

МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КЛАСТЕРОВ CF_3I ЛАЗЕРНЫМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ

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

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

Поступила в редакцию 28 ноября 2008 г.

Представлены результаты исследования диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ при резонансном возбуждении колебаний молекул CF_3I импульсным излучением CO_2 -лазера. Изучена кинетика распада этих кластеров. Измерены значения выхода диссоциации. Показано, что его величина определяется плотностью потока энергии Φ_{IR} прошедшего ИК-излучения, и характер этой зависимости имеет экспоненциальный вид. На основе проведенных измерений показано, что время жизни кластеров относительно распада составляет менее 10^{-8} с. Измерены скорость и поступательная температура образующихся при распаде кластеров свободных молекул CF_3I , а также зависимость этих параметров от Φ_{IR} . Сделан вывод, что при реализованных условиях ИК-возбуждения процесс распада кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ можно рассматривать как процесс последовательного испарения молекул.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению атомарных и молекулярных кластеров посвящено большое число исследований. В значительной мере это связано с тем обстоятельством, что кластерные частицы являются неким промежуточным, переходным состоянием вещества между твердым телом или жидкостью и свободными атомами или молекулами. Изучение этого перехода частиц в конденсированное состояние само по себе представляет большой интерес. Кроме того, оказалось, что кластеры обладают целым рядом уникальных характеристик, интересных, в том числе, и для практических применений. Соответствующие данные о методах получения кластеров, их свойствах и применениях можно найти, в частности, в монографиях [1–4] и обзорах [5–7], а также в цитированной там литературе.

Основной целью данной работы является изучение возбуждения и последующего распада (диссоциации) молекулярных кластеров при резонансном воздействии ИК-излучения на колебания образующих кластер молекул. Мотивация этих исследований, в свою очередь, связана с изучением более ши-

рокого круга вопросов, которые до сих пор остаются в значительной мере не изученными:

как наличие межмолекулярного (в том числе ван-дер-ваальсова) взаимодействия в кластерах влияет на динамику колебательного возбуждения хромофорной молекулы ИК-излучением?

степень локализации энергии в молекуле и ее релаксация, в том числе во внутренние степени свободы кластера («внутрикластерная»), время жизни (относительно распада) возбужденного кластера и возможность его значительного перевозбуждения, «статистичность» распада;

можно ли при быстром вводе энергии, используя импульсы излучения малой длительности, осуществить «взрывной» тип распада кластера?

Энергия связи в молекулярных кластерах (с ван-дер-ваальсовым или водородным типом связи) сравнительно невелика — обычно не превышает 0.5 эВ [1]. Поэтому поглощение даже одного ИК-кванта, особенно в ближней области ИК-спектра, часто является достаточным для диссоциации кластеров. Это обстоятельство легло в основу весьма удобного способа измерения спектров ИК-поглощения в кластерах (infrared photodepletion spectroscopy). Для измерения этих спектров используются различные перестраиваемые по частоте

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

лазеры [1], в том числе в последнее время — лазеры на свободных электронах [8]. Полученные таким образом ИК-спектры использовались в первую очередь для анализа пространственной структуры кластеров [8–10]. Помимо этого, фотодиссоциационные спектры использовались также для получения информации о внутрикластерной динамике, в частности, о скоростях распада кластеров. Для этого использовались данные о ширине спектров и сдвиге этих спектров относительно спектров свободных молекул [9]. Были достаточно подробно исследованы сравнительно простые системы на основе димеров и тримеров HF (DF) и соединений этих молекул с благородными газами (см. [11,12]). Полученные значения времени жизни относительно распада для димеров лежат в пределах 0.5–30 нс [12]. Исследовались также и более сложные системы — кластеры на основе многоатомных молекул, таких как C₂H₄, CH₃OH, N₂H₄ и др., см. обзоры [13,14]. Там же приведены полученные значения времени жизни τ , которые лежат в пределах 10⁻¹²–10⁻⁶ с. Необходимо, однако, отметить, что интерпретация результатов в этом случае является менее однозначной. Связано это с известной проблемой получения временной информации на основе спектральных измерений, если неизвестны природа уширения линий и/или вклад различных механизмов в однородную составляющую этой ширины. В случае кластеров многоатомных молекул вклад в однородную ширину могут давать, в частности, внутримолекулярная релаксация (IVR) в возбуждаемой хромофорной молекуле, релаксация энергии из последней в межмолекулярные колебания кластера («внутрикластерная» IVR) и распад самого кластера. Поэтому наиболее надежным методом определения скорости распада кластеров является прямое измерение кинетики этого процесса по уходу самих кластеров и/или появлению продуктов распада — свободных частиц. Именно этот подход и был использован в данной работе.

В качестве объекта для изучения процесса возбуждения и диссоциации кластеров ИК-излучением в настоящей работе были выбраны кластеры молекулы CF₃I. Эти молекулы через колебание ν_1 (1075 см⁻¹) могут легко возбуждаться излучением CO₂-лазера, в том числе и многофотонным образом. Процесс многофотонного ИК-возбуждения и диссоциации этих молекул хорошо изучен [15]. В работе [16] было показано, что молекулы CF₃I легко кластеризуются при сверхзвуковом истечении из импульсного сопла. Были измерены основные характеристики образующегося пучка класте-

ров (CF₃I)_n. Кроме того, было обнаружено, что под действием импульсного излучения CO₂-лазера может происходить диссоциация этих кластеров. Ранее [16] на основе многофотонной ионизации частиц УФ-излучением была разработана техника детектирования кластеров (CF₃I)_n. В данной работе найдены условия детектирования с помощью этой техники и самих молекул CF₃I. Таким образом, оказалось возможным избирательно детектировать как сами исходные кластеры, так и продукты их распада — молекулы CF₃I. Это обстоятельство существенным образом используется при выполнении настоящей работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения осуществлялись на установке, подробное описание которой можно найти в работе [17]. Здесь мы ограничимся лишь кратким описанием условий измерений и их геометрии, схема которой приведена на рис. 1. Кластеры (CF₃I)_n генерировались путем газодинамического охлаждения смеси CF₃I+Ar (1 : 5) при сверхзвуковом истечении газа через импульсное сопло (General Valve, $d = 0.8$ мм, длительность токового импульса около 300 мкс). Величина давления над соплом (stagnation pressure) могла меняться в пределах $P_0 = 0\text{--}5 \cdot 10^5$ Па. На расстоянии $\Delta z_{NS} = 38.5$ мм от сопла располагался скиммер («Beam Dynamics» Model 1, $D_S = 0.66$ мм), с помощью которого вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким способом пучок частиц попадал в камеру времяпролетного масс-спектрометра (TOFMS). На расстоянии $\Delta z_{SD} = 96.5$ мм от входного отверстия скиммера кластерный пучок пересекался с взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра и пучка сфокусированного ($f = 12$ см) излучения УФ-лазера (вторая гармоника лазера на красителе с накачкой ХеСл-лазером, область перестройки длин волн $\lambda = 210\text{--}260$ нм, длительность импульса 10 нс), который использовался для многофотонной УФ-ионизации кластеров. Необходимое в ходе экспериментов колебательное возбуждение и ИК-фотодиссоциация кластеров осуществлялись излучением импульсного (150 нс) ТЕА CO₂-лазера. ИК-возбуждение частиц могло производиться как перед скиммером (поперек кластерного пучка), так и в камере масс-спектрометра в области пересечения пучка УФ-излучения и оси спектрометра (см. рис. 1). В последнем случае излучение CO₂-лазера

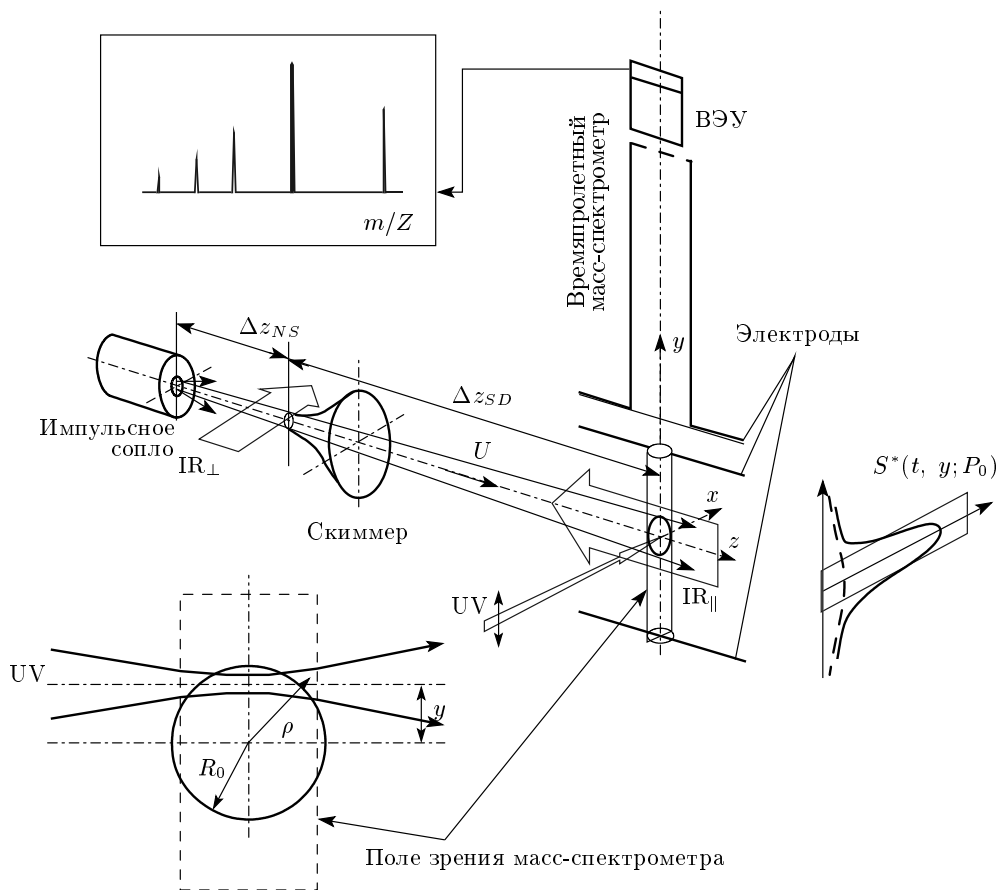


Рис. 1. Элементы установки и геометрия проведения измерений (m — масса иона, Z — кратность ионизации, P_0 — давление газа над соплом, U — средняя поступательная скорость)

направлялось навстречу кластерному пучку под малым углом к нему. Соответствующая система обеспечивала необходимую синхронизацию всех импульсов.

Кроме того, можно было проводить эксперименты с газом низкого давления (10^{-8} – 10^{-7} Па) при комнатной температуре (298 К). Для этого через дополнительный патрубок производился импульсный впрыск газа в камеру масс-спектрометра, и после его термализации (спустя примерно 5.5 мс) проводились измерения.

Площадь пятна УФ-излучения (по уровню $1/e$) в фокусе линзы на оси масс-спектрометра составляла 0.013 мм^2 , а энергия в импульсе не превышала 60 мкДж. Параллельное перемещение зондирующего УФ-излучения вдоль оси масс-спектрометра позволяло измерять поперечный профиль $S(t, y; P_0)$ кластерного пучка (см. рис. 1). Длительность импульса кластерного пучка в обла-

сти УФ-зондирования составляла около 500 мкс. Ионизация частиц обычно происходила примерно в середине этого импульса. Образующиеся ионы детектировались в масс-спектрометре с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Ионный сигнал с ВЭУ, а также значения энергии УФ- и ИК-импульсов регистрировались на цифровом осциллографе и затем направлялись в компьютер для накопления и последующей обработки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Монофотонная ионизация кластеров и свободных молекул CF_3I УФ-излучением

Как уже отмечалось, ранее нами были выполнены [16] исследования многофотонной ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ УФ-излучением эксимерного ХеСl-лазера ($\lambda = 308 \text{ нм}$). В масс-спектре были

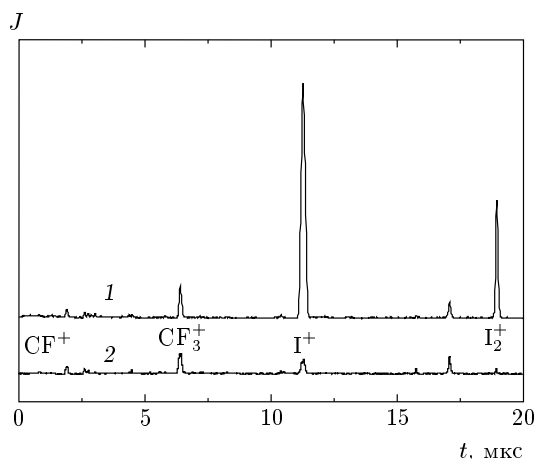


Рис. 2. Времяпролетные фотоионизационные масс-спектры: 1 — в условиях кластерного пучка; 2 — для свободных молекул CF_3I (после примерно 98-процентной ИК-диссоциации кластеров); $\lambda = 230$ нм, $E_{UV} = 50$ мкДж

обнаружены только пики ионов I^+ и I_2^+ . Был сделан вывод, что ион I_2^+ образуется при ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в результате внутрикластерных реакций и, соответственно, этот пик может быть использован для избирательного детектирования этих кластеров. Что касается ионных сигналов от свободных молекул, то в условиях работы [16] они были пренебрежимо малы. Поэтому в данной работе были выполнены предварительные исследования фотоионизации с помощью перестраиваемого источника УФ-излучения. При перестройке в более коротковолновую область спектра наряду с пиками ионов I^+ и I_2^+ были обнаружены также сопоставимые по интенсивности пики иона CF_3^+ . Характерные масс-спектры, полученные в результате многофотонной УФ-ионизации кластеров и свободных молекул CF_3I на длине волны 230 нм, приведены на рис. 2. Именно эта длина волны использовалась нами в последующих измерениях.

В случае кластерного пучка для масс-спектра характерно (спектр 1 на рис. 2), как и в работе [16], наличие пика иона I_2^+ ($m/Z = 254$) и сопутствующего ему более интенсивного пика иона I^+ ($m/Z = 127$). Измеренная зависимость сигнала от плотности потока энергии Φ_{UV} УФ-излучения для иона I_2^+ имеет вид $S_{254}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{0.72}$, для иона I^+ показатель степени примерно на единицу больше, $S_{127}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{1.77}$. Если потенциал ионизации кластера $(\text{CF}_3\text{I})_n$ не очень отличается от такового для молекул CF_3I ($I_E = 10.3716$ эВ [18]), то для

ионизации этих кластеров достаточно двух квантов с $\lambda = 230$ нм. Близость показателя степени к единице в зависимости $S_{254}(\Phi_{UV})$ связана, по-видимому, с насыщением процесса из-за однофотонного резонанса с A -полосой в CF_3I (схему уровней молекулы см. в работе [19]). Что касается иона I^+ , то, как и для $\lambda = 308$ нм [16], он появляется, по всей видимости, в результате диссоциации I_2^+ , т. е. последний является предшественником I^+ . Как видно из рис. 2, в масс-спектре присутствует также ионный пик CF_3^+ ($m/Z = 69$), для которого характерна зависимость $S_{69}(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^{2.25+2.5}$, что явно указывает на многофотонность процесса его образования.

В случае свободных молекул основными продуктами фотоионизации на $\lambda = 230$ нм являются ионы CF^+ ($m/Z = 31$), CF_3^+ ($m/Z = 69$) — наибольший пик при комнатной температуре, I^+ ($m/Z = 127$) и, при некоторых условиях, CF_3I^+ ($m/Z = 196$). Измеренная зависимость ионных сигналов от Φ_{UV} для пиков ионов CF_3^+ и I^+ имеет степенной вид с примерно одинаковым показателем степени (примерно 2.2), т. е. $S \propto \Phi_{UV}^{2.2}$. Для CF_3I^+ зависимость $S(\Phi)$ близка к линейной. В данной работе мы не будем обсуждать возможный механизм образования упомянутых выше ионов, поскольку это выходит за ее рамки. Остановимся лишь на тех фактах, которые важны для использования многофотонной УФ-ионизации как способа детектирования свободных молекул CF_3I . Измерения показали, что выход ионов CF^+ и I^+ зависит от предварительного колебательного возбуждения молекул ИК-излучением. А именно, при многофотонном ИК-возбуждении молекулы CF_3I вплоть до границы диссоциации ($\Phi_{IR} \leq \Phi_{th}$), для ионов CF^+ и I^+ наблюдается быстрый рост их выхода, $S \propto \exp(\Phi_{IR})$. При превышении порога Φ_{th} многофотонной ИК-диссоциации сигналы от этих ионов начинают уменьшаться из-за распада исходных молекул (продукты ИК-диссоциации самих молекул, CF_3 и I в основном электронном состоянии, в условиях данных экспериментов ионов не дают). В то же время измерения показали, что сигнал от иона CF_3^+ весьма слабо зависит от уровня ИК-возбуждения молекул. (Естественно, при возбуждении выше границы диссоциации и в этом случае сигнал начинает уменьшаться.) Такое поведение является весьма важным при использовании сигнала от иона CF_3^+ для диагностики свободных молекул, образующихся в результате ИК-диссоциации кластеров, поскольку величина этого сигнала определяется в основном количеством образующихся молекул и не зависит от их внутреннего состояния.

Различие в фотоионизационных масс-спектрах в

случаях кластерных пучков и свободных молекул наглядно видно из сравнения спектра 1 (рис. 2) до ИК-возбуждения кластерного пучка и спектра 2 (рис. 2) сразу после окончания импульса излучения CO_2 -лазера. Эти масс-спектры получены в условиях глубокой (около 100 %) кластеризации пучка, имеющей место в области детектирования. При $\Phi_{IR} = 0.08$ Дж/см² происходит практически полный распад кластерной составляющей пучка (сигнал от иона I_2^+ уменьшается на 98 %), в то же время сигнал от иона CF_3^+ , присутствующий в обоих спектрах, убывает примерно на 25 %. Если учесть, что при этом общее число молекул в области регистрации за время импульса не меняется (как будет показано ниже) из-за малой скорости разлета свободных молекул, то из сравнения сигналов для молекул кластерной составляющей и свободных молекул можно получить значение относительной эффективности выхода ионизации CF_3^+ в этих двух случаях. Это наряду со знанием по сигналу от I_2^+ поведения доли молекул в кластерной составляющей дает возможность выделять сигнал от CF_3^+ , который соответствует свободным молекулам при любом (не только 100-процентном) распаде кластеров. Такой подход был использован ниже для измерения кинетики распада кластеров и определения скорости образующихся продуктов.

3.2. Зависимость сигнала многофотонной УФ-ионизации от давления и средний размер кластеров

Процесс образования кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ при сверхзвуковом истечении молекул CF_3I и зависимость параметров кластерного пучка от условий этого истечения исследовались нами ранее [16] с помощью многофотонной ионизации частиц УФ-излучением ХеСл-лазера. Было показано, в частности, что при газодинамическом охлаждении собственного газа CF_3I (без разбавления в газе-носителе) трудно достичь глубокого охлаждения частиц; при этом формируются несколько ансамблей кластеров, различающихся своими параметрами (распределением по размерам, скоростными характеристиками и т.д.). Более глубокое охлаждение и высокая степень кластеризации при существенно более однородном составе кластеров достигается в случае разбавления исходных молекул газом-носителем.

В данной работе для исследований была выбрана

смесь $\text{CF}_3\text{I} : \text{Ar} = 1 : 5$. Для этой смеси были измерены зависимости ионного сигнала S_{254} от давления газа P_0 над соплом, а также расход газа Q за импульс. Характер зависимости $S_{254}(P_0)$ оказался качественно подобен измеренному ранее [16]. При некотором критическом значении давления $P_{cr} = 2.6 \cdot 10^4$ Па величина сигнала S_{254} (на оси пучка) начинает резко расти, что вызвано образованием стабильных кластеров, начиная с некоторого критического размера кластера N_{cr} . В приближении степенной зависимости $S_{254} \propto P_0^b$ в диапазоне давлений от $2.6 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$ Па показатель степени $b = 4$. Затем рост сигнала замедляется и, начиная с давления $1 \cdot 10^5$ Па вплоть до $2.8 \cdot 10^5$ Па, величина b равна примерно 1.44. Причины такого характера поведения зависимости $S_{254}(P_0)$ обсуждаются в работе [16]. Для настоящей работы важно то, что полученные зависимости S_{254} от P_0 (и аналогичная от Q) дают возможность оценить средний размер кластеров N . Известно (см., например, [1]), что при газодинамическом охлаждении формируется достаточно широкое распределение кластеров по размерам, конкретный вид которого зависит от целого ряда причин. Весьма часто формируемый ансамбль кластеров характеризуют одним параметром — средним размером N . Для оценки этого параметра можно воспользоваться соотношением Хагены $N \propto (\Gamma^*)^a$ [20], где Γ^* — безразмерный параметр, линейно связанный с плотностью частиц n_0 в источнике: $\Gamma^* \propto n_0$. Из наших измерений расхода Q используемой газовой смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$ за импульс следует, что $n_0 \propto P_0^{0.9}$. Окончательно для N можно записать

$$N = N_{cr}(P_0/P_{cr})^{0.9a}. \quad (1)$$

Согласно нашим измерениям, для использованной смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$ величина P_{cr} в уравнении (1) равна $2.6 \cdot 10^4$ Па. Что касается параметров N_{cr} и a , то, следуя работе [16], значение N_{cr} выбираем равным 7.5, и считаем, что показатель степени a для CF_3I лежит в пределах $1.7 < a < 2.3$. Для оценки значения N параметр a в уравнении (1) выбран равным 2.0. Несмотря на то что такая оценка среднего размера кластеров CF_3I является достаточно грубой, этот подход хорошо зарекомендовал себя [16], и мы полагаем, что он дает достаточно хорошее представление о значении N и в условиях данной работы. В частности, из уравнения (1) следует, что для смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$ при давлении $P_0 = 1.15 \cdot 10^5$ Па, для которого получены многие из приведенных ниже результатов, мы имеем дело с кластерами, средний размер которых лежит в районе $N \approx 110$.

3.3. Диссоциация кластеров CF_3I под действием лазерного ИК-излучения

ИК-возбуждение и последующая диссоциация кластеров в данной работе происходили при воздействии на колебание ν_1 молекулы CF_3I на линии $9R(14)$ (1074.65 см^{-1}) излучения CO_2 -лазера в области максимума поглощения кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ [16]. Поперечный размер лазерного пучка (см. рис. 1, «продольная» геометрия IR_{\parallel}) существенно превосходил диаметр кластерного пучка, так что возбуждаемые кластеры находились практически в однородном поле лазерного излучения. Было выполнено два типа измерений. Во-первых, была измерена величина сигнала S_{254} от ионов I_2^+ в зависимости от плотности потока энергии Φ_{IR} ИК-излучения сразу после окончания лазерного импульса. Во-вторых, было измерено изменение величины сигнала во времени, $S_{254}(t)$, включая длительность самого ИК-импульса.

Характерная зависимость $S_{254}(\Phi_{IR})$ для $P_0 = 1.15 \cdot 10^5 \text{ Па}$, что соответствует размеру кластеров $N \approx 110$, приведена на рис. 3. Видно, что кластерный сигнал быстро уменьшается с ростом Φ_{IR} , что однозначно свидетельствует о диссоциации (распаде) кластеров, причем эффективная диссоциация кластеров происходит уже при значениях Φ_{IR} , намного меньших порога многофотонной ИК-диссоциации свободных молекул. Измеренная зависимость сигнала ионов I_2^+ от плотности энергии за импульс хорошо описываются экспоненциальной функцией вида $S_{254}(\Phi_{IR}) = S_{254}^0 \exp(-k\Phi_{IR})$ (сплошная кривая на рис. 3). Аналогичный, экспоненциальный вид зависимости

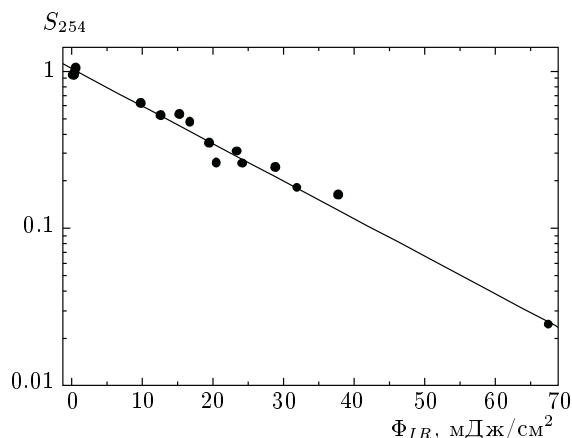


Рис. 3. Зависимость от Φ_{IR} нормированного ионного сигнала S_{254} от кластеров; $P_0(\text{CF}_3\text{I}+\text{Ar}) = 1.15 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $N \approx 110$

ИК-фотодиссоциации кластеров от Φ_{IR} наблюдался также ранее [10, 16]. Такое поведение характерно для процесса, при котором увеличение внутренней энергии E кластера за счет поглощения излучения при увеличении Φ_{IR} ($\Delta E = \sigma n \Delta \Phi_{IR}$, σ — сечение ИК-поглощения) выше энергии диссоциации ведет к отрыву от кластера части (Δn) молекул с соответствующей затратой избытка энергии на этот отрыв ($\Delta E = -\varepsilon_0 \Delta n$, ε_0 — энергия связи молекул в кластере). Тогда для молекул, остающихся в кластере, легко получить

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \Phi_{IR}\right). \quad (2)$$

Если эффективность ζ фотоионизации зависит от размера кластера и этот размерный эффект носит степенной характер, $\xi(N) \propto N^g$, то с учетом изменения размера кластеров в процессе распада поведение соответствующего кластерного сигнала будет иметь также экспоненциальный вид [16]:

$$S_{254} = S_{254}^0 \exp\left[-(1+g)\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \Phi_{IR}\right] = S_{254}^0 \exp(-k\Phi_{IR}). \quad (3)$$

Следует заметить, что величина параметра k при исследовании одной и той же кластерной системы в экспериментах с разными источниками ИК- и/или УФ-излучения может значительно различаться. Это может быть вызвано как различием в сечениях $\sigma(\nu_{IR})$ ИК-поглощения, так и размерным эффектом, влияющим на эффективность $\xi(N, \nu_{UV})$ фотоионизации. Именно этим можно объяснить различие в значениях параметра k , полученного ранее [16] ($9R(12)$, 308 нм), $k_1 = 104 \pm 10 \text{ см}^2/\text{Дж}$, и измеренного в данной работе ($9R(14)$; 230 нм), $k_2 = 58 \pm 10 \text{ см}^2/\text{Дж}$. В случае многофотонной УФ-ионизации при $\lambda = 308 \text{ нм}$ [16] размерный эффект оказался весьма значительным и параметр g был измерен: $g_1 = 0.66$. Из соотношения

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(1+g_1)\sigma_1}{(1+g_2)\sigma_2}$$

можно получить значение

$$g_2 = (1+g_1)\frac{\sigma_1 k_2}{\sigma_2 k_1} - 1.$$

С учетом разницы величин σ_1 и σ_2 [16] параметр g_2 оказался равным $g_2 = -0.19$, что (по модулю) значительно меньше g_1 . Поэтому с достаточно хорошей точностью размерным эффектом при многофотонной ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ УФ-излучением

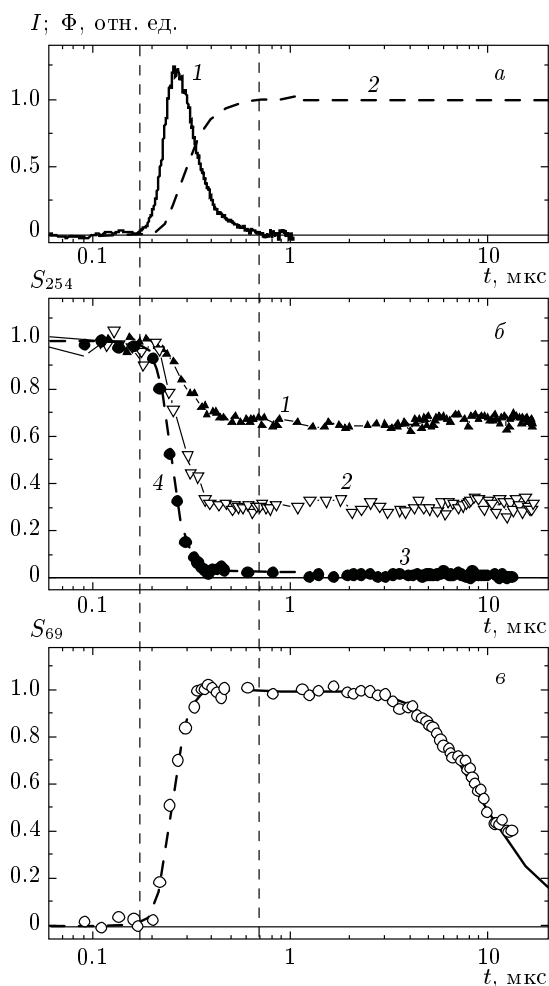


Рис. 4. Кинетика изменения сигналов. *а*) Излучение CO_2 -лазера: 1 — форма импульса $I(t)$; 2 — нормированная плотность потока $\Phi_{IR}(t)$ прошедшей энергии. *б*) Нормированный ионный сигнал $S_{254}(t)$ от кластеров для $\Phi_{IR} = 7.68$ мДж/см² (1), 23.26 мДж/см² (2), 67.45 мДж/см² (3); кривая 4 — расчет для $\tau = 1$ нс (см. текст). *в*) Нормированный ионный сигнал $S_{69}(t)$ от свободных молекул CF_3I , $\Phi_{IR} = 67.45$ мДж/см². Штриховая кривая — расчет для $\tau = 1$ нс (см. текст); сплошная — модельное поведение сигнала $S_{69}(t, y = 0)$ для $t > t_1$ при подгоночном значении $V_{M\perp} = 127$ м/с

на 230 нм можно пренебречь и считать, что величина сигнала S_{254} прямо пропорциональна числу молекул CF_3I , сконденсированных в кластеры.

На рис. 4б приведена кинетика изменения сигнала $S_{254}(t)$ в течение ИК-импульса и после него для нескольких значений Φ_{IR} , полученная путем сканирования зондирующего УФ-импульса относительно диссоциирующего. Из приведенных данных

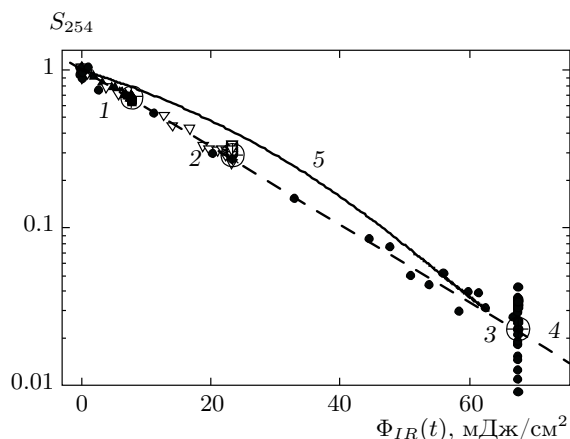


Рис. 5. Зависимость нормированного ионного сигнала S_{254} от текущего значения $\Phi_{IR}(t)$. Мелкие значки соответствуют измеренным значениям для кривых 1, 2 и 3 на рис. 4б, крупные \oplus — интегральным значениям за импульс. Штриховая 4 и сплошная 5 кривые — расчет соответственно для $\tau = 1$ нс и $\tau = 15$ нс (см. текст)

видно, что распад кластеров происходит уже в течение ИК-импульса. Это также следует из того факта, что зависимость $S_{254}(\Phi_{IR}(t))$, построенная из данных рис. 4б как функция прошедшего к моменту t потока энергии $\Phi_{IR}(t)$ и приведенная на рис. 5, имеет ту же функциональную зависимость (3) и с тем же значением $k = k_2$, что и полученное из данных рис. 3. Такое поведение $S_{254}(\Phi_{IR}(t))$ возможно только в том случае, если распад кластеров происходит достаточно быстро. Сопоставление эксперимента и модельного расчета кинетики распада кластеров позволяет оценить снизу скорость этого процесса. Введение конечного времени жизни τ кластеров относительно распада должно приводить к некоторой задержке этого процесса. Наиболее ярко такая задержка проявляется в зависимости $S_{254}(\Phi_{IR}(t))$. На рис. 5 приведен результат расчета в рамках простой модели, учитывающей реальную скорость возбуждения W_{IR} кластеров и время их жизни до распада для двух значений, $\tau = 1$ и $\tau = 15$ нс. Этот расчет для выбранных значений τ показан на рис. 5 соответственно штриховой и сплошной кривыми. Видно, что в последнем случае наблюдается явное отклонение от экспериментальной зависимости. Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что использованная нами методика позволяет надежно заметить влияние конечного значения времени жизни, если последнее превышает $\tau \approx 10$ нс.

3.4. Определение скорости частиц, образующихся при ИК-диссоциации кластеров

Используя разработанную и описанную выше (п. 3.1) технику детектирования свободных молекул CF_3I по сигналу S_{69} от ионов CF_3^+ , можно проследить за кинетикой образования и последующей эволюцией этих молекул, когда они появляются в результате распада кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$. Типичная временная эволюция сигнала S_{69} от свободных молекул CF_3I приведена на рис. 4в. Видно, что рост этого сигнала происходит в течение лазерного ИК-импульса, причем с той же скоростью, что и распад кластеров (модельная штриховая кривая на рис. 4в). Затем, начиная с некоторого момента времени, происходит уменьшение сигнала, что вызвано разлетом образовавшихся свободных молекул из области диссоциации кластеров. Путем сравнения измеренной пространственно-временной эволюции сигнала S_{69} и соответствующей модели можно определить среднюю скорость и, соответственно, кинетическую энергию и поступательную температуру образующихся при распаде кластеров свободных молекул.

Регистрируемый в эксперименте в момент t ионный сигнал $S(t, y)$ зависит от плотности D и вида поперечного распределения $B_{\perp}(t, \rho)$ зондируемых частиц, а также от эффективности ионизации $\xi(I(\mathbf{r}))$, $\mathbf{r} = (x, y, z)$ причем для последней необходимо учитывать пространственную неоднородность пучка ионизирующего излучения в объеме наблюдения V_{obs} (определяется полем зрения масс-спектрометра, см. рис. 1):

$$S(t, y) \propto \iiint_{V_{obs}} DB_{\perp}(t, \rho)\xi(I(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Здесь $B_{\perp}(t, \rho)$ — нормированная функция, описывающая вид поперечного распределения (по координате ρ , см. рис. 1) частиц в рабочей зоне масс-спектрометра. Ее вид определяется условиями истечения из сопла (конструкцией сопла, температурой, давлением и составом газа) и отражает изменение поперечного распределения частиц, связанное с распылением пучка из-за поперечной составляющей скорости V_{\perp} хаотического (теплового) движения частиц в пучке. Роль этого фактора при формировании кластерного пучка подробно рассмотрена в работах [19, 21]. Наиболее простое описание движения частиц возможно в случае, если система частиц характеризуется единым параметром — наиболее вероятной скоростью V_{\perp} хаотического движения. Пусть поперечное пространственное распре-

деление пучка сразу после скиммера имеет прямоугольный профиль и последующее свободное движение частиц в пространстве за скиммером определяется эллипсоидальным дрейфовым распределением Максвелла по скоростям v :

$$f(v) \propto \frac{1}{\sqrt{\pi}V_{\parallel}} \exp\left(-\frac{(v_{\parallel} - U)^2}{V_{\parallel}^2}\right) \times \frac{1}{\pi V_{\perp}^2} \exp\left(-\frac{v_{\perp}^2}{V_{\perp}^2}\right), \quad (5)$$

где U — скорость направленного движения пучка, а V_{\parallel} и V_{\perp} — соответственно продольная и поперечная компоненты наиболее вероятной скорости хаотического движения частиц в пучке. В этом случае поперечное распределение пучка в области детектирования имеет вид [19]

$$B(\Delta t, \rho, V_{\perp}) = \frac{1}{\pi(V_{\perp}\Delta t)^2} \times \left\{ \int_0^{2\pi} \left[\int_0^{R_0} r \exp\left(-\frac{\rho^2 + r^2 - 2r\rho \cos \varphi}{(V_{\perp}\Delta t)^2}\right) dr \right] d\varphi \right\}, \quad (6)$$

где $R_0 = D_S(\Delta z_{NS} + \Delta z_{SD})/2\Delta z_{NS} = 1.15$ мм — геометрический радиус пучка в области ионизации, Δz_{NS} — расстояние от источника до скиммера, Δz_{SD} — расстояние от скиммера до места ионизации, D_S — диаметр скиммера, в данном случае $\Delta t = \Delta z_{SD}/U$ — время пролета от скиммера до места ионизации (см. рис. 1). Время пролета Δt можно определить по приходу метки ИК-фотодиссоциации, создаваемой на входе скиммера при перпендикулярной геометрии эксперимента (IR_{\perp} , рис. 1) (подробности см. в работе [19]). Из сравнения экспериментального $S^*(t, y)$ и расчетного $S(t, y)$ сигналов, отвечающих поперечному распределению частиц на момент времени t , можно определить поперечную составляющую наиболее вероятной скорости $V_{C\perp}$ кластеров в пучке, а также плотность их поперечного распределения $B(\rho)$ на момент ИК-возбуждения пучка. В условиях наших экспериментов ($N \approx 110$) $V_{C\perp} = 1.1$ м/с.

Как показали описанные выше эксперименты, распад кластеров с образованием свободных молекул происходит уже в течение лазерного ИК-импульса; при этом сформированное к моменту t_1 окончания ИК-импульса распределение плотности этих молекул близко к исходному распределению частиц в кластерном пучке. Однако в дальнейшем из-за дополнительной кинетической энергии, полу-

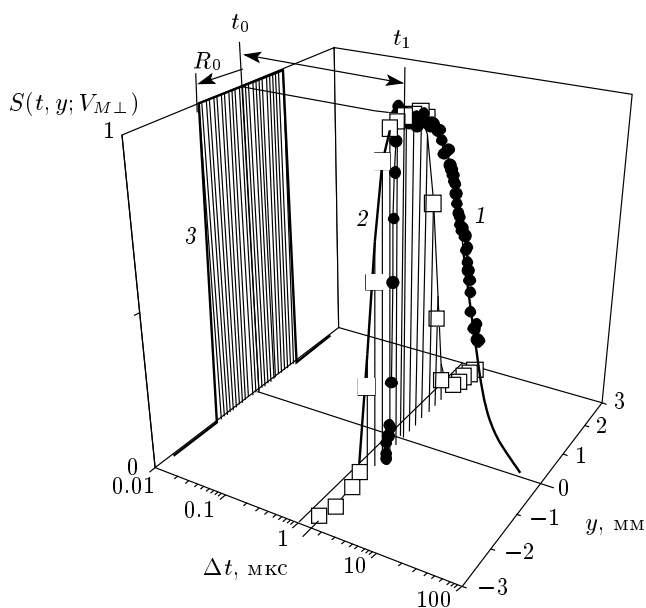


Рис. 6. Пространственно-временная эволюция ионного сигнала $S_{69}(t, y)$ от свободных молекул CF_3I : 1 — зависимость ионного сигнала $S_{69}(t, y = 0)$ на оси пучка (• — эксперимент для $\Phi_{IR} = 67.45$ мДж/см², кривая — модельный расчет при $V_{M\perp} = 127$ м/с); 2 — поперечное распределение ионного сигнала $S_{69}(t = t_1, y)$ по оси y (см. рис. 1) на момент t_1 окончания ИК-импульса (□ — эксперимент для $\Phi_{IR} = 67.45$ мДж/см², кривая — модельный расчет); 3 — стартовое модельное распределение, эволюционирующее за время $\Delta t = t_1 - t_0$ в распределение, для которого поведение модельного сигнала $S_{69}(t = t_1, y)$ совпадает с экспериментом (кривая 2)

ченной молекулами при распаде кластеров, происходит их пространственное расплывание. Это ведет к уменьшению плотности таких молекул в центральной части пучка, что отражается на поведении соответствующих сигналов, в том числе на оси пучка, $S(t, y = 0)$, рис. 4в. Для определения наиболее вероятной скорости $V_{M\perp}$ молекул можно использовать изложенные выше модельные представления, несколько изменив «предысторию» таким образом, чтобы при моделировании, стартуя (в момент t_0) с начального прямоугольного профиля поперечного распределения и имея подгоночный скоростной параметр $V_{M\perp}$, получить через $\Delta t = t_1 - t_0$ профиль распределения $B_{\perp}(t_1 - t_0, \rho; V_{M\perp})$, для которого поведение расчетного сигнала $S(t_1, y)$ совпадает с экспериментальным на момент t_1 окончания импульса ИК-излучения. При этом в последующие моменты времени ($t > t_1$) поведение распреде-

ния $B_{\perp}(t - t_0, \rho; V_{M\perp})$ и соответствующего модельного сигнала $S(t, y = 0)$ также должно соответствовать экспериментально наблюдаемому. Это положение иллюстрирует рис. 6, где, в частности, приведено исходное прямоугольное распределение в момент t_0 и экспериментальное поведение (значки на кривой 2) сигнала $S^*(t_1, y)$, полученное в момент t_1 . (Поперечный профиль пучка получен путем сканирования УФ-излучения по оси y , рис. 1.) Сплошная кривая 2, проходящая через экспериментальные точки на рис. 6, — модельный расчет. Там же приведено поведение расчетных (кривая 1) и экспериментально измеренных (значки) сигналов от молекул на оси пучка, $S(t, y = 0)$, при подгоночном значении $V_{M\perp} = 127$ м/с. Видно хорошее согласие.

О технике подгонки. Заметим, что основным фактором, определяющим профиль пучка в выражении (6) является параметр $\vartheta = V_{\perp} \Delta t$. При проведении расчетов величину ϑ_1 этого параметра в момент t_1 можно определить, сравнивая модельный $S(\vartheta_1, y)$ и экспериментальный $S^*(t_1, y)$ профили сигнала. Далее, требуя выполнения равенства $t_0 = t_1 - \vartheta_1/V_{M\perp}$ и используя значение t_1 как привязку модели на шкале времени исследуемого процесса, можно определить подгоночное значение $V_{M\perp}$, при котором поведение модельного сигнала на оси пучка, $S_{69}(t - (t_1 - \vartheta_1/V_{M\perp}), y = 0; V_{M\perp})$, соответствует экспериментально наблюдаемому. Именно этот подход был использован при определении значения наиболее вероятной скорости молекул CF_3I , образующихся в результате ИК-диссоциации соответствующих кластеров при разных условиях возбуждения.

На рис. 7а приведены измеренные значения $V_{M\perp}$ при изменении значения Φ_{IR} в области 10–75 мДж/см². На рис. 7б представлена зависимость выхода диссоциации кластеров β от Φ_{IR} , полученная из данных рис. 3. (Параметр β определяется как доля кластеризованных молекул, покинувших кластеры после облучения ИК-излучением с плотностью потока энергии Φ_{IR} .) Видно, что имеет место участок начального роста скорости вылетающих молекул: значение меняется от 110 до 135 м/с при увеличении Φ_{IR} от 10 до 35 мДж/см², при этом выход диссоциации достигает $\beta = 80\%$. Это изменение $V_{M\perp}$ соответствует изменению температуры T_{tr} поступательных степеней свободы молекул CF_3I от 140 до 215 К. При дальнейшем увеличении Φ_{IR} выход диссоциации продолжает расти, однако скорость вылетающих молекул и их температура начинают уменьшаться. Обсуждение полученных в этом разделе результатов приводится ниже.

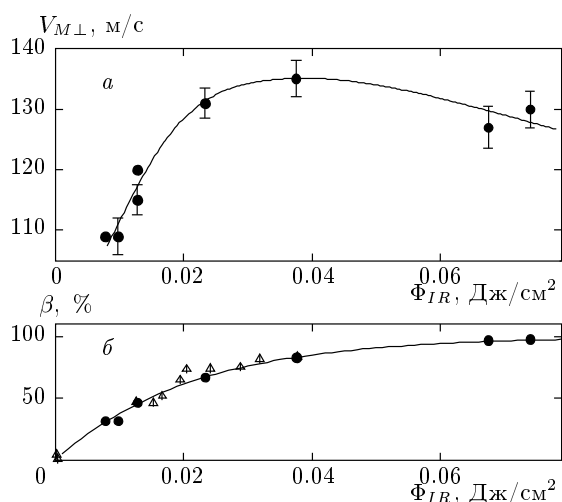


Рис. 7. Зависимость скорости разлета $V_{M\perp}$ свободных молекул CF_3I (а) и выхода диссоциации кластеров β (б) от плотности потока энергии прошедшего ИК-импульса; $P_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}) = 1.15 \cdot 10^5$ Па, $N \approx 110$

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Наблюдаемое время жизни молекулярного кластера τ относительно распада после его возбуждения определяется двумя основными факторами — скоростью внутрискластерной IVR (релаксация энергии из возбужденных хромофорных молекул в колебательные степени свободы кластера) и скоростью мономолекулярного распада. Как следует из наших измерений для кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ значение $\tau < 10$ нс. Если следовать аналогии с многоатомными молекулами, то, скорее всего, наиболее медленным процессом, определяющим скорость появления свободных молекул, является мономолекулярный распад. Но в любом случае мы полагаем, что для кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ при их ИК-возбуждении процесс распада является стационарным или близким к нему. Простые оценки подтверждают этот вывод. Если считать, что сечение ИК-поглощения кластеризованных молекул CF_3I близко к его значению $\sigma = 6 \cdot 10^{-18}$ см² для свободных молекул [22], то максимальная скорость возбуждения W_{IR} этих кластеров (при $\Phi_{IR} = 80$ мДж/см²) составляла примерно 10^8 с⁻¹, что не превышает оценку для τ^{-1} . Энергия насыщения возбуждаемого ИК-перехода составляет $\Phi_s = h\nu/2\sigma = 2$ мДж/см². При таком значении плотности потока энергии вероятность поглощения одного ИК-кванта составляет примерно 0.3. С учетом того, что для отрыва одной молекулы CF_3I нужна энергия $\varepsilon_0 = 0.57$ эВ [16] (4.3 ИК-кванта), легко оценить, что при $\Phi = \Phi_s$ выход диссоциации должен

быть около 7%, в то время как измеренная величина β составляет 9%. Близость рассчитанного и измеренного значений β говорит о том, что в наших экспериментах заметного перевозбуждения хромофорных молекул, т. е. их переход в состояния с энергией более одного ИК-кванта, по-видимому, не происходит.

Таким образом, диссоциацию кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в результате их возбуждения ИК-излучением можно рассматривать как последовательный отрыв молекул CF_3I по мере поглощения кластером энергии $E \geq \varepsilon_0$. При реализованных в эксперименте значениях скорости ввода энергии в кластеры их распад можно рассматривать как процесс испарения и использовать развитые для этого случая модельные представления, в частности, понятие «испарительного ансамбля» (evaporative ensemble) (см. работу [23] и обзор [7]). В этом случае константу скорости испарения можно представить в аррениусовском виде [24]:

$$k_{ev} = A \exp(-\Delta/k_B T), \quad (7)$$

где A — константа, которая отражает, в частности, размерный эффект и в приближении твердых сфер может быть рассчитана [23], Δ — теплота испарения (энергия связи), а T — температура кластера. При таком подходе температура T_{tr} поступательных степеней свободы вылетающей частицы считается равной температуре T^* переходного состояния распадающегося кластера. Последняя несколько меньше температуры T материнского кластера до распада, поскольку часть его энергии идет на отрыв мономера. (Оценки показывают, что в условиях наших экспериментов значения T по указанной причине превышают T_{tr} не более чем на 10–30%.) Таким образом, измеренные в эксперименте значения T_{tr} могут служить хорошим индикатором внутреннего состояния исходного кластера, его температуры.

Обратимся теперь к результатам измерений скорости разлета $V_{M\perp}$ молекул CF_3I , образующихся при распаде соответствующих кластеров, и ее зависимости от плотности энергии излучения Φ_{IR} , представленных на рис. 7а. Для интерпретации этих результатов их удобно представить в виде зависимости T_{tr} , рассчитанной по $V_{M\perp}$, от выхода диссоциации β , значения которого взяты из данных рис. 7б. Полученная таким образом зависимость $T_{tr}(\beta)$ приведена на рис. 8. Как видно, рост β сопровождается вначале монотонным ростом T_{tr} , а следовательно, и температуры кластеров T . При $\beta \approx 80\%$ значение T_{tr} достигает величины $T_{tr} = 215$ К. При дальнейшем увеличении β температура начинает падать.

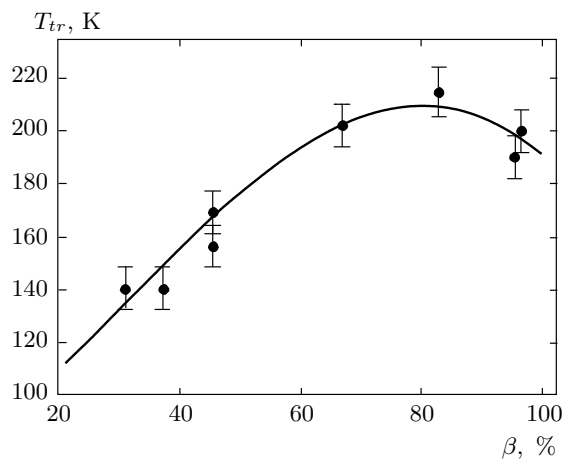


Рис. 8. Значения температуры T_{tr} разлетающихся молекул CF_3I для различных значений выхода диссоциации кластеров β

Существует несколько возможных причин, объясняющих характер поведения $T_{tr}(\beta)$ на рис. 8. Наиболее очевидная и, на наш взгляд, основная причина первоначального роста T_{tr} связана с конкуренцией процессов ИК-возбуждения и последующего испарения кластеров. В приближении квазистационарного режима повышение скорости радиационного возбуждения (при увеличении Φ_{IR}) ведет к увеличению скорости испарения k_{ev} и, как следует из соотношения (7), должно повышать «эффективную» температуру кластеров T и, соответственно, T_{tr} . (Термин «эффективная» использован, поскольку из-за прямоугольной формы ИК-импульса величина T должна несколько изменяться в течение этого импульса.)

Еще одним возможным фактором, оказывающим влияние на характер зависимости $T_{tr}(\beta)$ является размерный эффект. Значения T_{tr} , представленные на рис. 8, получены при достаточно больших значениях β , когда уже в течение лазерного импульса испарение приводит к весьма значительному изменению среднего размера кластеров. Это, в свою очередь, меняет предэкспоненциальный множитель в соотношении (7), который в приближении твердых сфер зависит от размера кластера как $A \sim n^{2/3}$. В случае постоянства значения Δ в (7), это должно вести к увеличению k_{ev} и, тем самым, замедлять рост T с ростом β . Но особенно сильно размерный эффект должен сказаться при больших β . Известно [1], что энергия связи (теплоты испарения) в кластерах зависит от их размера и начинает уменьшаться при переходе в область сравнительно небольших кластеров. Так, в работе [25] для ряда молекулярных кластеров показано, что величина Δ слабо меняется в

области значений $n \approx 30\text{--}1000$ и начинает резко убывать при меньших размерах. Оценки показали (см. п. 3.2), что в условиях наших экспериментов средний размер кластеров CF_3I (до облучения) составляет $N \approx 110$. Это означает, что при $\beta = 80\%$ величина N , по-видимому, убывает до $N \approx 20$, т. е. попадает в область размеров, где начинается заметное уменьшение Δ . Мы полагаем, что именно этот эффект в основном и отвечает за наблюдаемое в эксперименте падение T_{tr} в области больших значений β .

Представленные в данной работе результаты исследования распада кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ при резонансном возбуждении связи C–F хромофорных молекул CF_3I ИК-излучением импульсного CO_2 -лазера дают основание сделать вывод, что этот распад можно рассматривать как процесс последовательного испарения молекул. Измерения показали, что распад кластеров происходит достаточно быстро, — характерное время составляет менее 10^{-8} с. Поэтому для реализованных в данном эксперименте условий (скорость возбуждения, длительность ИК-импульса) процесс испарения проходит в стационарном или близком к нему режиме. Измерения температуры поступательных степеней свободы вылетающих частиц позволяют заключить, что значительного перегрева кластеров не происходит. Максимальное значение T_{tr} составило 215 К, внутренняя температура T кластера не сильно отличается от этой величины.

Что касается самого процесса возбуждения кластеров и входящих в них молекул, то возможный уровень возбуждения последних определяется соотношением скоростей ввода энергии и внутрискластерной IVR. В литературе довольно мало данных о величине τ_{IVR} для молекулярных кластеров. В частности, для тримеров DF сообщалось значение $\tau_{IVR} \approx 40$ пс. В более крупных кластерах многоатомных молекул это время может быть существенно меньшим и с большой вероятностью оно лежит в субпикосекундном диапазоне. Соответственно, в условиях наших экспериментов хромофорные молекулы скорее всего не возбуждаются выше первого колебательного уровня по моде ν_1 , откуда энергия быстро релаксирует в колебательные степени свободы кластера. Отметим, что с этой точки зрения процесс поглощения является однофотонным. С другой стороны, кластер как частица может поглотить и поглощает десятки и сотни квантов (при его полном распаде), и в этом смысле поглощение может считаться многофотонным. Поэтому в литературе этот термин используется, что сделано и в настоящей работе.

Прямое исследование динамики мономолекулярного распада кластеров, а, возможно, и внутрикластерной IVR реализуемо, скорее всего, с импульсами фемтосекундной длительности. В этом случае в результате ИК-возбуждения можно рассчитывать и на значительно более сильный нагрев кластеров. «По максимуму», каждая молекула в кластере может поглотить в результате многофотонного ИК-возбуждения энергию $E \sim D_0$, где D_0 — энергия диссоциации. Для молекул типа CF_3I это соответствует колебательной температуре $T \approx 3000$ К. Если время распада кластера будет превышать длительность импульса, то примерно такой же будет и температура кластеров, и в этом случае можно ожидать взрывного типа распада — «теплового взрыва». Будущие эксперименты покажут возможно ли это или, по крайней мере, как далеко можно продвинуться в этом направлении.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ при резонансном возбуждении входящих в него молекул CF_3I импульсным ИК-излучением CO_2 -лазера. В качестве метода получения кластеров использовано сверхзвуковое истечение газа из сопла. На основе многофотонной УФ-ионизации частиц разработана методика детектирования этих кластеров и определения их основных характеристик, в том числе среднего размера. Найдены условия, при которых возможно раздельное детектирование как самих кластеров, так и продуктов их распада — свободных молекул CF_3I .

Изучена кинетика диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ под действием ИК-излучения. Показано, что выход диссоциации (доля кластеризованных молекул, покинувших кластеры) определяется плотностью потока энергии Φ_{IR} (не интенсивностью) прошедшего излучения и характер этой зависимости имеет экспоненциальный вид. На основании проведенных измерений дана оценка времени жизни кластера относительно распада. Его величина составляет менее 10^{-8} с.

Выполнены исследования кинетики разлета образующихся свободных молекул CF_3I . Измерены наиболее вероятная скорость $V_{M\perp}$ и температура T_{tr} поступательных степеней свободы этих частиц, а также их зависимость от Φ_{IR} . Максимальное значение T_{tr} составило 215 К.

Дана интерпретация полученных экспериментальных результатов. На основании их анализа

сделан вывод, что для реализованных условий возбуждения (скорость возбуждения, длительность ИК-импульса) распад кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ можно рассматривать как стационарный или близкий к нему процесс последовательного испарения молекул CF_3I ; при этом значительного перевозбуждения этих кластеров не происходит.

Авторы благодарят Г. Н. Макарова за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00165).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II. Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, in *Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics*, Springer, New York (2000), Vol. 32.
2. *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1988), Vol. 1.
3. *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992), Vol. 2.
4. *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*, ed. by H. Haberland, in *Springer Series in Chemical Physics*, Springer, Berlin (1994), Vol. 52.
5. U. Buck, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, ed. by B. Bederson and H. Walther, Elsevier, Amsterdam (1995), Vol. 35, p. 121.
6. A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen, Jr., *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
7. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
8. B. Simard, S. Denomme, D. Rayner, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, and G. van Helden, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 195 (2002).
9. R. E. Miller, *Science* **240**, 447 (1988).
10. U. Buck, *J. Phys. Chem.* **98**, 5190 (1994).
11. E. J. Bohac, M. D. Marshall, and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 6681 (1992).
12. D. J. Nesbitt, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 367 (1994).
13. R. E. Miller, *J. Phys. Chem.* **90**, 3301 (1986).
14. U. Buck, *J. Phys. Chem.* **92**, 1023 (1988).

15. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
16. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
17. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **130**, 1 (2006).
18. P. Downie and I. Powis, *Faraday Discuss.* **115**, 103 (2000).
19. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **46**, 59 (2008).
20. O. F. Hagen, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 2374 (1992).
21. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖТФ* **75**, 29 (2005).
22. W. Fuss, *Spectrochim. Acta A* **38**, 829 (1982).
23. C. E. Klotz, *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
24. J. Gspann, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, ed. by S. Dats, North Holland, Amsterdam (1982), p. 79.
25. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, *ЖЭТФ* **125**, 222 (2004).