

ИК-ЛАЗЕРНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА  $\text{CF}_3\text{I}^+$ 

*В.М.Акулин, В.Д.Вурдов, Н.В.Карлов, Б.Н.Козлов,  
А.В.Лукьянов, Б.А.Мамырин, Д.Г.Месропян, А.Л.Сабиров,  
Э.М.Хохлов, А.Л.Штарков, В.Г.Щебелин*

Экспериментально обнаружен сдвиг максимума спектра диссоциации молекулярных ионов  $\text{CF}_3\text{I}^+$  в сторону коротких волн фрагментирующего ИК-излучения с ростом его интенсивности. Сделан вывод о неравновесности распределения колебательной энергии молекулярных ионов, полученных электронным ударом.

Известны эксперименты по фрагментации колебательно возбужденных небольших многоатомных молекул под действием электронного удара и УФ-излучения<sup>1-3</sup>, выполненные в соответствии с предложением<sup>4</sup> с целью исследования возможности проведения селективной по связи лазерной диссоциации молекул. Аналогичный интерес представляет лазерная ИК-фрагментация молекулярных ионов.

Мы сообщаем о первом наблюдении смещения максимума спектра многофотонной существенно бесстолкновительной диссоциации молекулярного иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$ , порожденного электронным ударом (60 эВ), в сторону коротких волн (синий сдвиг). Исследована зависимость характера фрагментации иона от частоты и плотности энергии импульса лазерного облучения, выяснены каналы элементарного акта распада иона в мощном ( $\cong 50 \text{ МВт/см}^2$ ) лазерном поле, полученные данные указывают на возможность неравновесности распределения колебательной энергии в терме основного электронного состояния иона.

Экспериментальная установка включает в себя импульсный ТЕА -  $\text{CO}_2$ -лазер с дискретной перестройкой частоты излучения по линиям  $\text{CO}_2$  и времяпролетный масс-спектрометр "масс-рефлектор"<sup>5</sup>. Лазерное излучение, сконцентрированное зеркально-линзовым телескопом, вводится в ионный источник рефлектрона, обеспечивая в области электронного пучка ( $12 \times 5 \times 1,5 \text{ мм}^3$ ) плотность энергии до  $10 \text{ Дж/см}^2$ . Давление газа  $\text{CF}_3\text{I}$  в ионном источнике составляет  $10^{-5}$  торр. Этот газ облучается импульсами электронов (длительность 1 мкс) с энергией 60 эВ. Фрагментация полученных при этом молекулярных ионов осуществляется ИК-импульсом длительностью 100 нс, задержанным относительно момента прекращения ионизации на 300 нс. Продукты фрагментации выталкиваются в пространство дрейфа масс-спектрометра импульсом электрического поля длительностью 2 мкс, следующим через 1 мкс после импульса электронной ионизации. Пакеты ионов, сформированные "мягким зеркалом" масс-рефлектрона<sup>5</sup>, регистрируются блоком микроканальных пластин с усилением  $10^8$ . Измеренные наборы амплитуд обрабатывались по процедуре, дающей долю ионного тока каждого фрагмента в полном токе масс-спектра. Усреднение полученных значений проводилось по 20 реализациям. В суммарном ионном токе учитывались токи основных фрагментов диссоциации:  $\text{CF}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{I}^+$ ,  $\text{CF}_2\text{I}^+$ . Ток остальных фрагментов составлял менее 5% общего тока. В пределах точности измерений их величина оставалась неизменной.

На рис. 1 приведены зависимости парциальных ионных токов основных фрагментов от длины волны диссоциирующего излучения в области 10 мкм при плотности энергии облучения  $4,4 \text{ Дж/см}^2$ . В 9-мкм полосе генерации  $\text{CO}_2$ -лазера эффект диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}^+$  обнаружен не был. Горизонтальные штриховые линии на рис. 1 показывают значения амплитуд масс-пиков, полученные в отсутствие лазерного облучения. Включение лазерного поля вызывает диссоциацию иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$ , сопровождающуюся увеличением выхода фрагмента  $\text{CF}_3^+$ . Известно<sup>6,7</sup>, что низшие энергетические каналы мономолекулярного распада иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$  имеют вид  $\text{CF}_3\text{I}^+ \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{I} - 1,04 \text{ эВ}$  и  $\text{CF}_3\text{I}^+ \rightarrow \text{CF}_3 + \text{I}^+ - 2,45 \text{ эВ}$ . Однако то обстоятельство, что относительный выход фрагмента  $\text{I}^+$  с точностью до ошибок измерения, не изменяется при лазерной диссоциации иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$ , однозначно свидетельствует в пользу первого из этих каналов.

Эволюция спектра фрагментации  $CF_3I^+$  при увеличении плотности энергии облучения от 0,3 до 4,4 Дж/см<sup>2</sup> представлена на рис. 2. Здесь же приведены данные <sup>8</sup> по выходу фрагмента  $CF_3^+$  в однофотонном процессе диссоциации  $CF_3I^+$  непрерывным излучением интенсивностью 2 Вт/см<sup>2</sup>. Показаны также данные <sup>7</sup> по диссоциации при плотности энергии 0,8 Дж/см<sup>2</sup> ионов  $CF_3I^+$ , удерживаемых в объеме взаимодействия с помощью ионно-циклотронного резонанса. Следует заметить, что в условиях <sup>7</sup> возможны, на наш взгляд, вторичные ион-радикальные реакции, в том числе, и гетерофазные, исключить влияние которых затруднительно.

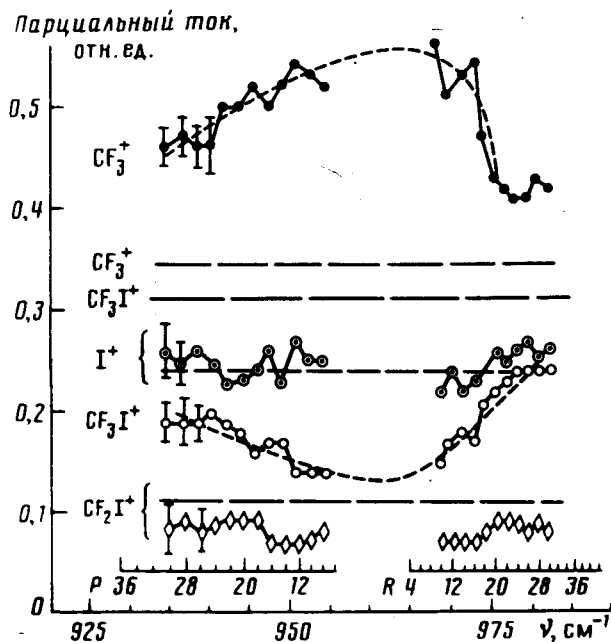


Рис.1. Спектральные зависимости парциальных токов основных фрагментов фотодиссоциации  $CF_3I^+$  при плотности энергии  $\Phi = 4,4$  Дж/см<sup>2</sup>. Прямые штриховые линии соответствуют  $\Phi = 0$

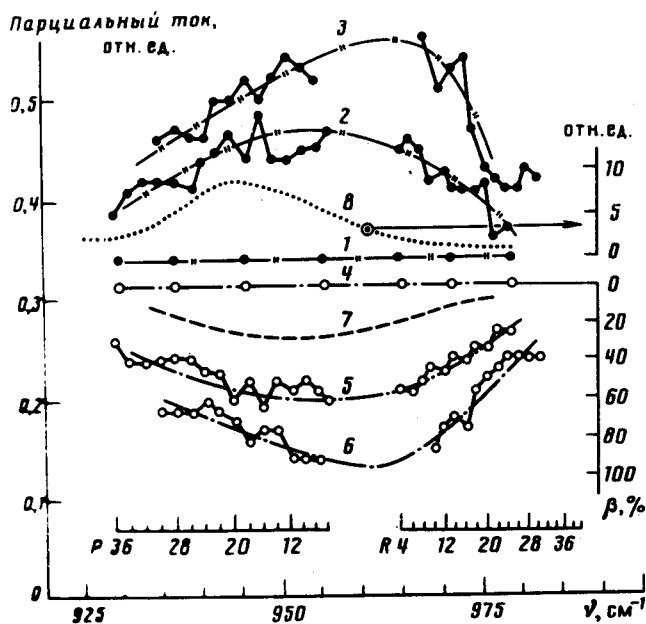


Рис. 2. Спектральные зависимости парциальных токов фрагментов при различных плотностях энергии  $\Phi$  лазерного излучения: 1, 2, 3 – соответственно,  $\Phi = 0; 0,3$  и  $4,4$  Дж/см<sup>2</sup>,  $CF_3^+$ ; 4, 5, 6 – то же,  $CF_3I^+$ . Кривая 7 – данные <sup>7</sup>,  $\Phi = 0,8$  Дж/см<sup>2</sup>, кривая 8 – данные <sup>8</sup>, плотность мощности 2 Вт/см<sup>2</sup>. Ось  $\beta$  – выход в диссоциацию  $CF_3I^+$ , значения  $\beta$  получены с учетом коэффициента заполнения рабочего объема  $V_{облуч}$ :  $V_{иониз} = 0,6$

Приведенные на рис. 2 кривые демонстрируют сдвиг максимума спектра диссоциации в сторону коротких волн с ростом плотности энергии фрагментирующего облучения. Этот факт может быть объяснен тем, что по мере увеличения плотности энергии возрастает вклад в суммарный выход диссоциации тех частиц, которые после образования иона  $CF_3I^+$ , но до воздействия лазерного импульса, находятся на нижележащих не полностью стохастизованных колебатель-

ных уровнях основного электронного терма иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$ . Сильный колебательный ангармонизм этого относительно неглубокого терма ответственен тогда за синий сдвиг максимума спектральной зависимости фрагментации иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$ . Альтернативой этому объяснению могло бы быть возникновение при ионизации молекулы двугорбого распределения онов по колебательным энергиям (холодный и горячий ансамбли ионов) с равновесным распределением энергии по колебательным модам каждого из ионов. Однако, по нашему мнению, значительная величина сдвига ( $\cong 20 \text{ см}^{-1}$ ), сравнимая с полушириной спектра диссоциации, свидетельствует в пользу того, что распределение колебательной энергии по модам исходного иона не является равновесным.

Дальнейшее исследование синего сдвига в зависимости от интенсивности фрагментирующего излучения и способа подготовки фрагментируемых ионов (предварительное колебательное возбуждение нейтральной молекулы ниже и выше границы области стохастичности колебательного движения<sup>2</sup>, ионизация УФ-излучением и т.д.) позволит получить более подробные и конкретные сведения о структуре электронных термов иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$  и оценить возможность проведения селективных по связи процессов с его участием.

Авторы признательны А.М.Прохорову за внимание и поддержку работы, Е.К.Карловой — за помощь в проведении экспериментов и в обработке результатов.

#### Литература

1. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 53.
2. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 432.
3. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 239.
4. Карлов Н.В., Конев Ю.Б., Прохоров А.М. Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, 178.
5. Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмик Д.В. ЖТФ, 1971, 41, 1498; Иванов М.А., Козлов Б.Н., Мамырин Б.А. и др. ЖЭТФ, 1983, 53, 2039.
6. Dorman F.H. J. Chem. Phys., 1964, 41, 2857.
7. Thorne L.R. J. Chem. Phys., 1981, 74, 5100.
8. Coggiola M.J. J.Chem. Phys., 1980, 72, 6507.