

Динамика фотоиндуцированных реакций, протекающих при многофотонной ионизации смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ фемтосекундным УФ излучением

Д. Г. Пойдашев⁺¹⁾, О. С. Аблясова^{+*×}, Е. А. Рябов⁺

⁺ Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

^{*} Abteilung Hochempfindliche Röntgenspektroskopie, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Strasse 15, 12489 Berlin, Germany

[×] Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79104 Freiburg, Germany

Поступила в редакцию 22 марта 2022 г.

После переработки 29 марта 2022 г.

Принята к публикации 29 марта 2022 г.

Выполнены исследования многофотонной ионизации (МФИ) смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, образованных при истечении смеси CF_3I и Xe из сверхзвукового импульсного сопла, фемтосекундным УФ излучением ($\lambda = 266$ нм). Обнаружено появление смешанных ионов XeI^+ , а также ионов I_2^+ , образующихся в результате внутрикластерных реакций. Показано, что эффективность образования ионов XeI^+ существенно зависит от длительности лазерного импульса: для их формирования требуется наличие УФ излучения на пикосекундной шкале времени. Измерены кинетические кривые выхода ионов XeI^+ и I_2^+ при УФ МФИ смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, из которых определены характерные времена их образования: они составили величины 53 ± 8 пс и 65 ± 6 пс соответственно.

DOI: 10.31857/S123456782209004X

1. Введение. Интерес к исследованию многофотонной ионизации и диссоциации молекулярных кластеров лазерным излучением, в том числе фемтосекундной длительности, вызван наличием специфических каналов фотоиндуцированных реакций, присущих кластерам по сравнению с мономерами. Ярким примером могут служить исследования так называемого кулоновского взрыва кластеров, индуцированного мощным фемтосекундным излучением. Возмущение потенциальных поверхностей молекул в сильном электрическом поле приводит к множественному отрыву электронов и формированию многократно ионизованного ядра. Сильное кулоновское отталкивание приводит к быстрой диссоциации этого ядра, что, следуя работе [1], часто называют “кулоновским взрывом”. Одно из направлений исследований этого эффекта, в случае ионизации кластеров благородных газов, связано с его использованием для генерации рентгеновского излучения [2]. Подробный анализ результатов исследования этого эффекта и его возможных применений, в том числе для исследования внутримолекулярной и внутрикластерной динамики можно найти в обзорах [3, 4].

Кулоновский взрыв в кластерах обычно наблюдается при интенсивности излучения импульсов фемтосекундного диапазона $\geq 10^{14} - 10^{15}$ Вт/см². Однако фотоиндуцированные внутрикластерные реакции наблюдаются и при гораздо меньших интенсивностях излучения $\leq 10^{12}$ Вт/см². Одним из примеров таких реакций для кластеров йодидов типа $(R-I)_n$ является формирование молекулярного йода среди продуктов их фотофрагментации под действием УФ-лазерного излучения. Молекулярный йод наблюдали как в виде нейтрального продукта однофотонной фрагментации димеров $(\text{CH}_3\text{I})_2$ [5], так и в виде иона при многофотонной ионизации (МФИ) этих объектов [6]. В дальнейшем ион молекулярного йода I_2^+ наблюдали также при УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ [7, 8] и $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ [9]. Используя технику “накачка-зондирование” (“pump-probe”), были измерены характерные времена внутрикластерных процессов, приводящих к образованию I_2^+ при УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ фемтосекундными импульсами [10]. Детально механизм распада кластеров типа $(R-I)_n$ под действием фемтосекундного УФ излучения изучался в работе [11].

Отмеченные выше эксперименты были выполнены с *однородными* кластерами, состоящими из оди-

¹⁾e-mail: poydashev@isan.troitsk.ru

наковых частиц. Однако сравнительные исследования МФИ однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ и кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящихся внутри или на поверхности больших кластеров Xe_m , выполненные с наносекундными УФ импульсами, показали, что эффективность фрагментации частиц, набор образующихся продуктов существенно зависит от окружения и состава кластеров [12]. В данной работе мы сообщаем о результатах исследования МФИ смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, а также динамики специфических реакций, присущих смешанным кластерам при их ионизации, фемтосекундным УФ излучением.

2. Экспериментальная установка и метод исследования. В эксперименте использовалась установка, основные элементы которой подробно описаны в работе [10], поэтому здесь ограничимся указанием условий, в которых проводились измерения. Основу экспериментального комплекса 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 $d_{\text{skim}} = 0.49$ мм), установленного на расстоянии 55 мм от импульсного сопла (General Valve, диаметр отверстия сопла $d_{\text{nozzle}} = 0.8$ мм), и направляется в камеру TOF MS, где на оси масс-спектрометра пересекается с лазерными пучками. Характерный диаметр кластерного пучка в области ионизации составлял $D_{\text{clust}} = 1.8$ мм. В зависимости от условий истечения из сопла возможна генерация чисто молекулярных пучков и пучков с различной степенью кластеризации вплоть до чисто кластерных пучков. Смешанные кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ генерировались при сверхзвуковом истечении в вакуум газобразной смеси молекул CF_3I с Xe соотношением $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe} = 1/100$ и общим давлением $P_0 = 200$ кПа при комнатной температуре. Как следует из работы [12], в этих условиях и при таком разбавлении CF_3I имеет место образование смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ с центральным ядром, состоящим из кластеров CF_3I , окруженных “шубой” из атомов Xe . Оболочечная структура смешанного кластера в наших условиях истечения формируется из-за различия энергии связи между частицами разной природы: по сравнению с атомами в оболочке кластера молекулы в его ядре связаны сильнее и кластеризуются раньше (при более высоких температурах) в процессе газодинамического охлаждения.

В качестве источника фемтосекундного излучения использовался титан-сапфировый лазер (Spectra

Physics, $\lambda = 800$ нм, $\tau_{\text{pulse}} = 50$ фс, $F = 1$ кГц), излучение которого преобразовывалось для получения лазерных импульсов на частоте второй ($\lambda = 400$ нм) и третьей ($\lambda = 266$ нм) гармоник с помощью нелинейных кристаллов ВВО. Исходная длительность УФ-импульсов на длине волны $\lambda = 266$ нм, используемых для МФИ кластеров, в этих экспериментах составляла $\tau_{\text{pulse}} \approx 160$ фс. Образующиеся в процессе экспериментов ионы детектировались с помощью TOF MS. Излучение на длине волны $\lambda = 400$ нм (зондирующие импульсы) использовалось для измерения кинетики образования соответствующих продуктов (см. ниже). Время задержки между УФ и зондирующим импульсом плавно регулировалось с помощью оптической линии задержки. В эксперименте использовались УФ импульсы различной длительности. Изменение длительности импульса производилось в результате его chirpирования при однократном и двукратном пропускании через кварцевый блок длиной $L = 13.5$ см. В результате изначально нерастянутый УФ импульс длительностью $\tau_{\text{pulse}} \approx 160$ фс был преобразован в импульс с длительностью ≈ 800 фс (один проход) и ≈ 2.2 пс (два прохода через кварцевый блок). Измерение длительности лазерного импульса на длине волны $\lambda = 266$ нм производилось путем смешивания этого импульса с импульсом известной длительности (50 фс) на длине волны $\lambda = 800$ нм в кристалле ВВО по эффекту генерации суммарной частоты. Фокусировка излучения в камеру масс-спектрометра осуществлялась с помощью линзы с фокусным расстоянием $f = 30$ см. Плотность энергии УФ излучения на оси кластерного пучка обычно не превышала $\Phi = 0.15$ Дж/см², что соответствует интенсивности излучения $9.4 \cdot 10^{11}$ Вт/см² для $\tau_{\text{pulse}} = 160$ фс.

3. Результаты исследований. При УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ наносекундными импульсами ($\tau_{\text{pulse}} \approx 7$ нс) в работе [12] в масс-спектре были обнаружены интенсивные пики ионов XeI^+ (помимо ионов I^+ и I_2^+), причем соотношение интенсивностей пиков XeI^+ и I_2^+ было примерно 1/1. Наблюдение пиков XeI^+ является прямым доказательством присутствия в пучке смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ и наличия фотоиндуцированной внутрикластерной реакции образования этого смешанного иона. Одной из основных целей данной работы было, используя фемтосекундные импульсы, исследовать кинетику этой реакции, ее механизм, аналогично тому, как это было сделано для иона I_2^+ при УФ МФИ однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в работе [10].

В данной работе ионы XeI^+ и I_2^+ были обнаружены и при УФ МФИ кластерного пучка, со-

держашего кластеры $(CF_3I)_nXe_m$, фемтосекундными импульсами. При интенсивности излучения более $2 \div 3 \cdot 10^{11}$ Вт/см² в масс-спектре регистрируется достаточно много пиков, соответствующих осколочным ионам, которые образовались в результате диссоциативной ионизации смешанных кластеров. Мы обратим особое внимание на ионный сигнал, сконцентрированный в области масс ~ 260 и ~ 130 а.е.м. Следует отметить, что в первой группе расположены пики I_2^+ (254 а.е.м.), а также пики ионов Xe_2^+ и XeI^+ . Последние два иона имеют широкую структуру в масс-спектре из-за наличия 7 изотопов Xe природного состава с массами от 128 до 136 а.е.м. Модельный анализ полученных масс-спектров, эксперименты с разной длительностью фемтосекундных импульсов, а также дополнительные измерения с чисто ксеноновым пучком позволили выявить вклад различных ионных продуктов в области масс ~ 260 а.е.м. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Было обнаружено, что, по сравнению с работой [12], эффективность образования ионов XeI^+ существенно зависит от длительности фемтосекундного излучения. Это демонстрируют масс-спектры в области масс $m/z \sim 260$ а.е.м., где находятся ионные пики I_2^+ , Xe_2^+ и XeI^+ , приведенные на рис. 1 для трех значений длительности УФ импульса: ≈ 160 фс (а), ≈ 800 фс (б) и ≈ 2.2 пс (с) при постоянной энергии этих импульсов. При малых длительностях $\tau_{pulse} \approx 160$ фс ион XeI^+ практически отсутствует, а при $\tau_{pulse} \approx 2.2$ пс он становится доминирующим в спектре. Отметим, что отсутствие чисто ксеноновых ионов в работе [12] связано, по-видимому, с более высоким потенциалом ионизации ксенона (≈ 12.13 эВ) по сравнению с молекулой CF_3I (≈ 10.28 эВ) или молекулой I_2 (≈ 9.31 эВ), и недостаточной интенсивностью наносекундного излучения для его многофотонной ионизации.

Для понимания механизма образования XeI^+ была измерена кинетика его появления методом “ришр-гобе”. Ионизация осуществлялась УФ импульсом ($\tau_{pulse} \approx 2.2$ пс), после чего посылался относительно слабый зондирующий импульс ($\lambda = 400$ нм), который производил однофотонную диссоциацию образовавшегося в результате УФ МФИ иона XeI^+ с образованием иона Xe^+ и нейтрального йода: $XeI^+ \rightarrow Xe^+ + I$. Как следует из данных [13] об энергетической структуре уровней XeI^+ , для осуществления этой реакции достаточно одного кванта излучения на $\lambda = 400$ нм. Диссоциация молекулярного иона – не мгновенный процесс, поэтому, говоря далее о характерном времени образования этого молекулярного иона, мы, конечно, должны учитывать это. В дальнейших рас-

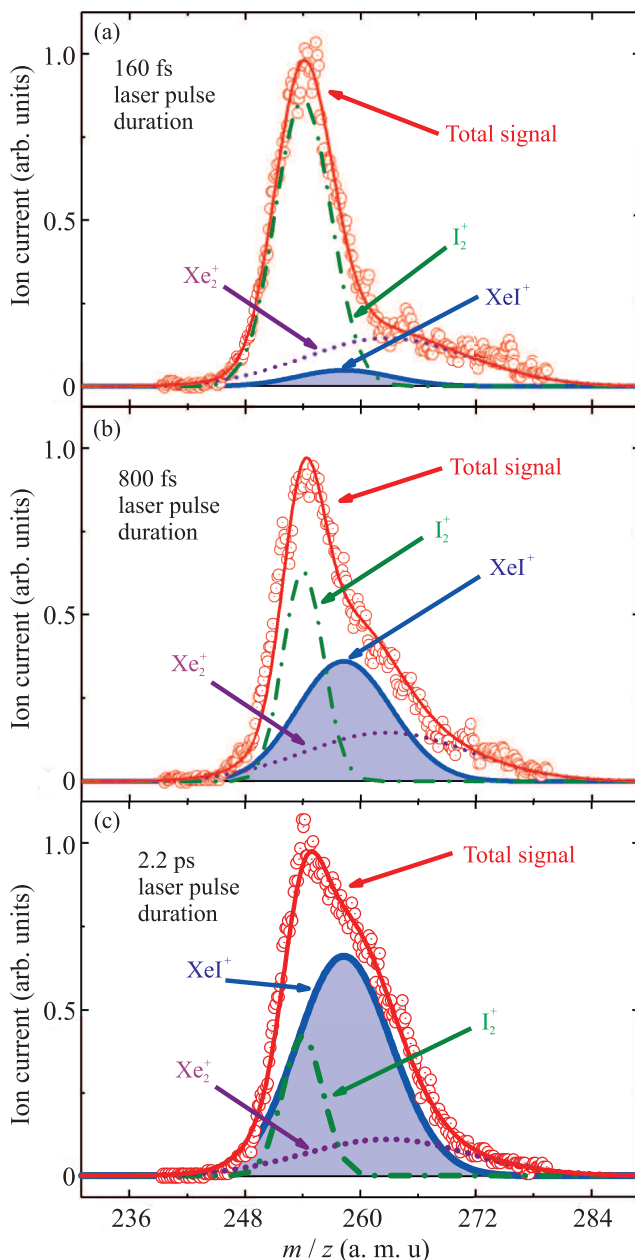


Рис. 1. (Цветной онлайн) Масс-пики ионов I_2^+ , Xe_2^+ и XeI^+ , полученные при МФИ кластеров УФ импульсами с длительностью: (а) – ≈ 160 фс; (б) – ≈ 800 фс; (с) – ≈ 2.2 пс. Для наглядности закрашена площадь, пропорциональная количеству ионов XeI^+ . Кружками обозначены экспериментальные точки, плавные кривые – результат моделирования

суждениях будем исходить из того, что характерное время диссоциации XeI^+ по порядку величины можно оценить из данных по диссоциации I_2^+ [10]: оно составляет ~ 1 пс.

Следует, однако, отметить, что масс-спектр ионов в области ~ 130 а.е.м., где располагаются пики I^+ и

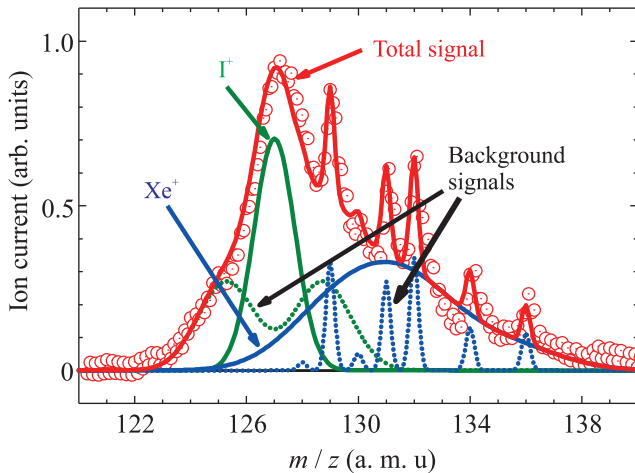


Рис. 2. (Цветной онлайн) Фрагмент масс-спектра в области 130 а.е.м. с перекрывающимися пиками от ионов I^+ и Xe^+ при $\Delta\tau_{\text{delay}} = 200$ пс: сплошные кривые – сигнал от ионов I^+ и Xe^+ , образовавшихся в результате фотодиссоциации зондирующим излучением I_2^+ и XeI^+ соответственно; пунктирные пики – фоновый сигнал от ионов I^+ и Xe^+ , образовавшихся в результате УФ МФИ кластеров и атомов газа носителя соответственно

Xe^+ , имеет сложную структуру (см. рис. 2). Наряду с ионами Xe^+ , образующимися в результате фотодиссоциации XeI^+ пробным лазерным импульсом, в масс-спектре на рис. 2 присутствуют ионы I^+ , образующиеся в результате фотодиссоциации I_2^+ под действием того же самого пробного лазерного импульса: $I_2^+ \rightarrow I^+ + I$ (на рис. 2 эти пики Xe^+ и I^+ обозначены сплошными кривыми). Именно эта реакция была ранее использована для определения скорости образования I_2^+ при УФ МФИ однородных кластеров $(CF_3I)_n$ [10]. Кроме сигналов от этих двух ионов на рис. 2 также отмечены фоновые сигналы от ионов I^+ , образующихся в результате диссоциативной ионизации кластеров под действием импульса накачки и от ионов Xe^+ , образующихся при ионизации атомов газа-носителя, также присутствующих в пучке (пунктирные кривые).

Анализ экспериментальных масс-спектров позволил выделить вклад ионов Xe^+ , образующихся при фотодиссоциации XeI^+ , а также – от ионов I^+ , образующихся при фотодиссоциации I_2^+ , пробным излучением при каждом значении времени задержки. В результате были получены кинетики выхода этих ионов (см. рис. 3), из которых определены характерные времена образования ионов XeI^+ и I_2^+ при УФ МФИ смешанных кластеров $(CF_3I)_nXe_m$, которые составили величины $\tau_1 = 53 \pm 8$ пс и $\tau_2 = 65 \pm 6$ пс соответственно.

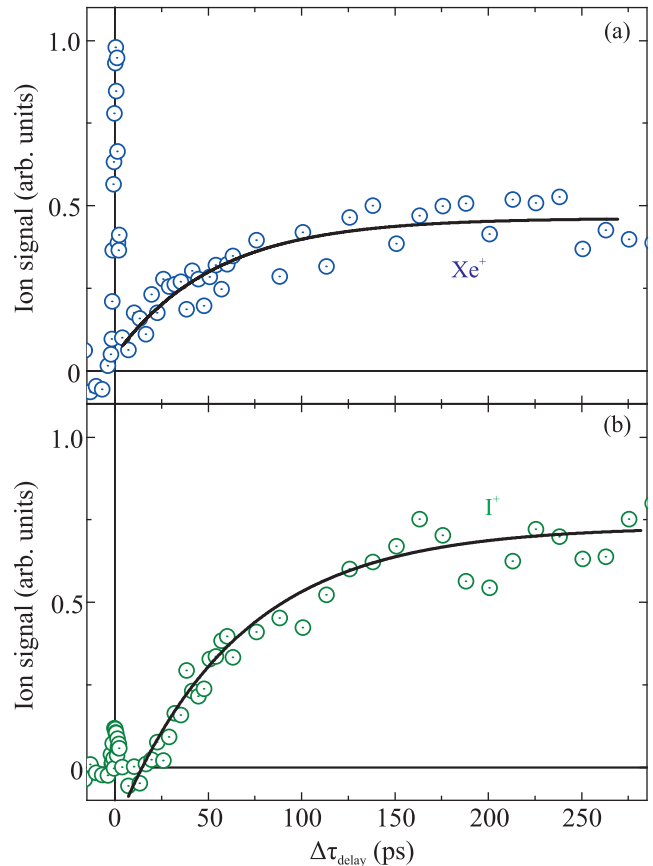


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кинетические кривые выхода ионов Xe^+ при диссоциации ионов XeI^+ (a) и ионов I^+ при диссоциации I_2^+ (b), образующихся при УФ МФИ кластеров $(CF_3I)_nXe_m$ УФ излучением с длительностью импульса $\tau_{\text{pulse}} \approx 2.2$ пс (каждая точка – площадь под соответствующей кривой на рис. 2). Сплошными линиями обозначена подгонка функции вида $f(t) \sim 1 - \exp(-t/\tau)$, с характерными временами $\tau_1 = 53 \pm 8$ пс для Xe^+ (a) и $\tau_2 = 65 \pm 6$ пс для I^+ (b)

В результате выполненных исследований показано, что характерное время образования ионов XeI^+ и I_2^+ при фемтосекундной УФ МФИ смешанных кластеров $(CF_3I)_nXe_m$ существенно (почти на два порядка) превышает время образования иона I_2^+ при УФ МФИ *однородных* кластеров $(CF_3I)_n$ [10]. Мы полагаем, что это, главным образом, связано с различиями в структуре однородного и смешанного кластера: в первом случае выход I_2^+ как минимум не затруднен наличием “шубы”, состоящей из атомов благородного газа. Обнаружено также, что формирование иона XeI^+ в результате УФ МФИ смешанных кластеров $(CF_3I)_nXe_m$ зависит от длительности лазерного импульса. Для его эффективного образования требуется наличие УФ излучения на пикосекундной шкале времени. По сути УФ импульс является триггером, который запускает цепочку внутрикластерных

реакций, приводящих, в конечном счете, к образованию свободного иона XeI^+ . Отметим, что образование ионов при нерезонансной УФ МФИ молекулярных кластеров ультракороткими лазерными импульсами сопровождается фрагментацией кластеров даже при интенсивностях лазерных импульсов, далеких от кулоновского взрыва. “Оболочечная” структура смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ накладывает ограничения на скорость появления ионов, формирующихся из частиц, находящихся в ядре кластера. Наблюдаемое время формирования ионов XeI^+ и I_2^+ в таких условиях отражает характерное время жизни смешанного кластера в процессе его диссоциативной ионизации: распад оболочки кластера, состоящей из атомов ксенона, происходит, по-видимому, на временах порядка 50 пс, после чего становится возможным появление свободных ионов XeI^+ и I_2^+ .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 20-02-00146а.

1. T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.* **44**, 4510 (1966).
2. V. P. Krainov and M. B. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002).
3. T. Fennel, K. H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1793 (2010).
4. T. Yatsushashi and N. Nakashima, *Journal Photochem. Photobiology C: Photochemistry Reviews* **34**, 52 (2018).
5. Y. B. Fan and D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **97**, 189 (1992).
6. S. P. Sapers, V. Vaida, and R. Naaman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3638 (1988).
7. C. A. Taatjes, J. W. G. Mastenbroek, G. van den Hoek, J. G. Snijders, and S. Stolte, *J. Chem. Phys.* **98**, 4355 (1993).
8. V. N. Likhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
9. V. M. Apatin, V. N. Likhman, D. D. Ogurok, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
10. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман, Н.-Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, С. В. Чекалин, *ЖЭТФ* **142**, 644 (2012).
11. Д. Г. Пойдашев, В. О. Компанец, В. Н. Лохман, С. В. Чекалин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **152**, 1213 (2017).
12. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **147**, 218 (2015).
13. G. J. Hoffman, *Chemical Physics* **361**, 68 (2009).