

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХБЫСТРОЙ ДИНАМИКИ РАСПАДА КЛАСТЕРОВ ЙОДИДОВ ТИПА $(R-I)_n$ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ ПОД ПОРОГ ИОНИЗАЦИИ

Д. Г. Пойдашев*, В. О. Компанец, В. Н. Лохман, С. В. Чекалин, Е. А. Рябов

*Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 2017 г.

Представлено исследование динамики распада кластеров $(IF_2CCOF)_n$, $(CF_3I)_n$ и $(CH_3I)_n$, индуцированного УФ-излучением фемтосекундной длительности ($\lambda = 266$ нм). Использована техника УФ-возбуждения и фотоионизационного зондирования ($\lambda = 400$ нм) в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией. Обнаружено, что кластеры, возбужденные в ридберговские состояния, лежащие ниже границы ионизации, в результате последующих релаксационных процессов распадаются с образованием свободных нейтральных молекул. Предложен механизм процесса электронно-колебательной релаксации, получены данные о характерных временах разных стадий этого процесса.

DOI: 10.7868/S0044451017120069

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию кластеров йодидов типа $(R-I)_n$ вызван обнаружением молекулярного йода среди продуктов их фотофрагментации под действием лазерного УФ-излучения. Молекулярный йод наблюдался как в виде нейтрального продукта однофотонной фрагментации димеров $(CH_3I)_2$ [1], так и в виде иона I_2^+ при многофотонной ионизации (МФИ) этих объектов [2]. В дальнейшем ион молекулярного йода I_2^+ наблюдался при УФ МФИ кластеров $(CF_3I)_n$ [3, 4] и $(IF_2CCOF)_n$ (см., например, [5]). При использовании УФ-излучения фемтосекундной длительности для осуществления МФИ кластеров $(CF_3I)_n$ также наблюдался ион I_2^+ , и с помощью техники «накачка–зондирование» были измерены характерные времена внутрискластерных процессов, приводящих к его образованию [6]. В целом, несмотря на существенные различия в характере возбуждения кластеров лазерными импульсами наносекундной и фемтосекундной длительности, молекулярный йод можно использовать в качестве маркера наличия кластеров в молекулярной струе.

Электронная структура молекул CF_3I и CH_3I изучена достаточно подробно. В частности, многочисленные исследования, посвященные молекуле CH_3I , показали распадный характер первого возбужденного состояния \dot{A} , образованного при переходе $5p\pi$ -электрона на разрыхляющую σ^* -орбиталь связи C–I. Время жизни этого состояния лежит в субпикосекундном диапазоне [7]. Ридберговские состояния молекулы CH_3I образуются при электронных переходах с $5p$ -орбитали атома йода на $6s$ - или $6p$ -орбиталь. Распад высоколежащих ридберговских состояний в этой молекуле исследовался в работах [8, 9], где показано, что характерные времена лежат в 100 фс диапазоне и наиболее вероятный канал распада — диссоциация молекулы с разрывом связи C–I. Об энергетической диаграмме уровней молекулы CF_3I можно получить представление, исходя из данных работы [10]. Спектр определяется переходами, аналогичными случаю молекулы CH_3I . Характерные времена диссоциативных процессов в молекуле CF_3I лежат в тех же временных рамках [10]. Молекула IF_2CCOF изучена значительно хуже, однако энергетическая структура электронных переходов определяется электронными переходами с орбитали атома йода.

Сверхбыстрая динамика диссоциации димеров $(CH_3I)_2$ впервые исследовалась в работе [11], авто-

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

ры которой использовали фемтосекундное лазерное излучение на длине волны $\lambda = 277$ нм для одно-квантового УФ-возбуждения в \tilde{A} -полосе поглощения и импульсы с $\lambda = 304$ нм для ионизации продуктов диссоциации. Эти эксперименты позволили предложить механизмы образования молекулярного йода I_2 и определить времена жизни возбужденных комплексов, из которых образуется I_2 . Возбуждение кластеров $(CH_3I)_n$ в ридберговские состояния при двухфотонном поглощении на длине волны $\lambda = 270$ нм и фемтосекундная динамика их диссоциации исследовалась авторами работы [12]. Им удалось проследить эволюцию распада высоковозбужденных электронных состояний в кластеризованной молекуле CH_3I на временах до нескольких десятков пикосекунд. Результаты работы [12] более подробно обсуждаются ниже.

Динамика распада кластеров в основном электронном состоянии при возбуждении молекул резонансным фемтосекундным ИК-излучением исследована в недавней работе [13]. В эксперименте детектировались продукты распада кластера — свободные молекулы, при этом динамика распада была обусловлена процессами внутримолекулярного и внутрикластерного перераспределения колебательной энергии. Оказалось, что скорость распада кластера можно описать, используя только один параметр — квазистационарную температуру кластера T .

Целью данной работы является прямое наблюдение динамики распада кластеров йодидов типа $(R-I)_n$ в широком диапазоне времен при электронном возбуждении молекул, составляющих кластер, фемтосекундным УФ-излучением на длине волны $\lambda = 266$ нм в ридберговские состояния, лежащие под границей ионизации. В частности, представляет интерес выявление механизма распада и влияние на его скорость внутрикластерных процессов перераспределения энергии. Для демонстрации большинства экспериментальных результатов в этой статье мы выбрали кластеры $(IF_2CCOF)_n$, однако закономерности, выявленные в рамках работы, присущи кластерам всех трех исследуемых молекул: $(IF_2CCOF)_n$, $(CF_3I)_n$ и $(CH_3I)_n$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В эксперименте использовалась установка, подробно описанная в работе [6], поэтому здесь ограничимся указанием условий, при которых проводились измерения. Основу экспериментального ком-

плекса составляет фотоионизационный времяпролетный масс-спектрометр (TOF MS) в комбинации с импульсным соплом — источником молекулярных и кластерных пучков. Коллимированный пучок частиц формируется с помощью скиммера (Beam Dynamics, Model 1, диаметр отверстия скиммера $d_{skim} = 0.49$ мм), установленного на расстоянии 55 мм от импульсного сопла (General Valve, диаметр отверстия сопла $d_{nozzle} = 0.8$ мм), и направляется в камеру TOF MS, где на оси масс-спектрометра пересекается с лазерными пучками. Характерный диаметр кластерного пучка в области ионизации составлял $D_{clust} = 1.8$ мм. В зависимости от условий истечения из сопла возможна генерация чисто молекулярных пучков и пучков с различной степенью кластеризации вплоть до чисто кластерных пучков. Получение чисто молекулярного либо чисто кластерного пучка возможно при регулировании длительности импульса, открывающего сопло. Кластеры $(CF_3I)_n$, $(CH_3I)_n$ и $(IF_2CCOF)_n$ генерировались при сверхзвуковом истечении в вакуум газообразной смеси исследуемых молекул с Ar соотношением 1 : 15 при общем давлении $P_0 = 200$ кПа и комнатной температуре. Время задержки между моментом срабатывания сопла и зондированием лазерным излучением выбиралось так, чтобы воздействовать на область кластерного пучка, содержащую минимально возможную «примесь» мономерной составляющей.

Для оценки среднего размера N образующихся кластеров можно использовать соотношение Хагены [14], а также воспользоваться данными, полученными в экспериментах по диссоциации кластеров $(CF_3I)_n$ под действием лазерного ИК-излучения [4, 15]. По нашим оценкам в условиях эксперимента, указанных выше, $N \approx 100$.

В качестве источника фемтосекундного излучения использовался титан-сапфировый лазер (Spectra Physics, $\lambda = 800$ нм, $\tau_{pulse} = 50$ фс, $F = 1$ кГц), излучение которого преобразовывалось с помощью нелинейных кристаллов ВВО для получения лазерных импульсов на частоте второй ($\lambda = 400$ нм) и третьей ($\lambda = 266$ нм) гармоник, длительность которых составляла $\tau_{pulse} \approx 100$ фс. УФ-импульсы на длине волны $\lambda = 266$ нм (импульсы накачки) использовались для возбуждения молекул, составляющих кластер, в электронные состояния, лежащие ниже границы ионизации. Лазерные импульсы на длине волны $\lambda = 400$ нм (зондирующие импульсы) использовались для МФИ исследуемых частиц, а образующиеся в процессе МФИ ионы детектировались с помощью TOF MS.

Время задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом плавно регулировалось с помощью оптической линии задержки, энергия в каждом из этих импульсов могла быть изменена независимо с помощью дисковых ослабителей. После линии задержки оба импульса были сведены на делительной пластинке и далее распространялись коаксиально. Фокусировка в камеру масс-спектрометра осуществлялась с помощью одной и той же линзы (с фокусным расстоянием $f = 30$ см).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. МФИ молекул и кластеров фемтосекундным излучением на длине волны $\lambda = 400$ нм

В качестве метода зондирования кластеров, как отмечалось выше, использовалась МФИ этих частиц фемтосекундным излучением на длине волны $\lambda = 400$ нм. Характерный масс-спектр продуктов ионизации, образующихся при МФИ кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$, представлен на рис. 1а. Наличие кластеров в пучке сопровождалось появлением в масс-спектре пиков с массами, превышающими массу молекулярного иона IF_2CCOF^+ (обозначен M^+ на рис. 1а). Общим свойством, объединяющим кластеры всех исследуемых молекул, является наличие в масс-спектре интенсивного пика I_2^+ — характерного маркера кластеров из молекул йодидов типа $(\text{R-I})_n$. Из рис. 1а видно, что МФИ кластеров нерезонансным фемтосекундным излучением при плотности энергии излучения $\Phi_{400} = 0.2$ Дж/см² сопровождается глубокой фрагментацией, и в масс-спектре присутствуют мелкие ионные фрагменты, такие как C^+ , CF^+ , CF_3^+ , I^+ и другие. Подобная картина имеет место и при МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ и $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Отметим, что пик M^+ на рис. 1а практически отсутствует.

Если в пучке присутствуют только мономеры, например, IF_2CCOF , то при МФИ на длине волны $\lambda = 400$ нм в широком диапазоне плотностей энергии лазерного излучения, в отличие от случая МФИ кластеров, наиболее интенсивный пик в масс-спектре соответствует молекулярному иону IF_2CCOF^+ . Зависимость выхода молекулярного иона от плотности энергии лазерного излучения в случае наличия в пучке только мономеров представлена на рис. 2.

Экспериментальные точки на рис. 2а хорошо аппроксимируются степенной функцией вида $S_{\text{ion}}(\Phi_{400}) \sim (\Phi_{400})^m$, где показатель степени

Ионный ток, отн. ед.

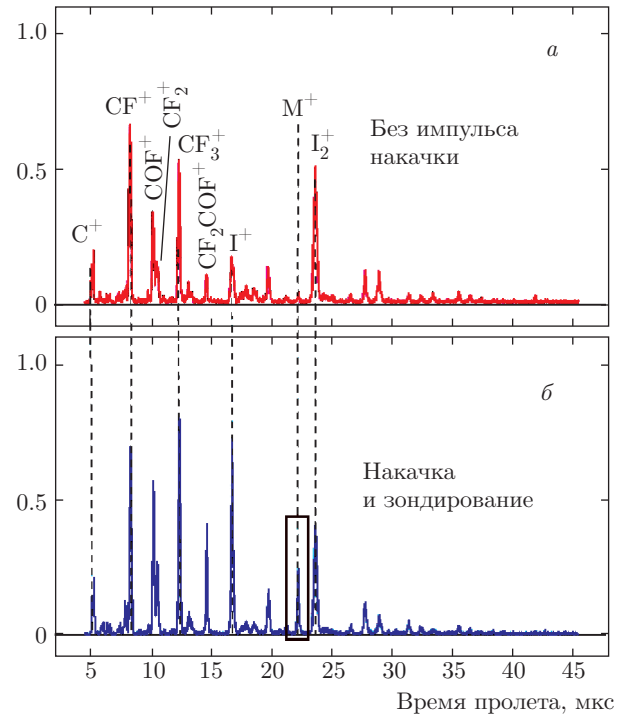


Рис. 1. Масс-спектры кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$, полученные при ионизации зондирующим импульсом на длине волны $\lambda = 400$ нм ($\Phi_{400} = 0.2$ Дж/см²): а) в отсутствие импульса накачки (на длине волны $\lambda = 266$ нм); б) при наличии импульса накачки ($\Delta\tau_{\text{delay}} \approx 1.5$ нс). M^+ — обозначение молекулярного иона IF_2CCOF^+

$m = 2.9$ (сплошная прямая на рис. 2а). Подобное поведение сигнала молекулярного иона типично для процесса МФИ, при этом по величине m можно судить о количестве квантов излучения, необходимых для достижения потенциала ионизации. В случае исследуемых молекул йодидов с потенциалом ионизации около 10 эВ для ионизации, в частности, молекулы IF_2CCOF из основного электронного состояния (при отсутствии колебательного возбуждения) требуется четыре кванта излучения с длиной волны $\lambda = 400$ нм ($\hbar\omega = 3.1$ эВ), это превышает наблюдаемую в эксперименте величину m , что может быть связано с быстрым насыщением промежуточных ступеней при многофотонном возбуждении молекулы.

3.2. Динамика распада кластера

При наличии УФ-импульса накачки на больших временах задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом ($\Delta\tau_{\text{delay}} \approx 1.5$ нс)

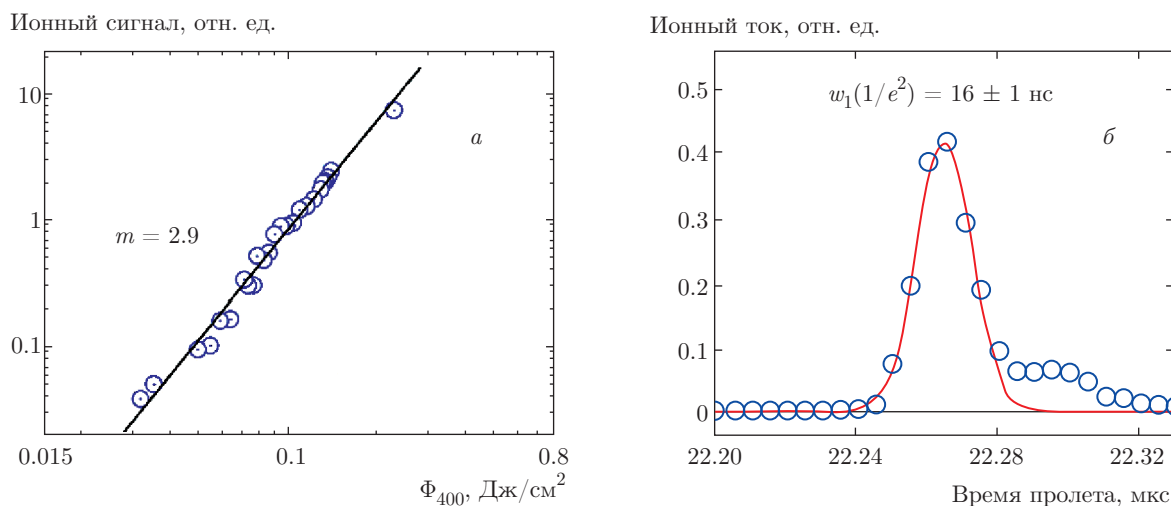


Рис. 2. а) Выход молекулярного иона IF_2CCOF^+ в зависимости от плотности энергии в случае ионизации молекулярного пучка излучением на длине волны $\lambda = 400$ нм. б) Масс-пик молекулярного иона, ширина пика обсуждается в тексте

в масс-спектре продуктов МФИ кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ наблюдается интенсивный пик молекулярного иона IF_2CCOF^+ (см. рис. 1б) (сам по себе импульс накачки, исходя из постановки задачи, ионов не производит). Значительное увеличение сигнала от молекулярного иона на больших временах задержки мы связываем с распадом кластеров в результате электронно-колебательной релаксации и появлением в области ионизации свободных нейтральных молекул, в результате МФИ которых и образуется наблюдаемый молекулярный ион.

Кинетика выхода молекулярного иона из кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ в зависимости от времени задержки $\Delta\tau_{\text{delay}}$ между импульсом накачки и зондирующим импульсом представлена на рис. 3а.

Как видно на рис. 3а, на временах $\Delta\tau_{\text{delay}} \geq 100$ пс происходит значительное увеличение сигнала молекулярного иона IF_2CCOF^+ . При этом скорость роста сигнала уменьшается с ростом времени задержки между лазерными импульсами. Качественно аналогичный результат был получен и для кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, $(\text{CH}_3\text{I})_n$ (см. рис. 3б, в). Наиболее существенное различие между кластерами разных молекул заключается в том, что в случае кластеров $(\text{CH}_3\text{I})_n$ сигнал молекулярного иона CH_3I^+ выходит на насыщение на временах $\Delta\tau_{\text{delay}} \geq 300$ пс, что не наблюдается для кластеров других молекул. Полученные кинетические кривые имеют сложный вид и, вообще говоря, не могут быть описаны функцией вида $f(t) \sim 1 - \exp(-t/\tau_0)$ во всем диапазоне изменения времени $\Delta\tau_{\text{delay}}$. Подробнее о форме кривых речь пойдет в разд. 4.

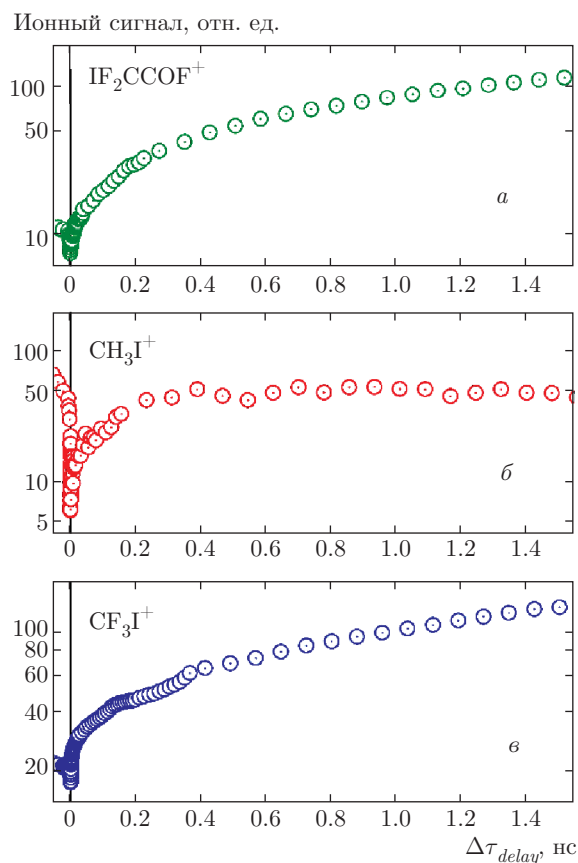


Рис. 3. Кинетика выхода молекулярного иона из кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ (а), $(\text{CH}_3\text{I})_n$ (б) и $(\text{CF}_3\text{I})_n$ (в)

Масс-спектрометр линейного типа позволяет различать отличающиеся по происхождению ионы

одной и той же массы по форме пика в масс-спектре. В частности, ширина масс-пика содержит информацию о проекции скоростного распределения соответствующих ионов на ось масс-спектрометра $F(v_z)$, поскольку время прихода ионов на детектор масс-спектрометра зависит в том числе от v_z . Само распределение $F(v_z)$ определяется угловым фактором $P(\theta)$ и распределением $F(v)$ по абсолютным значениям скоростей образующихся ионов. В итоге для $F(v_z)$ можно записать:

$$F(v_z) = \int_{v_z}^{\infty} dv \frac{F(v)}{2v} P(\theta),$$

где

$$F(v) \sim v^2 \exp\left(-\frac{(v - v_0)^2}{\Delta v^2}\right)$$

(подробнее см., например, [16]). Наблюдения показывают, что при МФИ кластеров фемтосекундным излучением пик молекулярного иона имеет значительно большую ширину, чем в случае молекул. Это связано с тем, что появление молекулярного иона (и других ионных осколков) при МФИ кластеров является результатом диссоциации кластеров, происходящей после ионизации уже в отсутствие излучения. При этом осколкам кластера сообщается избыток энергии, запасенный молекулами кластера в результате нерезонансного многофотонного возбуждения в одно из состояний, лежащих над границей ионизации, который переходит в поступательные степени свободы (что и определяет параметры v_0 и Δv в выражении для $F(v)$). В случае МФИ молекул ширина пика молекулярного иона определяется в основном тепловой скоростью частиц в пучке и близка к постоянной времени регистрирующей аппаратуры. Рисунок 2б иллюстрирует пик молекулярного иона, образованного при МФИ молекулярного пучка, ширина пика в приближении гауссианом (сплошная кривая) составляет $w_1(1/e^2) \approx 16$ нс.

При ионизации кластеров, предварительно возбужденных УФ-импульсом под порог ионизации, ширина пика молекулярного иона изменяется с ростом времени задержки между лазерными импульсами. На рис. 4 изображены нормализованные по амплитуде пики молекулярных ионов IF_2CCOF^+ , полученных из кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ при различных фиксированных значениях времени задержки $\Delta\tau_{\text{delay}}$ между зондирующим импульсом и импульсом накачки: 1.2 пс (а), 39 пс (б), 580 пс (в), 1.7 нс (г).

На малых временах задержки $\Delta\tau_{\text{delay}} \leq 40$ пс (см. рис. 4а,б) ширина пиков в приближении гауссианом с учетом погрешности составляет $w_1(1/e^2) \approx$

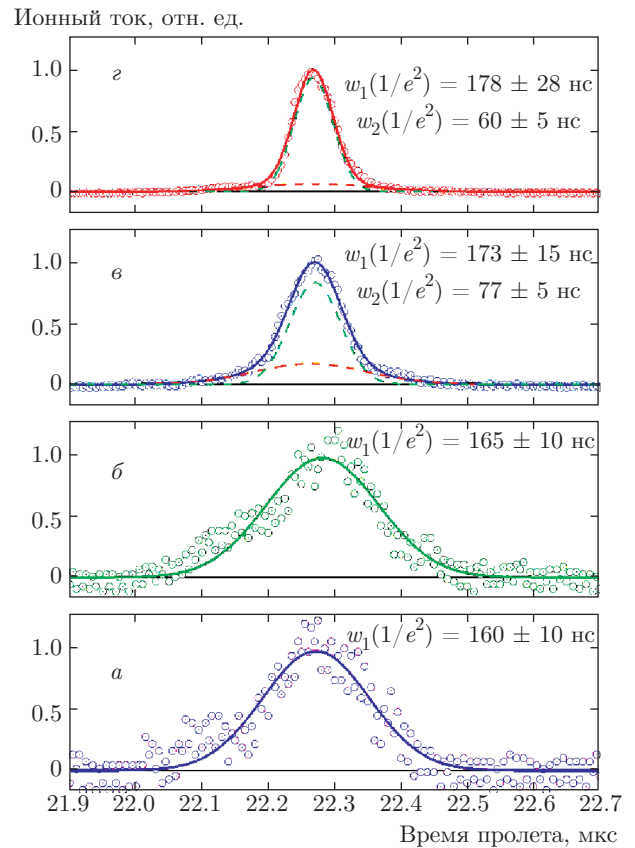


Рис. 4. Нормированные по амплитуде пики молекулярных ионов IF_2CCOF^+ , полученных из кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ при различных фиксированных значениях времени задержки $\Delta\tau_{\text{delay}}$ между зондирующим импульсом и импульсом накачки: $\Delta\tau_{\text{delay}} = 1.2$ пс (а), 39 пс (б), 580 пс (в), 1.7 нс (г)

≈ 160 нс. Это значительно превышает ширину пика на рис. 2б. Подобную ширину пик молекулярного иона имеет не только в режиме «накачка-зондирование», но и при одноимпульсной МФИ невозбужденных кластеров излучением на длине волны $\lambda = 400$ нм. Это говорит об одинаковой, кластерной природе их образования. С ростом времени задержки между лазерными импульсами ширина пика уменьшается (см. рис. 4в,г), а его форма свидетельствует о наличии двух источников сигнала. Пик молекулярного иона состоит из двух гауссианов, и нагляднее всего это демонстрирует рис. 4в, на котором относительные амплитуды этих гауссианов не слишком сильно различаются. Один из этих гауссианов имеет ширину $w_1(1/e^2) \approx 170$ нс (соответствующая кинетическая энергия $E_{\text{kin}} \approx 1.3$ эВ), а ширина $w_2(1/e^2)$ другого уменьшается с 77 пс до 60 пс ($E_{\text{kin}} \approx 0.15$ эВ) при увеличении времени задержки $\Delta\tau_{\text{delay}}$ с 580 пс до 1.7 нс. Более чем вось-

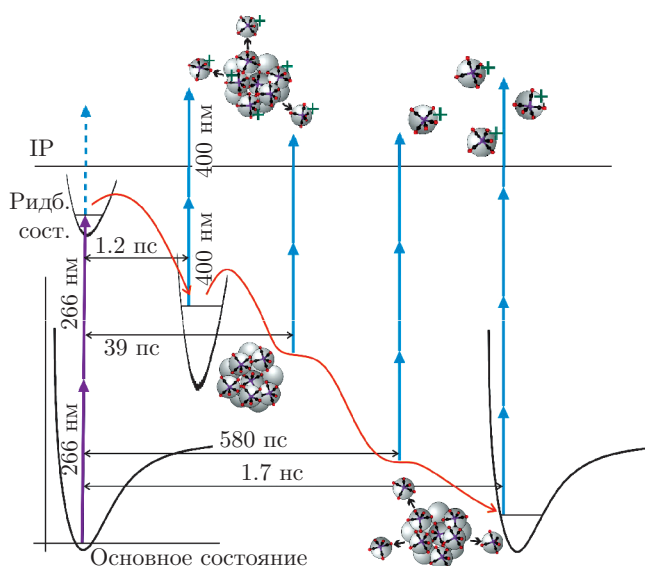


Рис. 5. Механизм релаксационных процессов

микратное различие в кинетической энергии молекулярных ионов говорит о различных механизмах их образования.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность полученных экспериментальных данных дает основание полагать, что наблюдаемая на рис. 3 кинетика выхода молекулярных ионов из кластеров йодидов $(R-I)_n$ является следствием диссоциации кластеров в результате их электронного возбуждения и последующих релаксационных процессов. Диссоциация кластеров на временном масштабе порядка 10^{-10} с сопровождается образованием свободных нейтральных молекул, что и определяет вид экспериментальных кривых на рис. 3. Механизм релаксационных процессов, отвечающий наблюдаемым закономерностям, можно представить схематически (рис. 5).

Рисунок 5 иллюстрирует возбуждение кластера и два канала образования молекулярных ионов в процессе релаксации исходного возбуждения. Под действием УФ-импульса накачки происходит возбуждение кластеризованных молекул в одно из ридберговских состояний, лежащих ниже границы ионизации. Главное квантовое число этого состояния определяется структурой электронных термов конкретной молекулы, а также возможными сдвигами, вызванными межмолекулярным взаимодействием в кластере. Мы не будем конкретизировать электронные состояния исследуемых молекул, но ука-

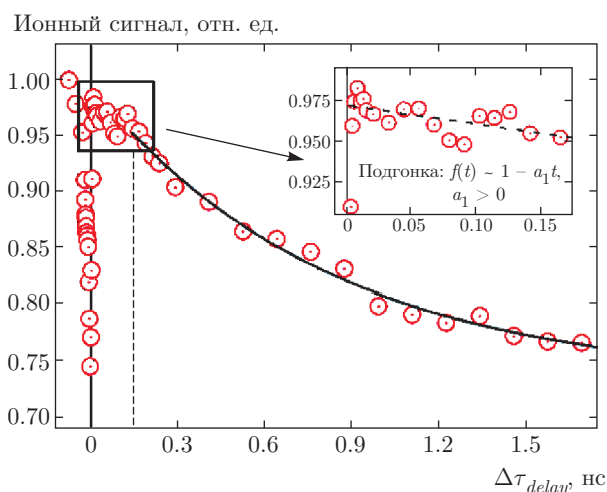


Рис. 6. Кинетика выхода молекулярного иона I_2^+ . Сплошная кривая — аппроксимация функцией вида $f(t) \sim \exp(-t/\tau_0)$ с постоянной времени $\tau_0 = 1$ нс

жем общие закономерности, присущие кластерам этих молекул. На распад высоколежащих ридберговских состояний молекулы в кластере существенное влияние оказывает окружение. Именно вследствие наличия окружения канал диссоциации возбужденных молекул в кластере в значительной мере подавлен [12] в отличие от случая УФ-возбуждения мономеров в газовой фазе, где характерное время диссоциации молекулы составляет приблизительно 100 фс (см., например, [9]). Если бы имела место сверхбыстрая диссоциация кластеризованных молекул и образование свободных радикалов, это привело бы к мгновенному распаду кластеров, что не наблюдается в эксперименте. За интенсивностью кластерной составляющей пучка, как было указано выше, в случае кластеров типа $(R-I)_n$ можно следить по сигналу от иона I_2^+ . Динамика изменения этого сигнала представлена на рис. 6 для случая кластеров $(IF_2CCOF)_n$.

Провал в сигнале I_2^+ вблизи нуля задержки между лазерными импульсами на рис. 6 связан с конечным временем его образования при ионизации кластеров йодидов фемтосекундным излучением (характерное время наиболее быстрого канала образования I_2^+ составляет приблизительно 1 пс [6]). Поглощение одного УФ-кванта ионом I_2^+ , образованным при МФИ кластеров зондирующим импульсом в области отрицательных задержек (где сначала действует зондирующий импульс, а затем — УФ-импульс накачки) достаточно для его диссоциации с образованием I и I^+ [6]. На этот процесс может оказывать влияние окружение до тех пор, пока ион I_2^+

не удалится на значительное расстояние от кластера. Этими факторами и определяется кинетика образования I_2^+ в области отрицательных задержек.

Экспериментальные точки на рис. 6 нормированы на невозмущенный УФ-импульсом уровень сигнала I_2^+ (он принят за единицу). Видно, что с увеличением задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом сигнал I_2^+ достаточно плавно убывает, и на временах задержки $\Delta\tau_{delay} \approx 1.5$ нс его величина уменьшается приблизительно на 25%. Таким образом, кластеры не распадаются полностью. Отметим, что часть экспериментальных точек на рис. 6 (на временах $\Delta\tau_{delay} > 150$ пс) с хорошей точностью может быть аппроксимирована зависимостью вида $f(t) \sim \exp(-t/\tau_0)$, где $\tau_0 = 1$ нс, однако это значение можно использовать только для достаточно грубой оценки характерного времени распада кластера. В действительности имеет место многостадийный процесс релаксации исходного возбуждения, приводящий к более сложному виду зависимости размера кластера от времени. На рис. 6 видно, в частности, что на малых временах задержки ($\Delta\tau_{delay} < 150$ пс) уменьшение сигнала I_2^+ следует зависимости вида $f(t) \sim 1 - a_1 t$, $a_1 > 0$, близкой к линейной. Для количественного описания кинетики на рис. 6 во всем диапазоне изменения времени задержки между лазерными импульсами требуется моделирование, по смыслу аналогичное тому, что было проведено в работе [13] для моделирования динамики распада кластеров пентакарбонила железа, индуцированного возбуждением этих кластеров ИК-излучением. В рамках данной работы мы дадим лишь качественное объяснение наблюдаемым процессам, однако достаточное для обоснования механизма релаксационных процессов, предложенного на рис. 5.

Уровень электронного возбуждения молекулы можно отслеживать по количеству квантов зондирующего излучения, требуемых для достижения потенциала ионизации. С увеличением времени задержки между УФ-импульсом накачки и зондирующим импульсом происходит постепенная релаксация молекул из высоколежащих электронных состояний в основное и, соответственно, требуется большее количество фотонов зондирующего излучения (см. рис. 5). На рис. 7 изображены зависимости выхода молекулярного иона из кластеров $(IF_2CCOF)_n$ от плотности энергии зондирующего импульса при четырех фиксированных временах $\Delta\tau_{delay}$. Наименьшее значение составляло $\Delta\tau_{delay} = 1.2$ пс, наибольшее — $\Delta\tau_{delay} \approx 1.7$ нс.

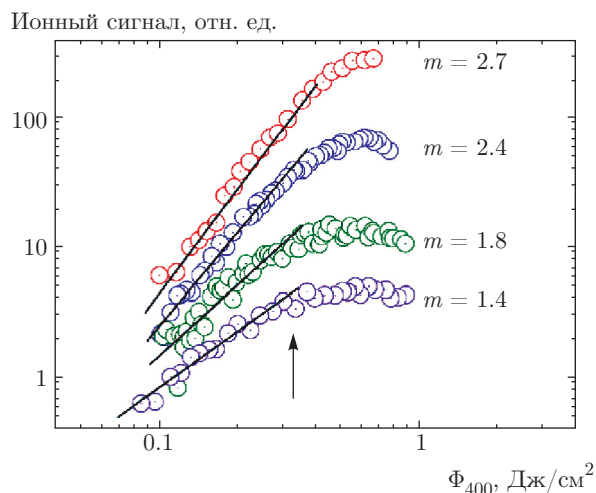


Рис. 7. Выход молекулярного иона IF_2CCOF^+ в зависимости от плотности энергии зондирующего импульса при различных фиксированных значениях времени задержки $\Delta\tau_{delay}$ между зондирующим импульсом и импульсом накачки. Величины показателя степени m на начальном участке зависимостей составляют: $m = 1.4$ при $\Delta\tau_{delay} = 1.2$ пс, $m = 1.8$ при $\Delta\tau_{delay} = 39$ пс, $m = 2.4$ при $\Delta\tau_{delay} = 580$ пс, $m = 2.7$ при $\Delta\tau_{delay} = 1.7$ нс. Для наглядности экспериментальные зависимости приведены на одном графике, но масштаб по оси ординат различен для каждого значения $\Delta\tau_{delay}$.

Из рис. 7 видно, что экспериментальные точки в области плотностей энергии зондирующего излучения $\Phi_{400} < 0.35$ Дж/см² (отмечено стрелкой) лежат на степенной зависимости вида $S_{ion}(\Delta\tau_{delay}, \Phi_{400}) \sim (\Phi_{400})^m$, и значения показателя степени m возрастают от $m = 1.4$ при $\Delta\tau_{delay} = 1.2$ пс до $m = 2.7$ при $\Delta\tau_{delay} = 1.7$ нс. По величине m с определенными оговорками можно судить о количестве квантов излучения, необходимых для достижения потенциала ионизации. При нулевой задержке между лазерными импульсами накачки и зондирования для достижения потенциала ионизации энергетически достаточно двух УФ-квантов накачки и одного кванта зондирующего излучения (см. схему на рис. 5). При задержке $\Delta\tau_{delay} = 1.2$ пс требуется уже два кванта зондирующего излучения, что говорит о том, что скорость распада исходного ридберговского состояния составляет величину $k_1^{-1} \leq 1$ пс. Далее, с ростом времени $\Delta\tau_{delay}$ происходят последующие релаксационные процессы, приводящие в итоге к образованию свободных молекул из кластера, находящихся в основном электронном состоянии, причем, по всей видимости, колебательно возбужденном, поскольку показатель степени $m = 2.7$ (при $\Delta\tau_{delay} = 1.7$ нс) все же меньше, чем его значение

для холодных молекул в пучке (см. рис. 2). Здесь следует отметить, что на вид кинетических кривых на рис. 3 существенное влияние оказывает выбранная плотность энергии зондирующего излучения Φ_{400} . Для наблюдения кинетики выхода молекулярного иона в широком диапазоне времен требуется находиться на линейном (в логарифмическом масштабе, см. рис. 7) участке зависимости сигнала молекулярного иона $S_{ion}(\Phi_{400})$, т. е. значения Φ_{400} не должны быть слишком большими, но при этом, однако, достаточными для ионизации молекулы из основного электронного состояния на больших временах $\Delta\tau_{delay}$. Если, например, величины Φ_{400} недостаточно для ионизации молекулы из основного состояния, то кинетика будет иметь вид, существенно отличный от показанного на рис. 2. Такая ситуация имела место в работе [12], авторы которой прямо на это указали. Также затруднит интерпретацию кинетики и ситуация, в которой плотность энергии зондирующего импульса слишком велика ввиду наличия «насыщения» сигнала (см. рис. 7).

Говоря о молекулярных ионах, детектируемых в наших экспериментах, можно выделить два типа источников сигнала. Первый тип ионов образуется при фрагментации ионизованного зондирующим импульсом кластера. При этом наличие или отсутствие импульса накачки влияет лишь на количество квантов зондирующего излучения, требуемого для достижения потенциала ионизации. Эти ионы имеют кластерную природу и характеризуются широкими пиками в масс-спектре (см. рис. 4а, б). В эксперименте такие ионы наблюдались при малых задержках между лазерными импульсами: $\Delta\tau_{delay} = 1.2$ пс и $\Delta\tau_{delay} = 39$ пс. Рисунок 5 иллюстрирует этот факт: до тех пор, пока релаксационные процессы не привели к значительному увеличению температуры кластера и его распаду, наблюдаемые молекулярные ионы являются продуктами фрагментации ионизованных кластеров. На больших временах задержки пик молекулярного иона в целом становится более узким (см. рис. 4в, г), и в нем можно выделить две составляющие: одна из них образует пик с практически такой же шириной, что и на рис. 4а, б, а ширина пика второй составляющей заметно меньше и отличается в случае задержек $\Delta\tau_{delay} = 580$ пс и $\Delta\tau_{delay} = 1.7$ нс. Более широкий пик имеет ту же кластерную природу, о которой речь шла выше. Более узкий пик образуют ионы свободных нейтральных молекул, вылетевших из кластера в результате его распада, вызванного релаксационными процессами. Вклад в сиг-

нал от этих ионов пренебрежимо мал на временах $\Delta\tau_{delay}$, не превышающих 40 пс (для случая кластеров $(\text{IF}_2\text{SSOF})_n$), и становится преобладающим на временах $\Delta\tau_{delay} \approx 0.5$ нс (см. рис. 4в, г). Схема на рис. 5 учитывает высказанную гипотезу. Следует отметить, что нельзя полностью исключить неравновесный канал распада кластера на малых временах задержек, приводящий к образованию нейтральных молекул, обладающих большой поступательной температурой. Ионы таких молекул будут формировать широкий пик в масс-спектре и в наших экспериментах неотличимы от ионов, образованных при МФИ кластеров. Однако, исходя из величины сигнала на кинетических зависимостях, вклад этого механизма весьма мал по сравнению с сигналом от молекул, образующихся на больших временах задержек. Принимая во внимание данные о показателе степени в экспериментальной зависимости выхода молекулярного иона IF_2SSOF^+ от плотности энергии зондирующего импульса, можно сделать вывод, что молекулы, вылетающие из кластера на временах $\Delta\tau_{delay} \approx 1.5$ нс, являются колебательно возбужденными и для их ионизации требуется меньше квантов зондирующего излучения, чем в случае пучка холодных молекул. На подобный результат указывают и авторы работы [12]. Уменьшение ширины пика молекулярного иона при увеличении времени $\Delta\tau_{delay}$ говорит о том, что происходит постепенное уменьшение температуры кластера, что приводит к уменьшению кинетической энергии вылетающих молекул. Процесс увеличения температуры кластера вследствие релаксационных процессов со временем замедляется и уступает конкурирующему с ним процессу уменьшения температуры из-за отрыва молекул. В свою очередь, уменьшение температуры кластера при задержках $\Delta\tau_{delay} > 1$ нс на рис. 3 замедляет скорость его распада и, следовательно, уменьшает скорость роста сигнала от молекулярных ионов. В этом диапазоне времен распад кластера аналогичен случаю ИК-возбуждения и последующего распада кластеров в работе [13], где скорость распада кластера k_{diss} определяется его квазиравновесной температурой T : $k_{diss} \sim \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$, где $\Delta\varepsilon$ — энергия, уносимая молекулой. Таким образом, схема на рис. 5 иллюстрирует всю совокупность процессов, приводящих к экспериментально наблюдаемым закономерностям в поведении сигнала от молекулярных ионов.

5. ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований динамики распада молекулярных кластеров йодидов типа $(\text{R-I})_n$ при элект-

ронном возбуждении молекул, составляющих кластер, фемтосекундным УФ-излучением на длине волны $\lambda = 266$ нм в ридберговские состояния, лежащие под границей ионизации. Релаксация запасенной молекулами кластера энергии приводит в результате электронно-колебательной конверсии к «нагреву» кластеров и испарению молекул из них, что и детектируется фотоионизационным времяпролетным масс-спектрометром.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что исходное возбуждение электронных состояний в кластеризованных молекулах под действием УФ-импульса не приводит к мгновенной диссоциации кластеров на временах, соизмеримых с длительностью используемых лазерных импульсов. На характерном масштабе времени около 40 пс молекулы переходят из высоколежащих электронных состояний в более низкие, но остаются в кластере. При таких переходах, по всей видимости, молекулы оказываются в колебательно-возбужденных состояниях, что и обуславливает последующий нагрев кластера и его распад. Передача колебательного возбуждения молекул в межмолекулярные колебания в кластере происходит на временах примерно 100 пс [13], это более медленный процесс по сравнению с электронной релаксацией, однако, аналогично случаю колебательного возбуждения в основном электронном состоянии, кластер распадается только после того, как произойдет передача энергии из внутримолекулярных колебаний в межмолекулярные. Оценка сверху характерного времени этого процесса в наших условиях составляет приблизительно 500 пс, на этих временах наблюдается значительное уменьшение ширины пика молекулярного иона в масс-спектре.

В эксперименте наблюдался распад кластеров трех молекул: $(CF_3I)_n$, $(CH_3I)_n$ и $(IF_2CCOF)_n$, и схожесть формы кинетических кривых выхода молекул говорит об одинаковых механизмах распада. Различия связаны со структурой электронных переходов в конкретной молекуле и величиной межмолекулярного взаимодействия в том или ином кластере. Кинетика выхода молекулярного йода I_2^+ демонстрирует уменьшение сигнала примерно на 25% на временах около 1.5 нс. Это позволяет сделать вывод, что распад кластеров в наших условиях не является полным — число кластеризованных молекул уменьшается примерно на четверть.

Таким образом, выполненные эксперименты позволяют сделать вывод, что при возбуждении высоколежащих электронных состояний кластеризованных молекул происходит последующий распад

кластеров, и преимущественным каналом этого распада является передача электронной энергии в колебательную подсистему с последующим ростом температуры кластера и испарением свободных молекул.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 16-02-00139, 16-29-11679).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. B. Fan and D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **97**, 189 (1992).
2. S. P. Sapers, V. Vaida, and R. Naaman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3638 (1988).
3. C. A. Taatjes, J. W. G. Mastenbroek, G. Van den Hoek et al., *J. Chem. Phys.* **98**, 4355 (1993).
4. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
5. V. M. Apatin, V. N. Likhman, D. D. Ogurok et al., *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
6. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман и др., *ЖЭТФ* **142**, 644 (2012).
7. J. L. Knee, L. R. Khundkar, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **83**, 1996 (1985).
8. M. Dantus, M. H. M. Jansen, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 281 (1991).
9. M. H. M. Jansen, M. Dantus, H. Guo, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 281 (1993).
10. H. P. Liu, Z. G. Sun, S. D. Hogan, and N. Q. Lou, *Eur. Phys. J. D* **40**, 357 (2006).
11. D. Zhong, P. Y. Cheng, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **105**, 7864 (1996).
12. L. Poth, Q. Zhong, J. V. Ford, and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **109**, 4791 (1998).
13. D. G. Poydashev, V. N. Likhman, V. O. Kompanets et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 11177 (2014).
14. O. F. Hagen, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 2374 (1992).
15. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
16. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок и др., *ЖЭТФ* **139**, 5 (2011).