

# ЛАЗЕРНАЯ УФ- И ИК-ФРАГМЕНТАЦИЯ СВОБОДНЫХ КЛАСТЕРОВ $(\text{CF}_3\text{I})_n$ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ПУЧКЕ И КЛАСТЕРОВ $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , НАХОДЯЩИХСЯ ВНУТРИ ИЛИ НА ПОВЕРХНОСТИ БОЛЬШИХ КЛАСТЕРОВ $(\text{Xe})_m$

*В. М. Апатин<sup>a</sup>, В. Н. Лохман<sup>a</sup>, Г. Н. Макаров<sup>a\*</sup>,  
Н.-Д. Д. Огурок<sup>a</sup>, А. Н. Петин<sup>a,b</sup>, Е. А. Рябов<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 2014 г.

Изучена фрагментация свободных однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  в молекулярном пучке ( $n \leq 45$  — среднее число молекул в кластере), а также кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся внутри или на поверхности больших кластеров  $(\text{Xe})_m$  ( $m \geq 100$  — среднее число атомов в кластере), лазерным ультрафиолетовым и инфракрасным излучением. Показано, что указанные три типа кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  имеют разную стабильность по отношению к фрагментации как УФ-, так и ИК-излучением и совершенно разные зависимости вероятности фрагментации от энергии УФ- и ИК-излучения. При воздействии УФ-излучением свободные кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  фрагментируют при сравнительно малых плотностях потока энергии ( $\Phi_{UV} \leq 0.15$  Дж/см<sup>2</sup>), и для них наблюдается наиболее слабая зависимость вероятности фрагментации от энергии. Более сильная зависимость вероятности фрагментации от энергии наблюдается для кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , локализованных внутри кластеров  $(\text{Xe})_m$ , а наиболее сильная зависимость — для кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$ . При воздействии на кластеры ИК-излучением однородные кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  эффективно фрагментируют при малых плотностях потока энергии ( $\Phi_{IR} \leq 25$  мДж/см<sup>2</sup>), более высокие плотности потока энергии ( $\Phi_{IR} \approx 75$  мДж/см<sup>2</sup>) необходимы для фрагментации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , локализованных внутри кластеров  $(\text{Xe})_m$ , и еще более высокие плотности потока энергии ( $\Phi_{IR} \approx 150$  мДж/см<sup>2</sup>) — для фрагментации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$ . Установлено, что небольшие кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящиеся на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$ , не фрагментируют вплоть до плотностей потока энергии  $\Phi_{IR} \approx 250$  мДж/см<sup>2</sup>. Показано, что эффективность фрагментации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  одинакова (при одинаковой плотности потока энергии) как при возбуждении импульсным ( $\tau_p \approx 150$  нс), так и непрерывным лазерным ИК-излучением. Обсуждаются возможные причины такого характера УФ- и ИК-лазерной фрагментации указанных кластеров.

DOI: 10.7868/S0044451015020030

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные и кластерные пучки [1–4] широко используются для изучения химических реакций, включая фрагментацию молекул и кластеров, процессов адсорбции и десорбции и других элемен-

тарных физико-химических процессов на поверхности, а также для нанесения микро- и наноструктур, получения тонких пленок и новых материалов [1–18]. Пучки нейтральных и ионных кластеров разной энергии используются для обработки и структурирования поверхности [7, 17–24], а также для исследования экстремальных процессов, индуцируемых при столкновении кластеров с поверхностью [17, 18, 20, 21].

\*E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Область применения молекулярных и кластерных пучков значительно расширяется, если допировать кластеры молекулами (или атомами) за счет их захвата из пересекающего молекулярного пучка или при прохождении кластерного пучка через ячейку, содержащую молекулярный газ [25, 26]. Например, это открывает новые возможности для спектроскопии и исследования самих кластеров [25–33], а также для изучения элементарных процессов, происходящих внутри или на поверхности кластеров [29, 31–33]. Процесс захвата молекул кластерами в пересекающихся пучках использовался для измерения температуры больших кластеров (наночастиц)  $\text{CO}_2$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  в кластерных пучках [34–38], для изучения индуцированных ИК-лазером селективных процессов [39], а также для исследования фрагментации кластеров при столкновении с колебательно-высоковозбужденными молекулами [40, 41].

Во многих экспериментах для диагностики молекулярных и кластерных пучков и происходящих с частицами физико-химических процессов, в том числе индуцированных лазером, применяется метод резонансной многофотонной ионизации [42, 43] и фрагментации молекул и кластеров лазерным УФ-излучением [10–16]. В связи с этим исследование процесса УФ-лазерной ионизации и фрагментации кластера является весьма актуальной задачей.

В последнее время активно исследуются внутрикластерные физико-химические процессы в молекулярных ван-дер-ваальсовых кластерах, а также их фрагментация при резонансном возбуждении интенсивными лазерными ИК-импульсами входящих в состав кластеров молекул [5, 10, 11, 13–16]. Интерес к таким исследованиям связан с тем, что при таком возбуждении кластеров можно реализовать условия, которые трудно или невозможно реализовать в газе или в макроскопической конденсированной среде. В газе влияние окружения обычно мало, и им часто пренебрегают. В конденсированной среде, наоборот, влияние окружения велико, однако поглощенная частицами энергия быстро передается в окружающую область. В кластерах существенную роль могут играть размерные эффекты, поскольку в кластерах поглощенная энергия локализуется в небольшом объеме кластера. Поэтому при взаимодействии с резонансным лазерным излучением возможен сильный нагрев кластеров. Это позволяет исследовать многие процессы, происходящие в кластерах при сильном возбуждении (ионизацию, диссоциацию, фрагментацию) [11, 13–16].

Кроме того, в кластерах реализуются совершенно разные условия окружения для поверхностных

и объемных частиц, что существенно влияет на процесс их возбуждения. В частности, в кластерах сравнительно легко можно реализовать условия, когда исследуемые частицы находятся либо в однородном (гомогенном), либо неоднородном (гетерогенном) окружении. Можно реализовать также эксперименты, когда сами исследуемые кластеры или являются однородными, или находятся либо внутри, либо на поверхности других кластеров. Таким образом, с использованием кластеров открываются весьма широкие возможности для исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

В связи со сказанным выше актуальной задачей является исследование процесса резонансной ИК-лазерной фрагментации молекулярных кластеров, получаемых в разных условиях и находящихся в разном окружении. В частности, резонансное возбуждение молекулярных кластеров короткими лазерными ИК-импульсами позволяет исследовать процессы миграции энергии внутри кластеров и изучить кинетику их распада. Недавно в наших работах [33, 44] исследовалась фрагментация лазерным УФ [33] и ИК [44] излучением трех разного типа кластеров в молекулярном пучке — однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , а также кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся внутри или на поверхности больших кластеров  $(\text{Xe})_m$ . Выбор кластеров молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  обусловлен главным образом тем, что они относительно легко детектируются благодаря наличию в масс-спектре кластеров молекулярных ионов  $\text{I}_2^+$ , которые формируются в процессе многофотонного возбуждения кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  лазерным УФ-излучением [11]. Обнаружено, что указанные три типа кластеров имеют разную стабильность по отношению к фрагментации как УФ-, так и ИК-излучением, а также совершенно разные зависимости вероятности фрагментации от энергии лазерного УФ- и ИК-излучения. В данной работе нами представлены результаты более детального исследования УФ- и ИК-фрагментации указанных кластеров и более глубокого анализа полученных результатов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД

### 2.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка и метод исследования подробно описаны в работах [11, 13]. Здесь мы опишем их кратко. Установка включает (рис. 1) фотоионизационный времяпролетный

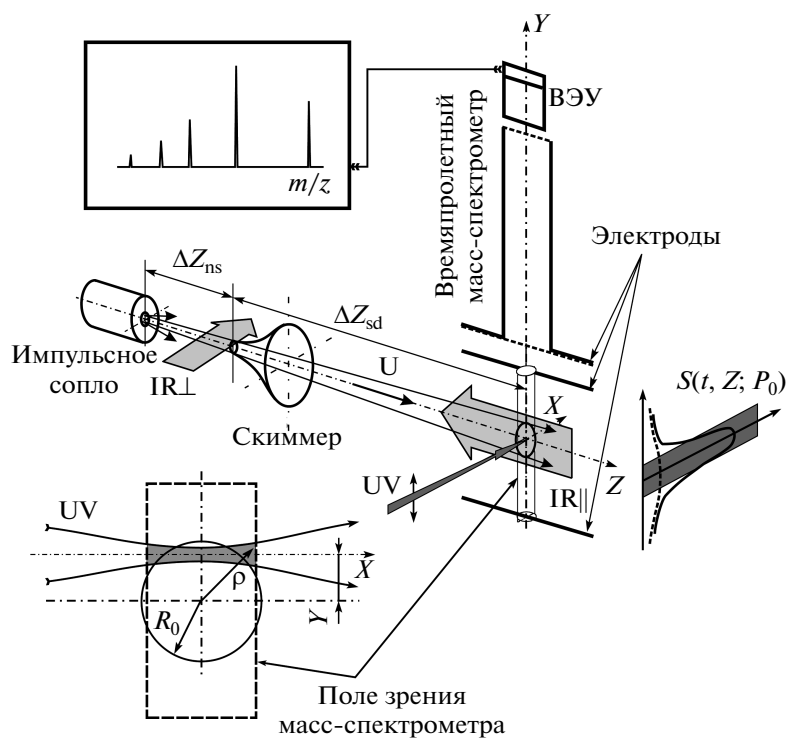


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

масс-спектрометр и две вакуумные камеры с отдельной откачкой — камеру источника молекулярного пучка, откачиваемую до давления не выше  $10^{-5}$  Торр, и камеру времяпролетного масс-спектрометра, которая откачивается до давления примерно  $10^{-7}$  Торр турбомолекулярным насосом. В установку входят также импульсные УФ- и ИК-лазеры, система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Кластеры соответствующего типа генерировались в камере источника путем газодинамического охлаждения либо беспримесного (однородного) молекулярного газа, либо смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем в результате сверхзвукового истечения через импульсное сопло (типа General Valve, диаметр отверстия  $d = 0.8$  мм, длительность токового импульса около 300 мкс). Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне  $P_0 = 0-5$  атм. С помощью скиммера (типа Beam Dynamics, Model 1, диаметр отверстия  $D_S = 0.66$  мм), расположенного на расстоянии 38.5 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким способом пучок, попадал в камеру

времяпролетного масс-спектрометра. На расстоянии 96.5 мм от входного отверстия скиммера этот пучок пересекался с взаимно-перпендикулярными осями масс-спектрометра и пучка ионизирующего УФ-излучения лазера (область перестройки длины волны  $\lambda_{UV} \approx 215-237$  нм). Такое совместное использование многофотонной УФ-ионизации и масс-спектрометрического детектирования обеспечивает возможность диагностики и лазерной УФ-фрагментации кластерных пучков, а также исследование лазерной ИК-фрагментации кластеров [11, 13, 16, 33, 44].

## 2.2. Возбуждение кластеров УФ-излучением

УФ-фотоионизация и фрагментация кластеров производилась второй гармоникой излучения лазера на красителе (область длин волн генерации  $\lambda_{dye} \approx 430-474$  нм, ширина линии  $\lambda_{dye} \approx 0.5$  см $^{-1}$ ) с накачкой эксимерным XeCl-лазером. Вторая гармоника генерировалась с помощью кристалла ВВО. Образующиеся ионы детектировались вторичным электронным умножителем (ВЭУ). УФ-излучение лазера фокусировалось линзой ( $f = 12$  см) (см. рис. 1). Диаметр пятна лазерного излучения в фоку-

се линзы (на уровне  $1/e$ ) составлял  $D_{1/e} \approx 0.13$  мм. Длительность лазерного импульса была 7–10 нс по полувысоте, а плотность энергии в области перетяжки не превышала величину  $\Phi_{UV} \approx 2$  Дж/см<sup>2</sup>. Ионный сигнал с ВЭУ, а также значения энергии импульсов УФ- и ИК-излучения регистрировались на цифровом осциллографе и направлялись в компьютер для накопления и последующей обработки.

Изменение задержки между моментом запуска сопла и импульсом УФ-излучения позволяло регистрировать времяпролетный спектр пучка  $S(t, Y = 0)$  [11, 13, 33], т. е. зависимость концентрации частиц в пучке от времени при прохождении ими области детектирования ( $Y$  — координата вдоль оси масс-спектрометра). Установка позволяла измерять пространственно-временные характеристики кластерного пучка и продуктов фрагментации в зависимости от параметров импульса лазерного УФ-излучения и условий формирования пучка (температуры  $T_0$ , состава и давления  $P_0$  газа над соплом)  $S(t, Z; T_0, P_0; E_{UV}, \lambda_{UV}; m/z)$ , где  $m$  и  $z$  — масса иона и кратность ионизации, а  $Z$  — координата вдоль оси кластерного пучка [11, 13]. Под сигналом с данными параметрами имеется в виду величина, пропорциональная заряду ионного тока в области выбранного массового пика:  $S(m/z) = \int_{\Delta t} j(\tau) d\tau$ .

### 2.3. Возбуждение кластеров ИК-излучением

ИК-фрагментация кластеров производилась перестраиваемым по частоте импульсным ( $\tau_p \approx 150$  нс) либо непрерывным СО<sub>2</sub>-лазерами. В первом случае кластеры возбуждались в камере масс-спектрометра в области пересечения кластерного пучка с лазерным УФ-пучком и осью масс-спектрометра (см. рис. 1). Излучение лазера направлялось навстречу кластерному пучку под малым углом к нему. Соответствующая система обеспечивала синхронизацию всех импульсов во времени. В случае использования непрерывного СО<sub>2</sub>-лазера кластеры возбуждались в области между соплом и скиммером перпендикулярно оси пучка (см. рис. 1), при этом положение лазерного луча можно было сканировать вдоль и поперек этой оси. Мощность лазера составляла около 8 Вт, лазерный пучок имел гауссово распределение в поперечном сечении. Излучение лазера фокусировалось линзой ( $f = 12$  см) в пятно диаметром 0.43 мм. Для нахождения оптимального сигнала и измерения выхода диссоциации кластеров излучение лазера сканировалось вдоль оси  $Y$  (см. рис. 1). Сканированием

УФ-излучения вдоль оси  $Y$  по величине измеряемого сигнала находилась облучаемая СО<sub>2</sub>-лазером область кластерного пучка в зоне детектирования. Плотность потока энергии лазера определялась из соотношения

$$\Phi_{IR} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2} \right] = \frac{2RW}{\pi R^2 U} = \frac{2W}{\pi R U},$$

где  $W$  — мощность лазера,  $\pi R^2$  — сечение пучка,  $2R/U$  — время пролета частиц через пучок,  $U \approx 430$  м/с — скорость направленного движения частиц. При характерном значении мощности ИК-излучения 8 Вт плотность потока энергии составляла  $\Phi_{IR} = 0.0055$  Дж/см<sup>2</sup>.

Молекулы CF<sub>3</sub>I, составляющие кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, легко возбуждаются резонансным излучением СО<sub>2</sub>-лазера (в том числе многофотонным образом [45]) при воздействии на колебание  $\nu_1$  (1075 см<sup>-1</sup> [46]) молекул. Процессы многофотонного ИК-возбуждения и многофотонной диссоциации этих молекул довольно хорошо изучены [47], в том числе в молекулярных пучках и струях [45, 48]. В работе [11] было показано, что молекулы CF<sub>3</sub>I легко образуют кластеры при сверхзвуковом расширении газа из импульсного сопла. Были измерены основные характеристики образующегося пучка кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> и показано, что под действием импульса излучения СО<sub>2</sub>-лазера происходит диссоциация этих кластеров. Характерной особенностью многофотонной УФ-ионизации кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> является образование в результате внутрикластерных реакций молекулярного иона I<sub>2</sub><sup>+</sup>. На основе этого эффекта в [11] была разработана техника детектирования кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> по сигналу I<sub>2</sub><sup>+</sup>. В работе [13] были найдены условия детектирования с помощью многофотонной УФ-ионизации и самих молекул CF<sub>3</sub>I. Тем самым стало возможным изучать также ИК-фрагментацию кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>.

Кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> возбуждались на частоте 1073.28 см<sup>-1</sup> линии 9R(12) СО<sub>2</sub>-лазера, совпадающей с максимумом ИК-поглощения кластеров [11]. При продольном облучении кластеров импульсным лазерным излучением поперечный размер лазерного пучка (примерно 10 мм) существенно превосходил диаметр кластерного пучка (примерно 2 мм), см. рис. 1, так что возбуждаемые кластеры находились практически в однородном поле лазерного излучения. В экспериментах измерялся выход ионов I<sub>2</sub><sup>+</sup> в случае фрагментации однородных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> или суммарный выход ионов I<sub>2</sub><sup>+</sup> + XeI<sup>+</sup> в случае фрагментации смешанных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>(Xe)<sub>m</sub> (см. разд. 3)

в зависимости от плотности потока энергии  $\Phi_{IR}$  возбуждающего ИК-излучения. При этом импульс УФ-излучения воздействовал на кластеры с временной задержкой около 5 мкс относительно начала ИК-импульса. Уменьшение величины ионных сигналов  $I_2^+$  и  $I_2^+ + \text{XeI}^+$  в зависимости от плотности потока энергии  $\Phi_{IR}$  отражал факт фрагментации соответствующих кластеров ИК-излучением.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ $(\text{CF}_3\text{I})_n$ И СМЕШАННЫХ КЛАСТЕРОВ $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$

В наших экспериментах были реализованы три различных способа получения кластеров.

1. Однородные кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  генерировались при истечении через сопло либо беспримесного газа  $\text{CF}_3\text{I}$ , либо смеси газов  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$  или  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$  в соотношении 1/15, когда вероятность формирования смешанных кластеров мала и в основном генерируются однородные (чистые) кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ . Газы-носители (Ar, Xe) использовались с той целью, чтобы имели место более глубокое охлаждение газа при расширении и более эффективная генерация кластеров и чтобы при этом формировались кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  большего размера. Размером кластеров можно было управлять за счет изменения давления газа над соплом. В случае, когда использовалась смесь газов  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$  в соотношении 1/15 при суммарном давлении  $P_0 \leq 1$  атм, генерировались кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  со средним размером  $n \leq 45$  [11, 13]. При возбуждении однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  лазерным УФ-излучением в масс-спектре наблюдались преимущественно ионные пики  $\text{I}^+$  и  $\text{I}_2^+$ . Как показано в работах [11, 13], присутствие в масс-спектре ионного пика  $\text{I}_2^+$  однозначно указывает на наличие в пучке кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ .

2. Кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящиеся внутри кластеров  $(\text{Xe})_m$ , генерировались при истечении через сопло смеси газов  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$  в соотношении 1/100, т.е. сравнительно сильно разбавленной смеси, когда вероятность формирования смешанных кластеров велика и в основном генерируются кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n(\text{Xe})_m$ . Размером кластеров также можно было управлять за счет изменения суммарного давления газа над соплом. При фрагментации полученных кластеров УФ-излучением в масс-спектре кроме ионных пиков  $\text{I}^+$  и  $\text{I}_2^+$  нами были обнаружены довольно интенсивные ионные пики  $\text{XeI}^+$ . Отношение интенсивностей ионных пиков  $\text{I}_2^+$  и  $\text{XeI}^+$  составляло примерно 1/1. Следует отметить, что поскольку температура конденсации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$

(около 100 К) значительно выше температуры конденсации атомов Xe (около 80 К) [49], при газодинамическом охлаждении смеси  $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$  сначала происходит кластеризация молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , а затем на эти кластеры конденсируются атомы Xe. Поэтому можно полагать, что в данном случае кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  находятся внутри кластеров  $(\text{Xe})_m$ . Это утверждение подкрепляется и тем фактом, что энергия связи молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  (около 0.36 эВ [16]) значительно больше энергии связи атомов Xe в кластерах  $(\text{Xe})_m$  (около 0.16 эВ [50]), а частицы с большей энергией связи, как правило, локализируются в центре кластера с меньшей энергией связи частиц [29, 51, 52].

3. Кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящиеся на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$ , генерировались при прохождении кластерного пучка ксенона через «облако» газа  $\text{CF}_3\text{I}$ , предварительно напущенного в камеру анализатора (в пространство за скиммером). Облако молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  формировалось за счет впрыска газа в камеру с помощью второго импульсного сопла, аналогичного описанному выше. При соответствующем выборе условий спустя примерно 15 мс после напуска газ полностью термализовался и в камере устанавливалось квазистационарное давление молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , после чего в камеру впрыскивался кластерный пучок. Давление  $\text{CF}_3\text{I}$  в облаке, в зависимости от условий эксперимента, могло изменяться от  $1.5 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$  Торр. Время существования облака составляло несколько десятков миллисекунд. При прохождении через облако кластеры  $(\text{Xe})_m$  захватывали молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$ , в результате чего формировались смешанные кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n(\text{Xe})_m$ . Поскольку большие кластеры благородных газов имеют твердую структуру [53, 54], можно полагать, что захваченные кластерами  $(\text{Xe})_m$  молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  оставались на поверхности кластеров. В дальнейшем за счет процессов диффузии молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и поверхностных атомов ксенона на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$  формировались кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ . При фрагментации полученных кластеров УФ-излучением в масс-спектре кроме ионных пиков  $\text{I}^+$  и  $\text{I}_2^+$  также были обнаружены интенсивные ионные пики  $\text{XeI}^+$ . Отношение интенсивностей ионных пиков  $\text{I}_2^+$  и  $\text{XeI}^+$  ( $\text{I}_2^+/\text{XeI}^+$ ) составляло примерно 1/2.

В случае генерации кластеров  $(\text{Xe})_m$  вероятность образования кластеров и их средний размер оценивались нами на основе параметра Хагены [55, 56], который дается выражением

$$\Gamma^* = k \frac{(d/\text{tg } \alpha)^{0.85} P_0}{T_0^{2.29}}, \quad (1)$$

где  $d$  — диаметр отверстия сопла (в микрометрах),  $\alpha$  — угол, равный половине угла конуса расходящейся части сопла,  $P_0$  — давление над соплом (в миллибарах),  $T_0$  — температура газа до расширения и  $k$  — константа, которая зависит от типа газа ( $k \approx 5500$  для Xe,  $k \approx 2900$  для Kr,  $k \approx 1700$  для Ar,  $k \approx 180$  для Ne и  $k \approx 4$  для He [57]). Результаты исследований показывают, что эффективная кластеризация газа начинается, когда параметр  $\Gamma^*$  превышает величину 300. В наших экспериментах ( $d = 800$  мкм,  $\alpha = 45^\circ$ ,  $T_0 = 295$  К) при давлении Xe над соплом  $P_0 = 1$  атм параметр Хагены составлял  $\Gamma^* \approx 2700$ . В работе [58] показано, что при использовании импульсного сопла, аналогичного описанному выше, эффективная кластеризация ксенона наблюдается при давлениях  $P_0 \geq 0.2$  атм. Средний размер кластеров ксенона при  $\Gamma^* \approx 2700$  составляет  $m \geq 100$  [58].

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. УФ-фрагментация кластеров

На рис. 2 приведены масс-спектры в случае детектирования кластерного пучка  $(Xe)_m$ , молекул  $CF_3I$  в предварительно созданном облаке газа, пучка смешанных кластеров  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , которые формировались при прохождении кластеров  $(Xe)_m$

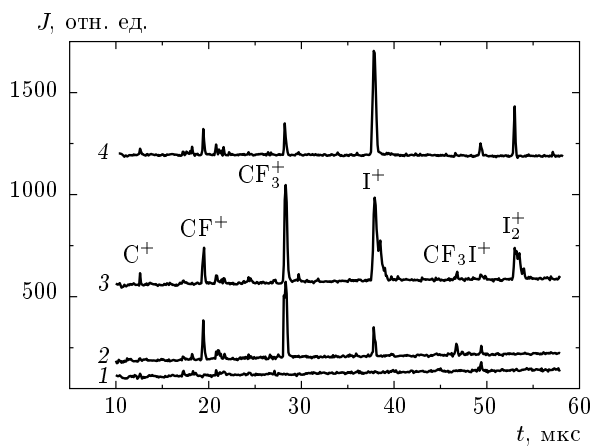


Рис. 2. Времяпролетные масс-спектры, полученные в случае детектирования кластерного пучка  $(Xe)_m$  (1), молекул  $CF_3I$  в предварительно созданном облаке газа (2), пучка смешанных кластеров  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , образованных при прохождении кластерного пучка  $(Xe)_m$  через облако газа  $CF_3I$  (3), и пучка кластеров  $(CF_3I)_n$ , которые генерировались при использовании смеси газов  $CF_3I/Ar$  в соотношении 1/15 (4)

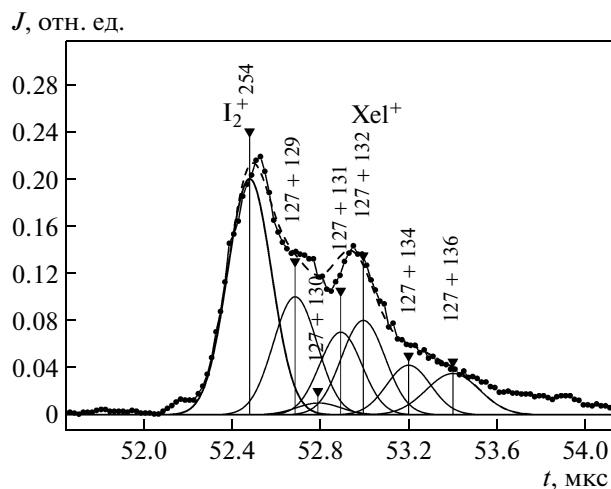
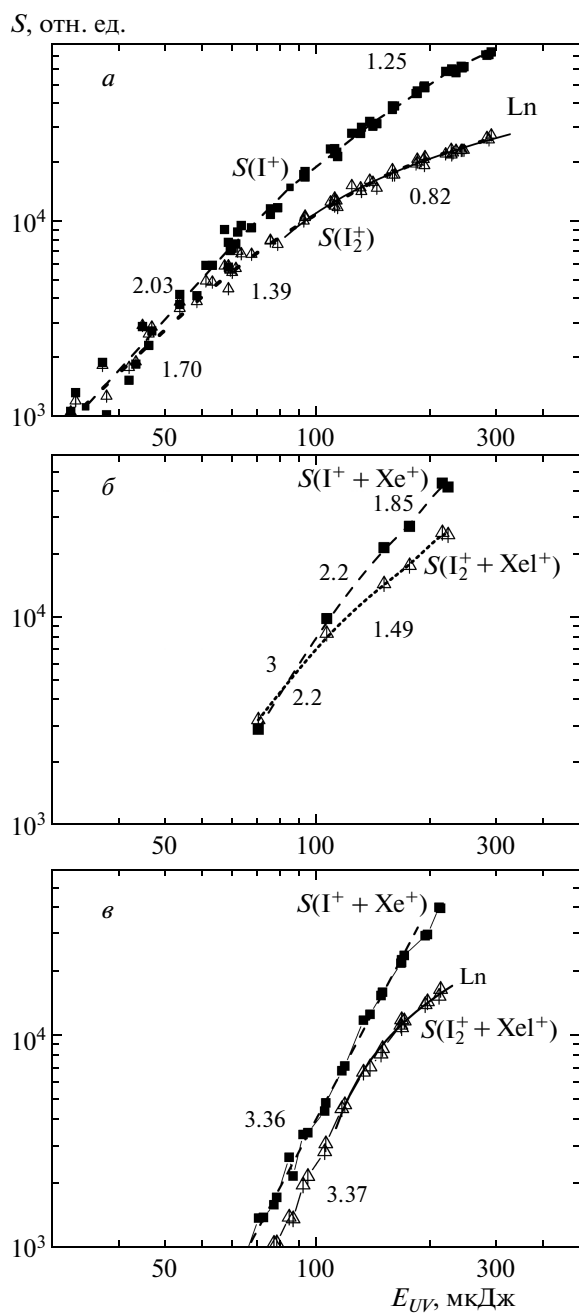


Рис. 3. Фрагмент времяпролетного масс-спектра в области ионных пиков  $I_2^+$  и  $XeI^+$  (в области массовых чисел  $m/z = 254-263$ ) в случае детектирования кластерного пучка  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , сформированного при прохождении кластерного пучка  $(Xe)_m$  через облако газа  $CF_3I$ . Вертикальными линиями показаны положения соответствующих масс-пиков, кривыми Гаусса — ионный пик  $I_2^+$  и ионные пики  $XeI^+$  в соответствии с процентным содержанием изотопов Xe

через облако газа  $CF_3I$ , а также пучка однородных кластеров  $(CF_3I)_n$ , которые генерировались при использовании смеси газов  $CF_3I/Ar$  в соотношении 1/15. В случае кластерного пучка  $(Xe)_m$  никаких ионных пиков, кроме фоновых, в масс-спектре не наблюдается, поскольку на данной длине волны УФ-излучения лазера атомы и кластеры ксенона не ионизовались. В случае детектирования облака свободных молекул  $CF_3I$  наблюдаются ионные пики  $I^+$ ,  $CF_3^+$  и  $CF^+$ , в то время как ионный пик  $I_2^+$  отсутствует, поскольку в облаке нет кластеров  $(CF_3I)_n$ . В случае детектирования кластерного пучка ксенона, прошедшего через облако газа  $CF_3I$ , в масс-спектре наряду с пиками  $I^+$ ,  $CF_3^+$  и  $CF^+$ , наблюдаются довольно интенсивные пики  $I_2^+$  и  $XeI^+$  (см. также рис. 3). Это показывает, во-первых, что молекулы  $CF_3I$  захватываются кластерами  $Xe_m$  и, во-вторых, что при этом на поверхности кластеров  $(Xe)_m$  молекулы  $CF_3I$  образуют собственные кластеры  $(CF_3I)_n$ . В случае детектирования однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  в масс-спектре наблюдаются интенсивные ионные пики  $I^+$  и  $I_2^+$ . Механизмы формирования ионов  $I^+$  и  $I_2^+$  при УФ-фрагментации кластеров  $(CH_3I)_n$  и  $(CF_3I)_n$  подробно изучены в работах соответственно [10] и [14].



**Рис. 4.** Зависимости ионных сигналов  $S(I^+)$  и  $S(I_2^+)$  от энергии УФ-излучения лазера в случае ионизации однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  в пучке (а), кластеров  $(CF_3I)_n$ , локализованных внутри кластеров ксенона (б), и кластеров  $(CF_3I)_n$ , находящихся на поверхности кластеров ксенона (в). Цифрами показаны наклоны соответствующих участков кривых. Символом Ln обозначены участки, имеющие логарифмическую зависимость

На рис. 4 приведены зависимости ионных сигналов  $I^+$  и  $I_2^+$  от энергии УФ-излучения лазера в случае ионизации однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  в пучке, кластеров  $(CF_3I)_n$ , локализованных внутри кластеров  $(Xe)_m$ , и кластеров  $(CF_3I)_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(Xe)_m$ . Цифрами показаны наклоны соответствующих участков приведенных кривых. Отчетливо видна разница в характере полученных зависимостей, а также разница в энергиях, при которых начинается процесс фрагментации кластеров, их ионизация и появление ионов. В случае однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  фрагментация происходит при энергиях УФ-излучения около 20 мкДж (что соответствует плотности потока энергии  $\Phi_{UV} = 150$  мДж/см<sup>2</sup>). В случае же кластеров  $(CF_3I)_n$ , локализованных внутри кластеров  $(Xe)_m$ , а также кластеров  $(CF_3I)_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(Xe)_m$ , фрагментация начинается лишь при энергиях около 60–70 мкДж. Кроме того, для однородных кластеров наблюдается также наиболее слабая зависимость ионных сигналов (вероятности фрагментации) от энергии. Более сильные зависимости ионных сигналов от энергии наблюдаются для кластеров  $(CF_3I)_n$ , локализованных внутри кластеров  $(Xe)_m$ . Наиболее сильные зависимости наблюдаются для кластеров  $(CF_3I)_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(Xe)_m$ .

Разный характер наблюдаемых зависимостей, вероятно, связан с тем, что рассматриваемые кластеры имеют, во-первых, разные температуры, во-вторых, разные сечения поглощения и, в-третьих, разную геометрическую структуру из-за разного размера и разной температуры [54], а также и из-за того, что в смешанных кластерах молекулы  $CF_3I$  локализованы либо внутри, либо на поверхности кластеров.

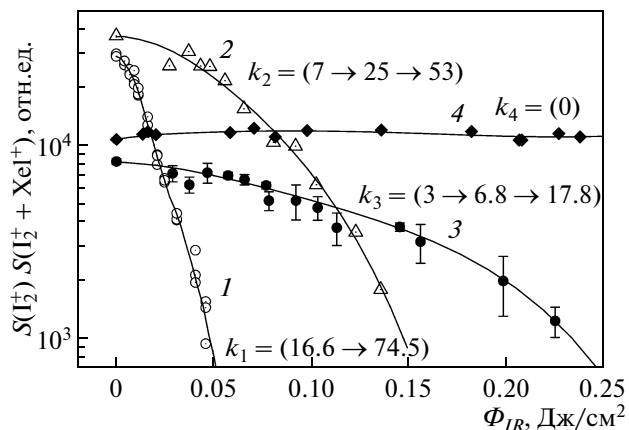
Что касается температуры кластеров, то наиболее «теплыми» являются однородные кластеры  $(CF_3I)_n$  (их температура в пучке составляет 90–100 К [13, 38]). Более холодными оказываются смешанные кластеры  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , получаемые при расширении смеси газов  $CF_3I/Xe$ . Это связано с тем, что температура однородных кластеров  $(Xe)_m$  в кластерном пучке (примерно 80 К [54]) меньше температуры кластеров  $(CF_3I)_n$ . Поэтому температура смешанных кластеров будет находиться в области между 80 и 100 К. Смешанные кластеры  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , которые формировались за счет захвата молекул  $CF_3I$  кластерами  $(Xe)_m$ , вероятно, имеют наиболее низкую температуру (около 80 К). Их температура определяется главным образом температурой кластеров  $(Xe)_m$ , поскольку они захватывают небольшое число молекул. Вместе с

тем отметим, что захваченные (теплые) молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  могут нагреть кластеры  $(\text{Xe})_m$ . Однако эти кластеры, скорее всего, будут стабилизироваться за счет испарения собственных атомов [40, 54].

Сечения поглощения разного типа кластеров определяются их геометрическим размером и энергетической структурой. Геометрические размеры кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  являются наибольшими в случае однородных кластеров, и они меньше в случае смешанных. Вместе с тем сечения поглощения для столь разного типа кластеров, вероятно, зависят от их энергетической структуры сильнее, чем от геометрических размеров. Следует также отметить, что в смешанных кластерах атомы ксенона могут способствовать релаксации поглощенной кластерами энергии и в конечном счете изменению характера зависимостей ионных сигналов от энергии УФ-излучения (приводить к более крутым зависимостям).

Структура кластеров является определяющим фактором при формировании их энергетических спектров. В работах [12, 14, 33] рассмотрена схема фотоионизации и фрагментации свободных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  УФ-излучением на длине волны  $\lambda_{UV} \approx 230$  нм, приведены промежуточные уровни и состояния, благодаря которым значительно облегчается возбуждение молекулы и наличием которых определяется число фотонов, необходимых для возбуждения (а следовательно, и наклон зависимостей ионных сигналов от энергии). Показано, что для ионизации молекулы из основного состояния достаточно поглощение двух лазерных фотонов. Поглощение трех или более фотонов из основного состояния приводит к ионизации молекулы, фрагментации иона и формированию ионных фрагментов. Следовательно, вероятность возбуждения молекулы и число фотонов, необходимых для этого, при фиксированном положении энергетических уровней зависят от длины волны излучения.

В случае кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  из-за взаимодействия молекул между собой и с атомами ксенона положение уровней энергии молекул сильно изменяется [59]. Это может привести как к увеличению, так и уменьшению сечения поглощения молекул в кластере на данной длине волны. Положение уровней и зон энергии будет существенно зависеть от размера, состава и геометрической структуры кластера. Из-за отсутствия необходимых данных привлечение рассматриваемого подхода (в котором учитывались бы уровни энергии молекул в кластерах) для интерпретации полученных нами результатов проблематично. Вероятно, все рассмотренные выше факто-



**Рис. 5.** Зависимости ионных сигналов  $S(\text{I}_2^+)$  и  $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+)$  от плотности потока энергии ИК-излучения лазера в случае фрагментации однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  в пучке (1), кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , локализованных внутри кластеров ксенона (2), и кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся на поверхности кластеров ксенона (3, 4). Цифрами показаны наклоны  $k_i$  соответствующих участков кривых. Энергия ионизирующего УФ-излучения для указанных зависимостей составляет 270 мкДж (1), 220 мкДж (2), 95 мкДж (3) и 109 мкДж (4)

ры влияют на положение уровней энергии молекул в кластерах и эффективность возбуждения кластеров.

#### 4.2. ИК-фрагментация кластеров

На рис. 5 приведены зависимости ионных сигналов  $\text{I}_2^+$  и  $\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+$  от плотности потока энергии излучения ИК-лазера в случае возбуждения однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  в пучке, кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , локализованных внутри кластеров  $(\text{Xe})_m$ , и кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$ . Приведенные в последнем случае две зависимости 3 и 4 различаются тем, что они получены для смешанных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n(\text{Xe})_m$  разного размера и состава. Давления газов  $\text{Xe}$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплами составляли соответственно 1.0 и 1.3 атм в случае зависимости 3 и 2.0 атм и 0.6 атм в случае зависимости 4. Таким образом, в случае зависимости 4, в отличие от зависимости 3, кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  меньшего размера формировались на поверхности кластеров  $(\text{Xe})_m$  большего размера.

Отчетливо наблюдается разница в характере полученных зависимостей, а также разница в плотностях потока энергии, при которых происходит ИК-фрагментация кластеров. В то время как одно-



родные кластеры  $(CF_3I)_n$  эффективно фрагментируют при сравнительно малых плотностях потока энергии лазерного излучения ( $\Phi_{IR} \leq 25$  мДж/см<sup>2</sup>), более высокие плотности потока энергии ( $\Phi_{IR} \approx 75$  мДж/см<sup>2</sup>) необходимы для фрагментации кластеров  $(CF_3I)_n$ , локализованных внутри кластеров  $(Xe)_m$ , и еще более высокие плотности потока энергии ( $\Phi_{IR} \approx 150$  мДж/см<sup>2</sup>) необходимы для фрагментации кластеров  $(CF_3I)_n$ , находящихся на поверхности кластеров  $(Xe)_m$ . В случае смешанных кластеров  $(CF_3I)_n(Xe)_m$ , которые формировались при прохождении кластеров  $(Xe)_m$  через облако газа  $CF_3I$  небольшого давления, т.е. когда небольшого размера кластеры  $(CF_3I)_n$  формировались на поверхности сравнительно больших кластеров  $(Xe)_m$ , фрагментация кластеров  $(CF_3I)_n$  не наблюдалась нами (ионный сигнал не уменьшался) вплоть до плотностей потока энергии около 250 мДж/см<sup>2</sup> (рис. 5, кривая 4).

Быстрое уменьшение ионного сигнала  $I_2^+$  с ростом плотности потока энергии  $\Phi_{IR}$  в случае возбуждения однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  однозначно указывает на то, что происходит фрагментация кластеров, причем их эффективная фрагментация происходит уже при значениях  $\Phi_{IR}$ , намного меньших пороговой плотности энергии для многофотонной ИК-диссоциации свободных молекул (0.3–0.4 Дж/см<sup>2</sup> [47, 48]).

Модель лазерной ИК-фрагментации однородных молекулярных кластеров представлена в работе [16]. Рассмотрим в рамках этой модели возможные причины наблюдаемого характера полученных зависимостей. Фрагментацию кластеров в результате лазерного ИК-возбуждения молекул кластерного пучка можно представить как квазистационарный процесс испарения молекул из кластера при температуре испарения  $T_{ev}$ , которая определяется балансом между поглощаемой кластером энергией и энергией, затрачиваемой на последовательный отрыв молекул от кластера [16]. Эффективность фрагментации можно характеризовать крутизной спада зависимости ионного сигнала от плотности потока энергии ИК-излучения,  $S(I_2^+; \Phi_{IR})$ . В некоторых случаях эту зависимость можно аппроксимировать экспоненциальной функцией вида

$$S(I_2^+; \Phi_{IR}) \propto \exp[-k(\Phi_{IR} - \Phi_0)], \quad (2)$$

где  $\Phi_0$  — плотность потока энергии ИК-излучения необходимая для нагрева кластера до температуры  $T_{ev}$ , при которой устанавливается квазистационарный процесс испарения кластера, а  $k$  — параметр, зависящий от конкретных условий возбуждения и

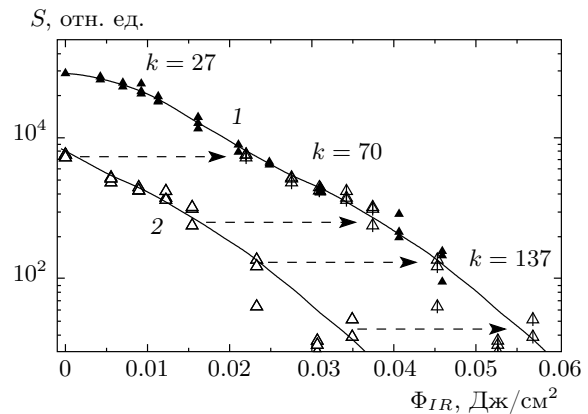


Рис. 6. Зависимости ионного сигнала  $S(I_2^+)$  от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров  $(CF_3I)_n$  разного размера, полученных при давлениях  $P_0(CF_3I/Ar = 1/15)$  газа над соплом 1 атм (1) и 0.5 атм (2). Энергия ионизирующего УФ-излучения составляет 270 мкДж

фрагментации кластера. В работе [13] показано, что эффективность ИК-фрагментации кластера во многом зависит от соотношения между сечением поглощения кластера размером  $n$ ,  $\alpha(n)$ , и энергией, необходимой для отрыва одной молекулы,  $\Delta E(n)$ . В упрощенном случае, если положить  $\alpha(n) = \sigma n$ , а  $\Delta E(n) = \Delta E$ , то  $k = \sigma/\Delta E$ , где  $\sigma$  — сечение поглощения одной молекулы.

Константа скорости испарения  $k_{ev}$  определяется [54] соотношением, аналогичным формуле Аррениуса:

$$k_{ev} = A \exp(-\Delta E/k_B T_{cl}), \quad (3)$$

где  $\Delta E$  — энергия (теплота) испарения на частицу,  $T_{cl}$  — температура кластера,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $A$  — предэкспоненциальный фактор. Видно, что при заданной температуре константа  $k_{ev}$  тем больше, чем меньше энергия испарения  $\Delta E$ .

Из представленных на рис. 5 данных видно, что как для однородных, так и для смешанных кластеров (несмотря на значительные различия) имеет место постепенное увеличение наклона зависимостей (увеличение эффективности фрагментации кластеров) с увеличением плотности потока энергии  $\Phi_{IR}$ .

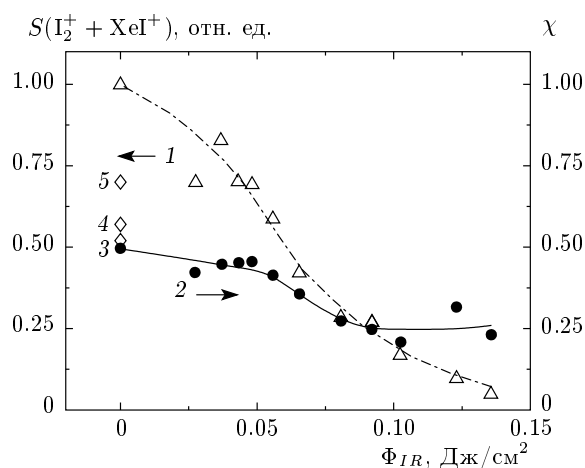
Мы полагаем, что в случае однородных кластеров этот эффект вызван, главным образом, уменьшением размера кластеров (в процессе испарения) и связанным с этим уменьшением энергии связи молекул в кластере [16, 54]. Это подтверждается полученными нами результатами, приведенными на рис. 6, где показаны зависимости ионного сигнала  $S(I_2^+)$  от плотности потока энергии ИК-излучения

для однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  разного размера, которые были получены при разных давлениях газа над соплом. Давление газа  $P_0(\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar} = 1/15)$  над соплом составляло 1 атм в случае зависимости 1, и 0.5 атм в случае зависимости 2. При давлении 0.5 атм генерировались кластеры значительно меньшего размера, чем при 1 атм. Это следует из сравнения величин ионных сигналов  $S(\text{I}_2^+)$  без ИК-возбуждения кластеров. Как следует из рис. 6, в приближении кластерного сигнала соотношением вида  $S(\text{I}_2^+) \propto \exp(-k\Phi_{IR})$  показатель степени составляет (при небольших распадах)  $k = 27 \text{ см}^2/\text{Дж}$  в случае зависимости 1,  $70 \text{ см}^2/\text{Дж}$  в случае зависимости 2, т. е. значительно больше. На рис. 6 видно также, что если экспериментальные значения ионных сигналов, полученные для кластеров меньшего размера (и описываемых кривой 2), параллельно сдвинуть в сторону более высоких плотностей потока энергии (примерно на  $0.022 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ), то они очень хорошо совпадут с экспериментальными результатами, полученными для кластеров большего размера (и описываемыми кривой 1), которые уже претерпели процесс фрагментации до кластеров меньшего размера. Таким образом, эффективность фрагментации хорошо коррелирует с размером кластеров. Отсюда следует, что небольшие кластеры распадаются быстрее, поскольку энергия связи молекул в кластерах уменьшается с уменьшением размера кластеров.

В отличие от однородных молекулярных кластеров, модельное описание лазерной ИК-фрагментации смешанных кластеров на основе полученных нами экспериментальных результатов проблематично, поскольку в модели должно учитываться довольно много неизвестных параметров (сечения ИК-поглощения кластеров, энергии связи составляющих кластер атомов и молекул, а также точный состав и структура кластеров). Все указанные параметры изменяются с изменением размера кластеров в процессе их фрагментации. Кроме того, для модельного описания процесса фрагментации смешанных кластеров необходимо знание не только числа испарившихся из кластера молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , но и числа испарившихся атомов Xe. В описываемых экспериментах число испарившихся атомов Xe нами не измерялось. Для этого необходимы дополнительные эксперименты. Результаты дальнейших исследований, возможно, позволят разработать модель процесса ИК-фрагментации кластеров смешанного типа. Ниже мы рассмотрим фрагментацию смешанных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ , используя концепцию испарительного ансамбля [16, 50, 54].

В случае кластеров смешанного типа  $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$  имеется несколько разных значений энергии связи (в нулевом приближении): для молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  между собой, для атомов Xe между собой и для молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  с атомами Xe. В результате при ИК-возбуждении кластера сначала будут преимущественно испаряться частицы, имеющие наименьшую энергию связи (это атомы Xe). Они испаряются при характерной для них температуре  $T_{ev}$ . Эта температура недостаточна для эффективного испарения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , количество которых в кластере отслеживается величиной сигнала  $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{IR})$ . Очевидно, что в этом случае для отрыва от кластера одной молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  требуется (с учетом энергии, уходящей на испарение части атомов Xe) большее количество поглощаемой энергии, чем в случае однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ . В поведении сигнала (на начальном участке) это отражается более пологими зависимостями  $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{IR}) \propto \exp[-k(\Phi - \Phi_0)]$  (с меньшим параметром  $k$ ). Однако по мере испарения атомов Xe их роль в испарительном процессе падает и отток энергии на их испарение уменьшается. В результате растет температура испарения, а вместе с ней и вероятность испарения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ . Эффективность фрагментации увеличивается и в пределе стремится к эффективности фрагментации однородных кластеров. В поведении сигнала это выражается соответствующим увеличением крутизны спада зависимости  $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{IR})$  (ростом  $k(\Phi)$ ) по мере увеличения плотности потока энергии  $\Phi_{IR}$  (см. рис. 5).

На поведение наблюдаемых зависимостей оказывают влияние, как и в случае УФ-фрагментации кластеров (см. разд. 4.1), начальные параметры кластера (размер, состав (соотношение  $m/n$ ), структура, температура), которые зависят от условий формирования кластеров. Описанное выше поведение зависимостей отчетливо проявляется в экспериментах с кластерами среднего размера с соизмеримым соотношением компонент (см. кривые 2 и 3, рис. 5). Увеличение количества атомов Xe должно приводить к затруднению фрагментации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  в составе кластеров смешанного типа  $(\text{CF}_3\text{I})_n(\text{Xe})_m$  особенно при значительном избытке атомов Xe в кластере. Так, небольшие кластеры  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , находящиеся на поверхности больших кластеров  $(\text{Xe})_m$  ( $n < m$ ), при используемых плотностях потока энергии ИК-излучения вовсе не подвергаются фрагментации: ионный сигнал не уменьшается с увеличением плотности потока энергии (см. рис. 5, кривая 4). Как отмечено выше, это связано с тем,



**Рис. 7.** Относительный вклад ионов  $XeI^+$  в суммарный сигнал кластерной составляющей пучка при разных условиях генерации и степени фрагментации кластеров смешанного типа: 1 — поведение ионного сигнала  $S(I_2^+ + XeI^+; \Phi_{IR})$  в случае диссоциации кластеров смешанного типа  $(CF_3I)_nXe_m$ , сгенерированных при расширении газа  $(CF_3I+Xe, 1/100)$  при давлении над соплом  $P_0(CF_3I + Xe) = 2.0$  атм; 2 — относительный вклад ионов  $XeI^+$  в сигнал кластерной составляющей пучка  $S(I_2^+ + XeI^+; \Phi_{IR})$ , т.е.  $\chi = S(XeI^+)/S(I_2^+ + XeI^+)$  при ИК-диссоциации кластеров в зависимости от плотности энергии ИК-возбуждения; 3–5 — отношения  $\chi$  ионных сигналов для кластеров, полученных адсорбцией молекул  $CF_3I$  на поверхность чисто ксеноновых кластеров  $(Xe)_m$  при  $P_0(Xe) = 1.0$  атм и  $P_0(CF_3I) = 1.3$  атм (3);  $P_0(Xe) = 2.0$  атм и  $P_0(CF_3I) = 0.6$  атм (4);  $P_0(Xe+Ar) = 2.0$  атм и  $P_0(CF_3I) = 0.6$  атм (5)

что поглощенная кластерами  $(CF_3I)_n$  энергия в смешанных кластерах  $(CF_3I)_n(Xe)_m$  тратится на испарение атомов ксенона, поскольку их энергия связи в кластере меньше энергий связи молекул  $CF_3I$  как между собой, так и с атомами ксенона [16, 50]. Поэтому при используемых плотностях потока энергии процесс не доходит до испарения молекул  $CF_3I$ .

Начальное соотношение  $CF_3I/Xe$  в смешанном кластере и его изменение в процессе фрагментации косвенно находит свое отражение в величине вкладов ионов  $I_2^+$  и  $XeI^+$  в суммарный сигнал  $S(I_2^+ + XeI^+)$ . Наглядным примером служат экспериментальные данные по измерению относительного вклада иона  $XeI^+$  в суммарный сигнал  $S(I_2^+ + XeI^+)$  (рис. 7). Кривой 2 на рис. 7 показано поведение отношения  $\chi = S(XeI^+)/S(I_2^+ + XeI^+)$  при ИК-фрагментации кластеров смешанного типа в зависимости от плотности потока энергии

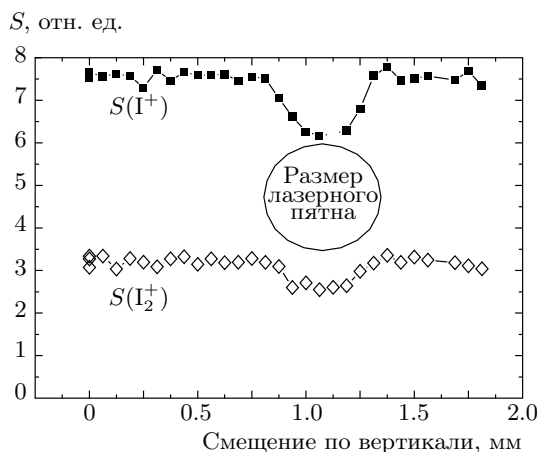
ИК-излучения. Как видно, это отношение в процессе фрагментации уменьшается от первоначальной величины 1/2 до 1/4 при плотности потока энергии возбуждающего ИК-излучения около 0.1 Дж/см<sup>2</sup>, когда примерно 75 % молекул  $CF_3I$  испарились из кластера (см. кривую 1, рис. 7). Уменьшение этого отношения, несомненно, связано с преимущественным уменьшением относительной доли числа атомов ксенона в смешанных кластерах по мере их фрагментации. Это находится в полном согласии с приведенными ранее качественными соображениями.

Приведенные выше экспериментальные данные получены с использованием кластеров, сгенерированных при расширении смеси газов  $(CF_3I/Xe = 1/100)$  при суммарном давлении над соплом  $P_0(CF_3I + Xe) = 2.0$  атм. При этом начальное отношение ионных сигналов составляло  $\chi = 0.50$ , а показатель экспоненты  $k_i$ , характеризующий эффективность фрагментации кластеров, менялся по мере возрастания  $\Phi_{IR}$  в диапазоне  $k_2 = (7 \rightarrow 25 \rightarrow 53)$  см<sup>2</sup>/Дж (см. рис. 5, кривая 2).

Несколько большее значение отношения ионных сигналов,  $\chi = 0.52$  (см. 3 на рис. 7), наблюдалось для кластеров, полученных адсорбцией молекул  $CF_3I$  на поверхность чисто ксеноновых кластеров в условиях прохождения не слишком больших кластеров  $(Xe)_m$  ( $P_0(Xe) = 1.0$  атм над соплом) через газ  $CF_3I$  повышенной концентрации ( $P_0(CF_3I) = 1.3$  атм над соплом, создающим «облако» газа  $CF_3I$ ). При этом наблюдалась более низкая эффективность фрагментации кластеров — показатель экспоненты менялся в диапазоне  $k_3 = (3 \rightarrow 6.8 \rightarrow 17.8)$  см<sup>2</sup>/Дж (см. рис. 5, кривая 3).

Еще большее значение отношения ионных сигналов,  $\chi = 0.57$  (см. 4 на рис. 7), наблюдалось нами в случае смешанных кластеров, полученных в условиях прохождения кластеров  $(Xe)_m$  повышенного размера ( $P_0(Xe) = 2.0$  атм над соплом) через газ  $CF_3I$  пониженной концентрации ( $P_0(CF_3I) = 0.6$  атм над соплом). В этом случае фрагментация кластеров  $(CF_3I)_n$  в составе смешанных кластеров при используемых плотностях потока энергии вообще не наблюдалась — показатель экспоненты  $k_4 \approx 0$  (см. рис. 5, кривая 4).

Максимальное значение отношения ионных сигналов,  $\chi = 0.7$  (см. 5 на рис. 7), было получено для смешанных кластеров, образованных в условиях прохождения кластеров  $(Xe)_m$  значительного размера ( $P_0(Xe+Ar) = 2.0$  атм над соплом) через газ  $CF_3I$  пониженной концентрации ( $P_0(CF_3I) = 0.6$  атм над соплом). Более глубокая кластеризация Хе достигалась добавлением Ar в качестве газа носителя. В

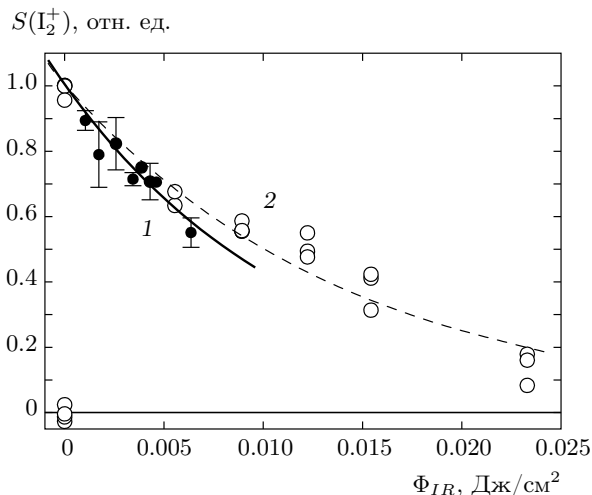


**Рис. 8.** Результаты измерений ионных сигналов  $S(I^+)$  и  $S(I_2^+)$  при поперечном сканировании сверхзвуковой струи ИК-излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера на расстоянии 21 мм от сопла. Мощность излучения лазера  $W \approx 8$  Вт. Давление и состав газа над соплом  $P_0(\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar} = 1/15) = 1.1$  атм

этом случае фрагментация кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  также не наблюдалась.

Полученные нами результаты показывают, что при возбуждении смешанных кластеров испарение атомов ксенона (как менее связанных) приводит к релаксации поглощенной энергии и, в конечном счете, к изменению характера зависимостей ионных сигналов от плотности потока энергии ИК-излучения, а именно, к более пологим зависимостям из-за более высокой стабильности кластеров.

Сделанное выше предположение о квазистационарном характере распада кластеров в результате резонансного возбуждения входящих в них молекул ИК-излучением лазера подтверждаются экспериментами с непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером. На рис. 8 приведены результаты измерений ионных сигналов  $S(I^+)$  и  $S(I_2^+)$  при поперечном сканировании сверхзвуковой струи ИК-излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера. При пересечении лазерным пучком траектории частиц, проходящих впоследствии через скиммер в область регистрации пучка, в кластерных сигналах  $S(I^+)$  и  $S(I_2^+)$  наблюдается хорошо выраженный провал (до 20–25 %) с характерным размером, близким к диаметру лазерного пучка. На рис. 9 приведены зависимости ионного сигнала  $S(I_2^+)$  от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  излучением непрерывного и импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера.



**Рис. 9.** Зависимости ионного сигнала  $S(I_2^+)$  от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  непрерывным (темные кружки и кривая 1) и импульсным (светлые кружки и кривая 2)  $\text{CO}_2$ -лазером. Светлыми кружками показаны результаты, представленные кривой 2 на рис. 6. Давление и состав газа над соплом  $P_0(\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar} = 1/15) = 0.5$  атм в обоих случаях

Наблюдается довольно хорошее согласие данных, полученных в этих двух случаях. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при возбуждении кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  ИК-импульсами длительностью более  $10^{-7}$  нс фрагментацию кластеров можно рассматривать как квазистационарный процесс испарения составляющих их атомов и молекул из кластера.

Эффективная релаксация энергии в смешанных кластерах за счет испарения атомов (или молекул), имеющих небольшую энергию связи в кластере, наблюдалась в ряде работ [29–31, 40, 60, 61]. Так, в работе [60] наблюдалось охлаждение смешанных кластеров  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  за счет испарения атомов аргона и было установлено, что захват молекул  $\text{SF}_6$  кластерами  $\text{CO}_2$  наблюдается только в том случае, когда кластеры  $\text{CO}_2$  охлаждаются за счет испарения с них атомов газа-носителя. В работе [61] наблюдалось значительное подавление лазерной УФ-фрагментации смешанных кластеров воды, генерируемых при расширении молекул воды с газами-носителями (по сравнению с кластерами, полученными без газа-носителя), и формирование «непротонированных» кластерных ионов из-за быстрого охлаждения кластерных ионов воды за счет испарения связанных с ними атомов газа-носителя.

Известно также, что именно за счет испарения атомов происходит стабилизация температуры наноклапелек сверхтекучего гелия при захвате молекул капельками [29–31]. Испарение слабосвязанных атомов из смешанных молекулярно-атомных кластеров является эффективным каналом релаксации энергии. Убедительной демонстрацией этого являются и результаты недавних экспериментов по наблюдению дезинтеграции кластеров аргона в результате захвата ими колебательно-высоковозбужденных молекул SF<sub>6</sub> в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках [40, 41].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена фрагментация УФ- и ИК-излучением лазера трех различного типа кластеров в молекулярном пучке — однородных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> и смешанных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>(Xe)<sub>m</sub>, в которых кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> находятся либо внутри, либо на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>.

Показано, что однородные кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> и кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, локализованные внутри или на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>, имеют разную стабильность по отношению к УФ-фрагментации (на длине волны λ<sub>UV</sub> ≈ 230 нм) и разные зависимости вероятности фрагментации от энергии УФ-излучения. Наиболее слабая зависимость вероятности фрагментации от энергии, а также фрагментация при малых энергиях наблюдаются для однородных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, более сильная зависимость — для кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, локализованных внутри кластеров (Xe)<sub>m</sub>, и наиболее сильная зависимость — для кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, находящихся на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>. Различие в характере полученных зависимостей, вероятно, связано с тем, что разные типы кластеров имеют разную энергетическую структуру из-за разных размеров, температуры и геометрической структуры, что, в конечном счете, существенно влияет на характер процесса возбуждения, ионизации и фрагментации кластеров.

Установлено, что однородные кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> и кластеры (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, локализованные внутри или на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>, имеют разную стабильность и по отношению к фрагментации ИК-излучением и разные зависимости вероятности фрагментации от плотности потока энергии ИК-излучения. Наиболее сильная зависимость вероятности фрагментации от плотности потока энергии, а также фрагментация при малых плотностях энергии наблюдаются для однородных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, более

слабая зависимость — для кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, локализованных внутри кластеров (Xe)<sub>m</sub>, и наиболее слабая зависимость — для кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, находящихся на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>.

Основной причиной более высокой стабильности (менее эффективной ИК-фрагментации) кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>, локализованных внутри или на поверхности кластеров (Xe)<sub>m</sub>, является наличие в указанных кластерах эффективного канала релаксации поглощенной энергии — испарения атомов ксенона. Различие в характере полученных зависимостей, как и в случае УФ-фрагментации, может быть связано также с тем, что разные типы кластеров имеют разную энергетическую структуру из-за разных размеров, температуры и геометрической структуры.

Показано, что при фрагментации смешанных кластеров (CF<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>(Xe)<sub>m</sub>, которые формируются за счет захвата молекул CF<sub>3</sub>I кластерами (Xe)<sub>m</sub>, а также при использовании смеси газов CF<sub>3</sub>I/Xe в соотношении 1/100, образуются ионы XeI<sup>+</sup>. Отношение интенсивностей ионных пиков I<sub>2</sub><sup>+</sup> и XeI<sup>+</sup> зависит как от способа, так и от условий получения кластеров. Оно изменяется по мере фрагментации кластеров из-за преимущественного испарения из кластера атомов ксенона.

Эксперименты по диссоциации кластеров излучением импульсного и непрерывного CO<sub>2</sub>-лазеров подтвердили, что диссоциация кластеров является квазистационарным (по крайней мере, на временах более 100 нс) процессом испарения входящих в него частиц. Эффективность диссоциации не зависит от интенсивности ИК-излучения и определяется плотностью потока энергии возбуждающего излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-00401, 13-02-00260).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1988).
2. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992).
3. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, New York (2000).
4. A. W. Castleman and K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).

5. J. F. Winkel, C. A. Woodward, A. B. Jones, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **103**, 5177 (1995).
6. C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
7. A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis et al., *J. Phys. D* **30**, 709 (1997).
8. J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gee et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 215 (1997).
9. R. R. Smith, D. R. Killelea, D. F. DelSesto, and A. L. Utz, *Science* **304**, 992 (2004).
10. K. V. Vidma, A. V. Baklanov, E. B. Khvorostov et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 204301 (2005).
11. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
12. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **46**, 59 (2008).
13. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
14. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок и др., *ЖЭТФ* **139**, 5 (2011).
15. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман и др., *ЖЭТФ* **142**, 644 (2012).
16. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
17. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 121 (2006).
18. V. N. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell, and K. H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 347 (2011).
19. C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001).
20. W. Christen and U. Even, *J. Phys. Chem.* **102**, 9420 (1998).
21. K. Nordlund, T. T. Jaervi, R. Meinander, and J. Samela, *Appl. Phys. A* **91**, 561 (2008).
22. K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi, and P. Milani, *J. Phys. D* **39**, R439 (2006).
23. N. Toyoda and I. Yamada, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 1471 (2008).
24. R. E. Palmer, S. Pratontep, and H. G. Doyen, *Nature Mater.* **2**, 443 (2003).
25. T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **83**, 4958 (1985).
26. S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **102**, 2302 (1995).
27. K. K. Lehmann and G. Scoles, *Science* **279**, 2065 (1998).
28. J. P. Toennis, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley, *Phys. Today* **54**(2), 31 (2001).
29. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).
30. J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
31. Г. Н. Макаров, *УФН* **176**, 1155 (2006).
32. J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gee, O. Sublemontier, and J. P. Visticot, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**(2), 215 (1997).
33. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **97**, 800 (2013).
34. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 712 (2009).
35. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **484**(1–3), 14 (2009).
36. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **137**, 646 (2010).
37. Г. Н. Макаров, *УФН* **181**, 365 (2011).
38. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Laser Phys.* **21**, 120 (2011).
39. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 123 (2011).
40. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 82 (2013).
41. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **146**, 455 (2014).
42. В. С. Летохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Наука, Москва (1987).
43. K. W. D. Ledingham and R. P. Singhal, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **163**, 149 (1997).
44. V. M. Apatin, V. N. Lokhman, G. N. Makarov et al., *Laser Phys. Lett.* **12**, 016002 (2015).
45. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
46. W. Fuss, *Spectrochim. Acta A* **38**, 829 (1982).
47. В. Н. Баграташвили, В. С. Должиков, В. С. Летохов и др., *ЖЭТФ* **77**, 2238 (1979).
48. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *КЭ* **25**, 545 (1998).
49. *Справочник химика*, т. 1, под ред. Б. П. Никольского, Госхимиздат, Ленинград (1963).
50. Б. М. Смирнов, *УФН* **171**, 1291 (2001).

51. S. S. Kim and G. D. Stein, *J. Appl. Phys.* **51**, 6419 (1980).
52. S. Goyal, G. N. Robinson, D. L. Schutt, and G. Scoles, *J. Phys. Chem.* **95**, 4186 (1991).
53. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**(1-3), 95 (1981).
54. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
55. O. F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
56. O. F. Hagena, *Z. Phys. D* **4**, 291 (1987).
57. J. Wormer, V. Guzielski, J. Stapelfeld, and T. Moller, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 321 (1989).
58. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **134**, 851 (2008).
59. L. Poth, Q. Zhong, J. V. Ford, and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **109**, 4791 (1998).
60. A. V. Jones, C. A. Woodward, J. F. Winkel, and A. J. Stace, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **133**, 83 (1994).
61. R. T. Jongma, Y. H. Huang, S. M. Shi, and A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8847 (1998).