

Прямое наблюдение внутрикластерных реакций, индуцированных в кластерах $(CF_3I)_n$ фемтосекундным УФ-излучением

В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман, Н.-Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев[▽], Е. А. Рябов¹⁾, С. В. Чекалин

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Россия

[▽] Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 16 августа 2011 г.

Осуществлено прямое наблюдение внутрикластерных реакций, в том числе реакции образования молекулярного иона I_2^+ , инициируемых в кластерах $(CF_3I)_n$ УФ-излучением фемтосекундной длительности. Показано, что имеются два канала образования I_2^+ с характерными временами $\tau_1 \approx 1$ пс и $\tau_2 \approx 7$ пс. Предложена модель исследуемых реакций, которая хорошо согласуется с результатами эксперимента.

1. Одним из примечательных свойств молекулярных кластеров алкил йодидов типа $(R-I)_n$ является образование молекулярного йода в качестве продукта при возбуждении этих кластеров УФ лазерным излучением. Впервые этот продукт в виде молекулярного иона I_2^+ наблюдался при УФ многофотонной ионизации (МФИ) димеров $(CH_3I)_2$ излучением $XeCl$ (308 нм) и ArF (248 нм) лазеров [1]. Впоследствии образование молекулярного йода наблюдалось также при УФ-возбуждении кластеров и других молекул (C_2H_5I , C_3H_7I , HI и т.д.) [2]. Ион I_2^+ наблюдался также при УФ МФИ кластеров молекулы CF_3I [3, 4]. Образование молекулярных продуктов I_2 и I_2^+ при УФ-возбуждении кластеров алкил йодидов оказалось достаточно общим явлением для данного типа кластеров, что свидетельствует о наличии в них новых по сравнению с мономерами внутрикластерных каналов фотоиндуцированных реакций. Поэтому изучению механизма этих внутрикластерных реакций (в основном на примере кластеров $(CH_3I)_n$) посвящено достаточно много исследований. Обзор этих работ можно найти в [5]. Считается, в частности, что важную роль в образовании I_2 при разрыве $R-I$ -связи играет близость атомов йода в кластерах в случае расположения соседних молекул “голова к голове” (“head-to-head” structure). Было показано также, что при УФ МФИ этих кластеров, наряду с I_2^+ , всегда наблюдается ион I^+ , который образуется в результате однофотонной диссоциации молекулярного иона. Таким образом, I_2^+ является предшественником I^+ . Что касается механизма образования ионов I_2^+ и I^+ , то было предложено два основных канала формирования этих продуктов. Один из них стартует с прямой многофотонной ионизации самого кластера с последующим фотоиндуцированным образованием внутри

кластера иона I_2^+ . Альтернативный канал начинается с образования внутри кластера в результате его возбуждения нейтральной молекулы I_2 с ее последующей ионизацией до I_2^+ . Эксперименты с кластерами $(CF_3I)_n$ [6] позволили сделать вывод о том, что возможны оба канала, а их конкретная реализация зависит от длины волны УФ-излучения. Вместе с тем вопрос о скорости этих внутрикластерных реакций остался открытым.

2. В данном письме мы сообщаем о прямом наблюдении динамики внутрикластерной реакции образования I_2^+ в результате возбуждения кластеров $(CF_3I)_n$ фемтосекундным УФ-излучением. Эксперименты проводились на установке, описанной ранее в [6]. Ее основу составляет фотоионизационный времепролетный масс-спектрометр (TOF MS), оснащенный импульсным соплом (General Valve) для получения молекулярных/кластерных пучков. Для получения кластеров $(CF_3I)_n$ использовалась смесь $CF_3I : Ar = 1 : 15$ при ее полном давлении над соплом 1.8 бар. Диаметр кластерного пучка в зоне фотоионизации TOF MS составлял 1.9 мм, а средний размер кластеров по нашим оценкам был равен $\langle n \rangle \approx 100$.

Для УФ-возбуждения кластеров использовалась 3-я гармоника Ti:Sapphire-лазера (длительность ~ 160 фс, $\lambda = 266$ нм). Излучение фокусировалось линзой с $f = 300$ мм. При этом плотность энергии в каустике не превышала $\Phi_{UV} = 0.25$ Дж/см². Для измерения кинетики фотоиндуцированных реакций использовалась двухимпульсная схема “накачка–зондирование” (pump-probe). В этом случае probe-импульс проходил через оптическую линию задержки и затем фокусировался в камеру TOF MS коллинеарно pump-импульсу.

3. Облучение кластеров $(CF_3I)_n$ фемтосекундным УФ-излучением при плотности энергии $\Phi_{UV} > 0.03$ Дж/см² приводит к появлению достаточно бо-

¹⁾ e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

гатого спектра ионных продуктов. При малых и умеренных значениях Φ_{UV} наблюдаются ионы CF_3^+ , CF_2I^+ , CF_3I^+ , I_2^+ , CF_3I-I^+ , $CF_3I-IF_3^+$ и ряд более крупных частиц. С увеличением Φ_{UV} появляются более мелкие осколки I^+ , CF_2^+ , CF^+ , F^+ и C^+ , что указывает на более глубокую фрагментацию кластеров. В дальнейшем с учетом того, что параметр Келдыша [7] в наших экспериментах $\gamma > 27$, для определенности будем считать, что и при фемтосекундном возбуждении имеет место многофотонная ионизация кластеров $(CF_3I)_n$, а термин "УФ МФИ" будем использовать для обозначения всей совокупности фотохимических процессов, ведущих к образованию конечных ионных продуктов.

Если сравнивать полученный масс-спектр с таким для наносекундной УФ МФИ, то в последнем случае спектр продуктов существенно беднее и состоит из CF_3^+ , I^+ и I_2^+ [6]. Существенно, что если при наносекундном возбуждении в масс-спектре вместе с I_2^+ всегда присутствует ион I^+ , то при фемтосекундной УФ МФИ имеется область значений Φ_{UV} , в которой наблюдается существенный выход I_2^+ при практическом отсутствии I^+ . Этот факт наглядно демонстрирует рис. 1, где представлены зависимости выхода ионов CF_3^+ , I_2^+ и I^+ от интенсивности УФ-излучения. Указанное обстоятельство было использовано нами для измерения кинетики образования I_2^+ по появлению атомарного иона с помощью rimp-probe методики. В эксперименте первый rimp-импульс осуществлял УФ МФИ кластеров. Второй probe-импульс, задержка которого относительно первого могла плавно меняться, использовался для мониторинга эволюции исследуемых частиц. Плотность энергии rimp-импульса составляла $\Phi_{rimp} = 0.1 \text{ Дж}/\text{см}^2$. В этом случае образуется достаточно много I_2^+ , а сигнал I^+ еще мал (рис. 1). Для probe-импульса величина Φ_{probe} была выбрана равной $0.05 \text{ Дж}/\text{см}^2$, чтобы сигнал I^+ только от одного этого импульса отсутствовал (рис. 1). Результаты эксперимента представлены на рис. 2, где приведены зависимости выхода ионов CF_3^+ , I_2^+ и I^+ , а также суммарного сигнала от этих трех ионов S_Σ от времени задержки t_d между rimp- и probe-импульсами. Видно, что выход I^+ действительно растет с увеличением t_d . При этом имеется два характерных времени, $\tau_1 \approx 1 \text{ пс}$ и $\tau_2 \approx 7 \text{ пс}$, описывающих этот рост. Это говорит о существовании по крайней мере двух каналов образования I_2^+ при двухимпульсном облучении. Наблюдаются более сложная кинетика для самого I_2^+ и монотонное уменьшение сигнала CF_3^+ . Что касается суммарного сигнала от трех ионов, то в пределах погрешности эксперимента, $S_\Sigma = \text{const}$. Последний факт явно ука-

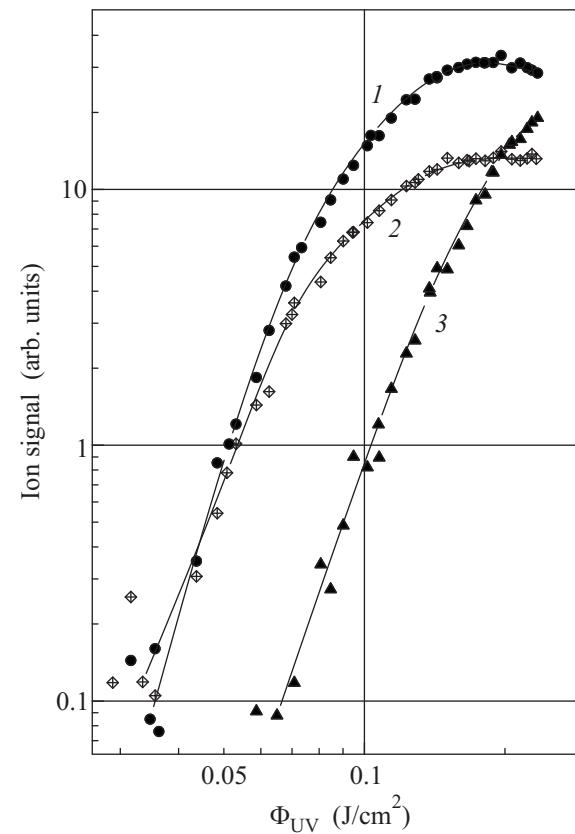


Рис. 1. Зависимости выхода ионов CF_3^+ (1), I_2^+ (2) и I^+ (3) от плотности энергии Φ_{UV} УФ-излучения ($\lambda = 266 \text{ нм}$)

зывает на общий источник(и) образования этих трех ионов.

Для интерпретации полученных данных были измерены зависимости выхода ионов от Φ_{probe} при разных значениях задержки t_d . На рис. 3 приведены полученные зависимости при $t_d = 44 \text{ пс}$, когда все кинетические кривые (рис. 2) выходят на стационарное значение. В достаточно большой области изменения Φ_{probe} имеет место близкий к линейному рост выхода CF_3^+ и I_2^+ , тогда как для I^+ линейный рост при малых Φ_{probe} переходит в квадратичную зависимость при дальнейшем увеличении Φ_{probe} .

4. Анализ результатов измерений позволяет предложить следующую схему фотоиндуцированных процессов в кластерах $(CF_3I)_n$ (рис. 4). Под действием rimp-импульса происходит ионизация молекул в кластере. Это подтверждается, в частности, наблюдением в наших экспериментах образования материнского иона CF_3I^+ при фемтосекундной УФ МФИ свободных молекул CF_3I . Мы полагаем также, что в кластере существует некая доля молекул со специфической конфигурацией (head-to-head, в частности),

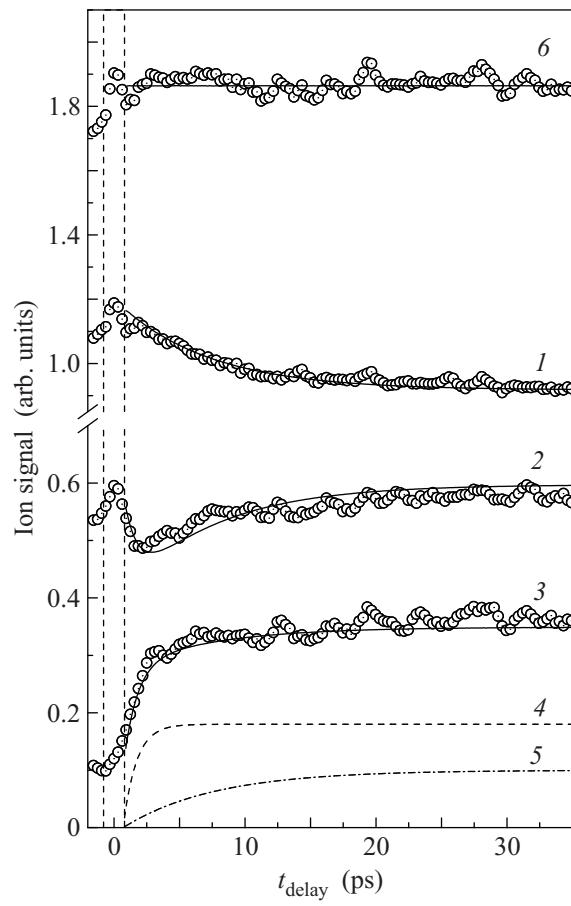


Рис. 2. Зависимости выхода ионов CF_3^+ (1), I_2^+ (2) и I^+ (3), а также суммарного сигнала от этих ионов (6), от задержки t_d между римп- и пробе-импульсами. Точки – эксперимент, сплошные кривые – модельный расчет. Кривые 4 и 5 – расчетные вклады в ионный сигнал I^+ от первого ($\tau_1 \approx 1$ пс) и второго ($\tau_2 \approx 7$ пс) каналов образования этого иона

когда два атома йода у соседних молекул CF_3I в кластере находятся на наименьшем расстоянии. Такие “димероподобные” конфигурации (выделены прямуюгольными скобками на рис. 4), будучи ионизованными, становятся источником образования молекулярного иона I_2^+ в процессе захвата ионом I^+ атома I у прилегающей нейтральной молекулы. Этот процесс учтен в виде первого, более быстрого канала образования I_2^+ (со временем $\tau_1 \approx 1$ пс). Полученный таким образом I_2^+ может в дальнейшем диссоциировать при поглощении одного дополнительного кванта из пробе-импульса: $\text{I}_2^+ \rightarrow \text{I} + \text{I}^+$. Таким образом, по “быстрой” части кинетики иона I^+ можно судить о времени образования I_2^+ непосредственно из кластера. Отметим, что именно диссоциация I_2^+ пробным импульсом отвечает за ниспадающую часть кинетической кривой для этого иона на рис. 2. Мы так-

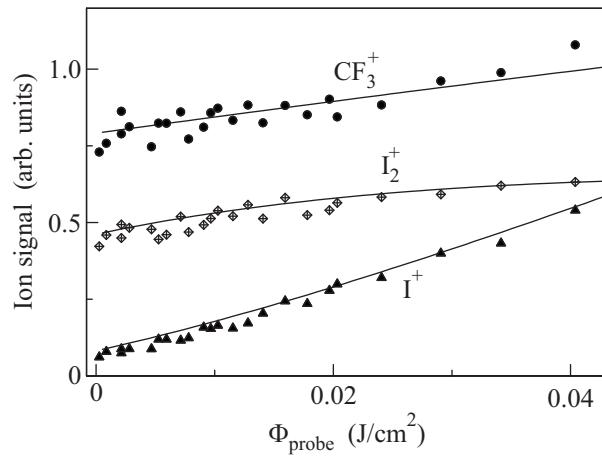


Рис. 3. Зависимость выхода ионов CF_3^+ , I_2^+ и I^+ от плотности энергии пробе-импульса при фиксированной задержке t_d между римп- и пробе-импульсами ($\Phi_{\text{probe}} = 0.1 \text{ Дж}/\text{см}^2$, $t_d = 44$ пс). Точки – эксперимент, сплошные кривые – модельный расчет

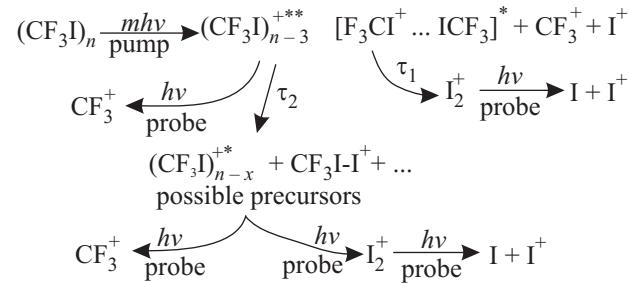


Рис. 4. Схема фотоиндуцированных реакций в кластерах $(\text{CF}_3\text{I})_n$

же полагаем, что, помимо запуска реакции образования I_2^+ , римп-импульс индуцирует внутрикластерные превращения, приводящие к появлению за время $\tau_2 \approx 7$ пс источников дополнительного получения I_2^+ . Таковыми, в частности, могут быть реально наблюдаемые ионы $\text{CF}_3\text{I}-\text{I}^+$. На рис. 4 этот процесс показан в виде второго канала образования I_2^+ . В отличие от первого канала, для появления I_2^+ из нового предшественника требуется поглощение одного кванта излучения пробе-импульса. Затем, после поглощения еще одного кванта из пробе-импульса, происходят диссоциация I_2^+ и образование дополнительных ионов I^+ . Описанный механизм второго канала хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. В частности, он объясняет переход на квадратичную зависимость выхода I^+ при увеличении Φ_{probe} (рис. 3). Схема реакций на рис. 4 учитывает также возможные каналы образования CF_3^+ . Результат решения кинетических уравнений, описывающих реакции на рис. 4 [8], приведен на рис. 2 и 3 сплошными кривы-

ми. Видно, что при разумных значениях параметров предложенная модель хорошо согласуется с экспериментом, причем эта модель одновременно описывает два различных типа измерений: кинетические зависимости выхода ионов и зависимости их выхода от интенсивности probe-импульса.

5. Выполненные исследования показали, что процессы УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ фемтосекундными и наносекундными импульсами весьма существенно различаются, в частности по составу образующихся ионных продуктов. Осуществлено прямое наблюдение кинетики образования ионных продуктов в процессе фемтосекундной УФ МФИ кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, включая кинетику внутрикластерной реакции образования I_2^+ . Обнаружено два характерных времени образования этого продукта, что соответствует двум возможным каналам реакции его образования. Первый канал соответствует образованию I_2^+ непосредственно в исходном кластере с характерным временем $\tau_1 \approx 1\text{ пс}$, второй – образованию I_2^+ из нового источника, который формируется за время $\tau_2 \approx 7\text{ пс}$ в результате действия ритм-импульса. Предложена модель исследуемых реакций, которая находится в хорошем согласии с результатами измерений.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при образовании I_2^+ в процессе УФ МФИ исследуемых кластеров важную роль играют существующие в кластере благоприятные структурные конфигурации молекул CF_3I , которые обеспе-

чивают образование этого иона по первому каналу в результате действия только ритм-импульса. Кроме того, этот импульс, по-видимому, инициирует в кластере процессы внутренней структурной перестройки, в результате которых к моменту прихода probe-импульса вновь образуются структуры, благоприятные для образования I_2^+ , но уже под действием probe-импульса. Именно формирование таких структур определяет кинетику добавочного выхода I_2^+ по второму каналу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 10-02-00408).

1. S. P. Sapers, V. Vaida, and R. Naaman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3638 (1988).
2. Y. B. Fan, K. L. Randall, and D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **98**, 4700 (1993).
3. C. A. Taatjes, J. W. G. Mastenbroek, G. van den Hoek et al., *J. Chem. Phys.* **98**, 4355 (1993).
4. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
5. K. V. Vidma, A. V. Baklanov, E. B. Khvorostov et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 204301 (2005).
6. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Н.-Д. Д. Огурок и др., *ЖЭТФ* **139**, 5 (2011).
7. Л. В. Келдыш, *ЖЭТФ* **47**, 1945 (1964).
8. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман et al. (в печати).