс, связывающий основное состояние молекулы I_2 и группу стабильных состояний $\{[X^2\Pi, A^2\Pi]_{g,u}, a^4\Sigma_u^-\}$ иона

I_2^+ . Поглощение еще одного кванта приводит к распаду этого иона. Поэтому для анализа скоростного распределения ионов I^+ был рассмотрен трехфотонный $(2+1)$ -процесс



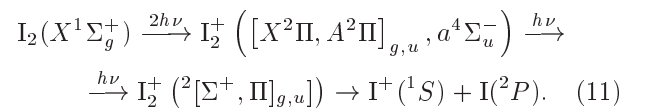
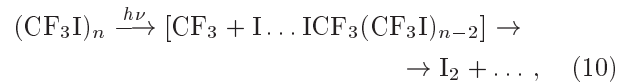
Для описания такого процесса необходимо учитывать в (7) полиномы Лежандра вплоть до четвертой степени. В расчетах использовались значения коэффициентов $\beta = -1.67$ и $\gamma = 0.82$, соответствующие трехфотонному процессу с чисто перпендикулярным типом переходов, которые были взяты из работы [9]. При этом учитывалось, что в эксперименте угол между направлением поляризации и осью TOF MS составлял 45° , для которого $\alpha_2 = 1/4$ и $\alpha_4 = 11/16$.

Результат расчета — это кривая 4a на рис. 4a. Видно очень хорошее согласие результатов модельного расчета и эксперимента. Отметим также, что в этом расчете учитывался вклад в конечное скоростное распределение I^+ , привносимый начальным скоростным распределением молекул I_2 для $T = 377$ К. (Значение T определено из анализа экспериментальных измерений 1a, рис. 4a.) Для сравнения, кривая 6a, приведенная на рис. 4a, получена без учета вклада начальных скоростей молекул I_2 . Сравнение кривых 4a и 6a показывает, что такого рода анализ скоростных распределений весьма чувствителен к деталям и условиям возбуждения исходных молекул. Проведенный анализ позволил уточнить значения кинетических параметров распада иона I_2^+ . Суммарная кинетическая энергия продуктов I и I^+ составляет $E_{KER} = 0.814$ эВ, а наиболее вероятная скорость $V_m = 786$ м/с. Вид распределения этих частиц по абсолютным значениям скорости V приведен на рис. 4a (кривая 5a) и описывается выражением

$$F(V) \propto V^2 \exp\left(-\frac{(V - V_0)^2}{\Delta V^2}\right), \quad (9)$$

где $V_0 = 730$ м/с и $\Delta V = 210$ м/с.

Таким образом, представленные результаты приводят к выводу, что, по-видимому, наиболее вероятной является следующая схема всего процесса УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ излучением с $\lambda = 232.5$ нм:



Процесс стартует с поглощения УФ-кванта одной из молекул CF_3I , входящей в состав кластера. Как видно из рис. 5, излучение с $\lambda = 232.5$ нм попадает в полосу поглощения распадного терма A свободной молекулы CF_3I . (Мы полагаем, что этот резонанс сохраняется и для молекул в составе кластера.) Образующийся атом I вступает внутри кластера в реакцию с одной из соседних молекул CF_3I , в результате чего образуется молекула I_2 (10). Далее происходит уже рассмотренный выше трехфотонный $(2 + 1)$ -процесс возбуждения, ионизации и распада I_2 с образованием конечных продуктов I^+ и I (11). Отметим, что при характерной скорости I_2 $V_{1/e} = 157$ м/с за время УФ-импульса эти молекулы заведомо покидают кластер и их последующее возбуждение (11) происходит, скорее всего, вне кластера, при этом «память» об анизотропии первой ступени возбуждения (10), соответственно, теряется. Таким образом, для УФ-излучения с $\lambda = 232.5$ нм для образования иона I_2^+ необходимо три кванта, а для получения иона I^+ — четыре кванта этого излучения, что согласуется с измеренными значениями показателя степенной зависимости выхода соответствующего продукта от интенсивности излучения (см. выше).

Что касается наблюдаемых в этих экспериментах ионов CF^+ и CF_3^+ , то они, по-видимому, образуются в результате ионизации и фрагментации радикала CF_3 , получаемого в результате реакции (10). В частности, CF_3^+ может образовываться в результате двухфотонной ионизации CF_3 , поскольку потенциал ионизации этого радикала не превышает 10.6 эВ [10]. С учетом поглощения первого кванта в реакции (10) это согласуется с измеренным значением показателя степени $m \approx 3$ зависимости выхода этого иона от интенсивности излучения (см. разд. 3).

4.2. Эксперименты с $\lambda = 308$ нм

Рассмотрим теперь результаты измерений скоростных распределений для $\lambda = 308$ нм. На рис. 4б приведены результаты, полученные для ионов I_2^+ (значки 1б) и I^+ (значки 2б) в случае неполяризованного излучения. Видно, что проявления явно выраженной анизотропии не наблюдаются, экспериментальные данные с хорошей точностью можно приблизить гауссовой функцией (кривые 3б и 4б, рис. 4б). Используя эту подгонку, можно определить для I_2^+ наиболее вероятную скорость, которая оказалась равной $V_{1/e} = 274$ м/с, что для равновесного распределения соответствует поступатель-

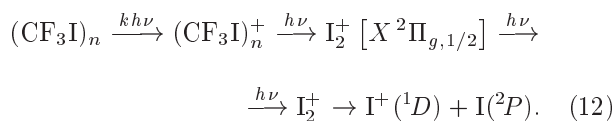
ной температуре $T = 1154$ К. Из зависимости 4б (рис. 4б) с учетом вклада найденного скоростного распределения для I_2^+ можно определить скоростные параметры для I^+ и I . В итоге скорость $V_{1/e}$ для этих продуктов составляет 466 м/с, а освобождаемая при распаде кинетическая энергия (в системе центра масс) равна $E_{KER} = 0.286$ эВ. Соответствующее распределение по абсолютным значениям скорости для этих параметров представлено кривой 5б на рис. 4б.

Таким образом, мы видим достаточно заметные различия скоростных распределений продуктов при облучении с $\lambda = 232.5$ нм и $\lambda = 308$ нм. В первом случае ионы I^+ имеют явно выраженную анизотропию распределения со значительной величиной $E_{KER} = 0.814$ эВ при сравнительно низкой температуре $T = 377$ К ионов I_2^+ . Для $\lambda = 308$ нм температура ионов I_2^+ существенно выше ($T = 1154$ К) при заметно меньшем значении $E_{KER} = 0.286$ эВ для I^+ и I . Все это явно указывает на различие каналов УФ МФИ для использованных длин волн. Действительно, если бы в обоих случаях в процессе участвовала молекула I_2 и конечные продукты были бы в тех же состояниях $\text{I}^+(^1S) + \text{I}(^2P)$, то в этом случае для $\lambda = 232.5$ нм необходимо $3h\nu = 15.99$ эВ, а для $\lambda = 308$ нм — $4h\nu = 16.1$ эВ и значительного различия в значениях E_{KER} быть не должно (эта разница должна быть $\Delta E_{KER} = -0.1$ эВ вместо получаемой в эксперименте 0.528 эВ).

Дополнительную информацию о каналах УФ МФИ для $\lambda = 308$ нм дали измерения скоростных распределений для поляризованного излучения, когда поляризация была параллельна или перпендикулярна оси z . Для иона I^+ в обоих случаях измеренные распределения практически совпали с представленным на рис. 4б для неполяризованного излучения. В то же время для иона I_2^+ при различной ориентации поляризации наблюдаются заметные отличия — см. рис. 4в и вставку на нем, значки 1в и 2в. Там же (кривые 3в и 4в) приведены рассчитанные распределения, полученные в предположении однофотонного перехода, предшествующего образованию свободного иона I_2^+ . В этих расчетах использовались значения $\beta = 0.16$, а величина параметров в (9) составляла $V_0 = 190$ м/с и $\Delta V = 220$ м/с, что соответствует измеренному выше значению $T = 1154$ К. Значения параметров α составляли $\alpha = 1$ для $\mathbf{E} \parallel z$ (кривая 3в) и $\alpha = -1/2$ для $\mathbf{E} \perp z$ (кривая 4в). Видно очень хорошее согласие с экспериментом (см. вставку на рис. 4в).

Сказанное выше приводит к выводу, что процесс

УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ для $\lambda = 308$ нм, скорее всего, выглядит следующим образом:



В отличие от случая $\lambda = 232.5$ нм, на первом этапе происходит прямая МФИ кластеров. Энергетически при $\lambda = 308$ нм для этого достаточно трех квантов, $k = 3$. Для свободных молекул CF_3I излучение на этой длине волны при комнатной температуре попадает в самый край полосы поглощения A . В кластере температура существенно ниже комнатной. Кроме того, эта полоса может быть возмущена, поэтому мы полагаем, что вклад канала с прямой однофотонной диссоциацией CF_3I (аналогично реакции (10)) и последующей резонансной ионизацией атомарного йода [8] не существен. Тем не менее близость состояния A должна обеспечить (квази)резонансные условия процесса прямой ионизации кластера. Далее, поглощение еще одного кванта инициирует внутрикластерные реакции (аналогично реакции (5)) с образованием иона I_2^+ в стабильном состоянии. Поглощение дополнительного кванта переводит этот ион на распадный терм с образованием $\text{I}^+ (^1D)$ и $\text{I} (^2P)$. Отметим, что стабильный ион I_2^+ , скорее всего, находится в состоянии $[X^2\Pi_{g,1/2}]$. В этом случае энергетический баланс (с учетом кинетических энергий атома I и иона I^+) хорошо выполняется, если считать, что ион I_2^+ колебательно возбужден — по крайней мере до третьего–четвертого уровня (частота колебания 240 см^{-1}). Это условие заведомо выполняется, если сделать вполне естественное предположение, что колебательная и поступательная температуры этих частиц одинаковы или близки.

Таким образом, в рамках предлагаемого механизма УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ излучением с длиной волны $\lambda = 308$ нм для получения I_2^+ и I^+ с энергетической точки зрения достаточно поглощения соответственно четырех и пяти квантов.

Напомним, что измерения зависимости выхода ионных продуктов $S_{ion}(\Phi_{UV})$ от плотности потока энергии излучения (см. рис. 2) дали для иона I^+ , в пределах достигнутой точности измерений, значения показателя степени m в пределах 5–6. Поэтому мы полагаем, что результаты этих измерений также вполне согласуются с предложенным механизмом УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ излучением с $\lambda = 308$ нм. Вместе с тем точность определения показателя m в принципе допускает поглощение, в

частности, на первой ступени реакции (12) большего числа квантов, до $k = 4$.

4.3. Измерения выхода ионов

Обсудим теперь полученные зависимости выхода ионов I_2^+ и I^+ от интенсивности излучения. При аппроксимации этих зависимостей степенной функцией вида $S_{ion} \propto \Phi_{UV}^m$, показатель степени m при малых плотностях потока энергии Φ_{UV} в отсутствие насыщения дает информацию о фотонности процесса. Как отмечалось выше, измеренные в этих условиях значения m согласуются с предложенным механизмом УФ МФИ для использованных длин волн излучения. Вместе с тем при увеличении Φ_{UV} наблюдается заметное уменьшение индекса m (см. данные для $\lambda = 308$ нм на рис. 2). Обычно такое поведение зависимости $S_{ion}(\Phi_{UV})$ связывают, в частности, с насыщением промежуточных резонансных переходов в молекулах [11]. Однако в случае кластеров возможен еще один механизм, который может влиять на характер зависимости $S_{ion}(\Phi_{UV})$.

Более детальный модельный анализ полученных зависимостей в рамках кинетических уравнений показывает, что при разумных значениях вероятностей соответствующих оптических переходов наблюдаемого поведения кривых и, тем более, выхода на полное насыщение не происходит. Мы полагаем, что значительный вклад в характер зависимостей $S_{ion}(\Phi_{UV})$ может вносить исчерпывание исходных состояний возбуждаемых кластеров. В обоих рассмотренных выше механизмах УФ МФИ имеется ступень внутрикластерной реакции, и для ее реализации необходима, по-видимому, специфическая взаимная ориентация соседних молекул. Мы полагаем, что доля f таких благоприятных конфигураций не превышает нескольких процентов. Эти конфигурации формируют некоторое «узкое горло» — динамика возбуждения частиц через это «горло» может значительно влиять на характер наблюдаемой зависимости. Приведенная оценка для величины f опирается в том числе на эксперименты с двумя импульсами и на чувствительность этих измерений. Эти эксперименты приводят к выводу, что «выгоревшие» конфигурации достаточно быстро восстанавливаются в результате внутрикластерных процессов, по крайней мере, за время между импульсами. В целом такой подход объясняет отсутствие «памяти» о предшествующем импульсе, с одной стороны, и о наблюдаемом насыщении зависимостей $S_{ion}(\Phi_{UV})$, с другой.

5. ВЫВОДЫ

Выполнены исследования УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ под действием лазерного излучения на двух длинах волн, $\lambda = 308$ нм и $\lambda = 232.5$ нм. Наблюдаемыми продуктами являются ионы I_2^+ и I^+ . Подтвержден вывод о том, что I_2^+ является предшественником I^+ и последний образуется в результате однофотонной диссоциации молекулярного иона. Проведены детальные исследования выхода ионов от плотности потока энергии излучения Φ_{UV} в широком диапазоне ее изменения. Измерения в области низких интенсивностей позволили установить степень фотонности процесса, которая оказалась разной для использованных длин волн. Показано, что с увеличением Φ_{UV} происходит замедление роста ионного сигнала вплоть до выхода на стационарное значение для I_2^+ .

Выполнены детальные измерения скоростных распределений образующихся ионов в зависимости от условий возбуждения — длины волны и поляризации излучения. Определены основные характеристики этих распределений — скоростные параметры, в том числе кинетическая энергия продуктов, и параметры анизотропии. Совокупный анализ полученных результатов позволил предложить наиболее вероятный, на наш взгляд, механизм процесса УФ МФИ исследуемых кластеров, который различен для разных длин волн. Сделан вывод (см. (12)), что для $\lambda = 308$ нм процесс стартует с прямой многофотонной ионизации самого кластера (в согласии с предположением работы [6]) с последующим фотоиндуцированным образованием внутри кластера иона I_2^+ . Этот ион, поглотив еще один квант, диссоциирует (по-видимому, уже вне кластера) на I^+ и I . При облучении кластеров более жестким УФ-излучением с $\lambda = 232.5$ нм процесс идет другим путем (см. (10), (11)) — через образование внутри кластера нейтральной молекулы I_2 и ее последующей ионизации вне кластера до I_2^+ . В дальнейшем в результате фотодиссоциации I_2^+ образуются I^+ и I . Предложенные схемы хорошо согласуются с имеющейся спектроскопической информацией о CF_3I , I_2 и I_2^+ , и непротиворечивым образом описывают всю совокупность имеющихся на данный момент экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00408-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. Sapers, V. Vaida, and R. Naaman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3638 (1988).
2. Y. B. Fan and D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **97**, 189 (1992).
3. Y. B. Fan, K. L. Randall, and D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **98**, 4700 (1993).
4. K. V. Vidma, A. V. Baklanov, E. B. Khvorostov et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 204301 (2005).
5. C. A. Taatjes, J. W. G. Mastenbroek, G. van den Hoek et al., *J. Chem. Phys.* **98**, 4355 (1993).
6. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
7. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
8. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **45**, 59 (2008).
9. X. Chen, R. Maron, S. Rosenwaks et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 9033 (2001).
10. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.
11. В. С. Летохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Наука, Москва (1987).
12. H. P. Liu, Z. G. Sun, S. D. Hogan, and N. Q. Lou, *Eur. Phys. J. D* **40**, 357 (2006).
13. F. Aguirre and S. T. Pratta, *J. Chem. Phys.* **118**, 6318 (2003).
14. R. G. McLoughlin, J. D. Morrison, and D. L. Smith, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **58**, 201 (1984).
15. M. C. R. Cockett, R. J. Donovan, and K. P. Lawley, *J. Chem. Phys.* **105**, 3347 (1996).
16. L. Fang and G. N. Gibson, *Phys. Rev. A* **75**, 063410 (2007).
17. А. М. Правиков, *Фотопроцессы в молекулярных газах*, Энергоатомиздат, Москва (1992).