

# ВНУТРИКЛАСТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ В КЛАСТЕРАХ $(\text{CF}_3\text{I})_n$ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

*В. М. Апатин<sup>a</sup>, В. О. Компанец<sup>a</sup>, В. Н. Лохман<sup>a</sup>, Н.-Д. Д. Огурок<sup>a</sup>,*

*Д. Г. Пойдашев<sup>a,b</sup>, Е. А. Рябов<sup>a\*</sup>, С. В. Чекалин<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20 января 2012 г.

Исследованы процессы возбуждения и ионизации молекул и кластеров  $\text{CF}_3\text{I}$  под действием УФ-излучения фемтосекундной длительности. Сделан вывод, что характер возбуждения свободных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и кластеров этих молекул фемтосекундным УФ-излучением различен. Обнаружено, что процесс ионизации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  при нано- и фемтосекундном облучении существенно различается как по составу и соотношению ионных продуктов, так и по величине их кинетической энергии. Показано, что образование молекулярного иона  $\text{I}_2^+$  происходит в результате внутрикластерных реакций, инициируемых в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  УФ-излучением. С помощью метода «накачка–зондирование» показано, что имеются два канала реакции образования иона  $\text{I}_2^+$  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. ВВЕДЕНИЕ

Одним из примечательных свойств молекулярных кластеров алкил-йодидов типа  $(\text{R-I})_n$  является образование молекулярного йода в качестве продукта при возбуждении этих кластеров лазерным УФ-излучением. Впервые этот продукт в виде молекулярного иона  $\text{I}_2^+$  наблюдался при многофотонной УФ-ионизации димеров  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  излучением ХеСl- и АгF-лазеров (длины волн соответственно 308 и 248 нм) [1]. Впоследствии образование молекулярного йода наблюдалось также при УФ-возбуждении кластеров и других молекул ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ , HI и т. д.) [2]. Ион  $\text{I}_2^+$  наблюдался также при многофотонной УФ-ионизации кластеров молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  [3, 4]. Образование молекулярных продуктов  $\text{I}_2$  и  $\text{I}_2^+$  при УФ-возбуждении кластеров алкил-йодидов оказалось достаточно общим явлением для данного типа кластеров и свидетельствует о наличии в них, по сравнению с мономерами, новых, внутрикластерных каналов фотоиндуцированных реакций. Поэтому изучению механизма внутрикластерных реакций, в

основном на примере кластеров  $(\text{CH}_3\text{I})_n$ , посвящено достаточно много исследований. Обзор этих работ можно найти в [5]. Считается, в частности, что важную роль в образовании  $\text{I}_2$  при разрыве связи R-I играет близость атомов йода в кластерах в случае расположения соседних молекул «голова к голове» (head-to-head structure). Было показано также, что при многофотонной УФ-ионизации этих кластеров, наряду с  $\text{I}_2^+$ , всегда наблюдается ион  $\text{I}^+$ , который образуется в результате однофотонной диссоциации молекулярного иона и, таким образом,  $\text{I}_2^+$  является предшественником  $\text{I}^+$ . Что касается механизма образования ионов  $\text{I}_2^+$  и  $\text{I}^+$ , то были предложены два основных канала формирования этих продуктов. В одном из них процесс стартует с прямой многофотонной ионизации самого кластера с последующим фотоиндуцированным образованием иона  $\text{I}_2^+$  внутри кластера. Альтернативный канал начинается с образования внутри кластера в результате его возбуждения нейтральной молекулы  $\text{I}_2$  с ее последующей ионизацией до  $\text{I}_2^+$ . Эксперименты с кластерами  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  [6] позволили сделать вывод, что возможны оба канала, а их конкретная реализация зависит

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

от длины волны УФ-излучения. Вместе с тем вопрос о скорости этих внутрикластерных реакций остался открытым.

В случае фотоиндуцированных реакций набор продуктов, каналы их образования и энергетические характеристики, помимо спектральных свойств объекта и возбуждающего излучения, в значительной мере зависят от иерархии времен возможных реакций, а также соотношения этих времен и длительности возбуждающего излучения. При достаточно большой длительности импульса излучения (порядка  $10^{-8}$  с) возможен многостадийный процесс образования ионных продуктов при участии излучения на нескольких последовательных стадиях фрагментации и ионизации осколков. Определение характерных времен отдельных стадий в этом случае весьма затруднительно. Другой предельный случай — короткий импульс фемтосекундной длительности ( $10^{-14}$ – $10^{-13}$  с), за время которого в ходе поглощения значительной энергии вначале происходит ионизация, а фрагментация и последующие превращения проходят в основном уже в отсутствие излучения. В этом случае с использованием техники измерений по типу накачка–зондирование (pump–probe) появляется возможность получить данные о характерных временах указанных процессов, если они по крайней мере соизмеримы с длительностью используемых световых импульсов.

В данной работе проведены исследования процесса ионизации свободных молекул и кластеров  $\text{CF}_3\text{I}$  под действием интенсивного импульса фемтосекундного УФ-излучения. С использованием техники накачка–зондирование выполнены исследования динамики внутрикластерных процессов (в том числе реакции образования иона  $\text{I}_2^+$ ), которые происходят в результате возбуждения кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  фемтосекундным УФ-излучением. Краткое изложение части результатов, относящихся к измерениям динамики образования  $\text{I}_2^+$ , представлено в работе [7]. В настоящей работе мы приводим всю совокупность полученных данных, включая моделирование динамики внутрикластерных реакций.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В экспериментах использовалась установка (рис. 1), основой которой является фотоионизационный времяпролетный масс-спектрометр (time-of-flight mass-spectrometer, TOF MS) в комбинации с импульсным источником молекулярных/клас-

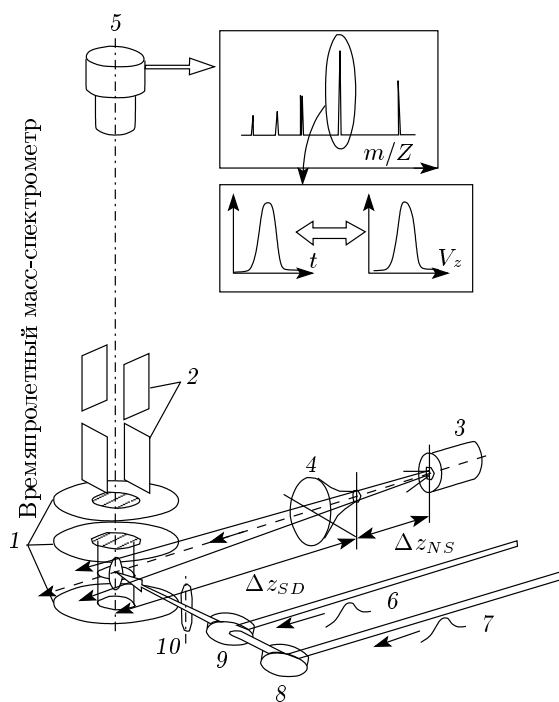


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — электроды; 2 — отклоняющие пластины; 3 — импульсное сопло; 4 — скиммер; 5 — вторичный электронный умножитель; 6 — импульс накачки; 7 — зондирующий импульс; 8 — зеркало; 9 — полупрозрачное зеркало; 10 — линза

терных пучков. Камеры масс-спектрометра и источника пучка имеют отдельную откачку турбомолекулярными насосами Varian TV 301 SF Navigator (остаточное давление без нагрузки  $5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст.), обеспечивающими нормальное функционирование установки с частотой работы источника пучка до 10 Гц при рабочем давлении в камере спектрометра не выше  $2 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. Коллимированный пучок частиц формируется с помощью скиммера (Beam Dynamics Model 1, диаметр отверстия 0.49 мм), установленного на расстоянии  $\Delta z_{NS} = 55$  мм от импульсного сопла (General Valve, диаметр 0.8 мм). Сформированный пучок частиц (геометрический диаметр 1.88 мм) на расстоянии  $\Delta z_{SD} = 157$  мм от среза скиммера пересекается с взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра (ось  $z$ ) и пучка сфокусированного ( $f = 130$ – $500$  мм) лазерного излучения, которое используется для возбуждения и ионизации частиц, составляющих пучок. В зависимости от условий истечения газа из импульсного сверхзвукового сопла (состав и давление газа над соплом, длительность

и степень открывания сопла) возможна генерация как чисто молекулярных пучков, так и пучков с различной степенью кластеризации — вплоть до чисто кластерных пучков. В данных экспериментах, как правило, использовалась смесь  $\text{CF}_3\text{I}+\text{Ar}$  ( $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar} = 1/15$ ) при ее полном давлении над соплом 1.8 бар. Выбор режима молекулярного или кластерного пучка осуществлялся путем выбора времени открывания сопла (соответственно 200 или 300 мкс). В кластерном режиме средний размер кластеров по нашим оценкам был  $\langle n \rangle \approx 100$ .

В качестве источника фемтосекундного излучения, а также для контроля его параметров использовалось оборудование Центра коллективного пользования Института спектроскопии РАН (подробнее см. сайт [8]). В данных измерениях для УФ-возбуждения кластеров в основном использовалась третья гармоника титан-сапфирового лазера (длительность 160 фс,  $\lambda = 266$  нм). Кроме того, в ряде экспериментов использовались импульсы излучения на длинах волн 308 нм и 400 нм длительностью 100 фс.

Времяпролетный масс-спектрометр собран по трехэлектродной схеме с возможностью компенсации влияния скорости направленного движения частиц в пучке (перпендикулярно оси  $z$ ) путем подачи напряжения 15 В на соответствующие отклоняющие пластины. Межэлектродное расстояние зоны ионизации составляет 9.65 мм. На эти электроды постоянно приложено выталкивающее напряжение 108.3 В. В зоне ускорения расстояние между соответствующими электродами равно 15.15 мм с напряжением на них 900 В. Длина последующей области свободного дрейфа равна 535 мм. Имеется также область добавочного ускорения перед вторичным электронным умножителем (ВЭУ-2) размером 7.5 мм при напряжении 3500–4000 В. Последнее несколько выравнивает эффективности выхода электронов на первом диоде для разных масс. При заданной геометрии и выбранных на электродах потенциалах  $U_i$  времяпролетная функция  $T(m, V_0, z_0, U_i)$  масс-спектрометра такова (расчет, подтвержденный экспериментально), что время прихода ионов на умножитель практически не зависит от размера области ионизации  $\Delta z_0$ , но зависит от начальных скоростей ионов  $V_0$  вдоль оси спектрометра. Поэтому форма масс-пика для выбранной массы ионов  $m$  в основном (с учетом общей постоянной времени  $t_{1/e} = 14.8$  нс электронной системы) определяется проекцией скоростного распределения  $F(V_z)$  ионных фрагментов на ось масс-спектрометра. Распределение  $F(V_z)$  в свою очередь зависит от углового скоростного распре-

ления  $P(\theta)$  и распределения  $F(V)$  по абсолютным скоростям. Эти распределения формируются в результате передачи избытка внутренней энергии в кинетическую энергию продуктов.

В итоге распределение проекций скоростей на ось масс-спектрометра можно представить в виде

$$F(V_z) = \int_{\check{V}_z}^{\infty} dV \frac{F(V)}{2V} P(\theta). \quad (1)$$

Для описания углового распределения в общем случае многофотонного процесса используют выражение [6, 9]

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta) \alpha_2 + \gamma P_4(\cos \theta) \alpha_4 + \dots], \quad (2)$$

где  $P_n$  — полиномы Лежандра соответствующей степени,  $\theta$  — угол между направлением разлета и осью  $z$  масс-спектрометра,  $\beta = 2P_2(\cos \chi)$  — параметр анизотропии,  $\chi$  — угол между дипольным моментом и направлением скорости разлета,  $\alpha_n = P_n(\cos \eta)$ ,  $\eta$  — угол между направлением электрического поля и осью  $z$ . В случае однофотонного перехода используются первые два члена в квадратных скобках в выражении (2).

В качестве модельного распределения по абсолютным значениям скорости  $V$  часто используется выражение вида

$$F(V) \propto V^2 \exp \left[ -\frac{(V - V_0)^2}{\Delta V^2} \right]. \quad (3)$$

Анализ формы масс-пика с использованием соотношений (1)–(3) и поведения интегрального значения этого пика в зависимости от параметров лазерного излучения позволяет получать данные о фотонности процесса, типе переходов, предшествующих диссоциации, а также о суммарной кинетической энергии  $E_{KER}$ , переходящей в поступательные степени свободы (kinetic energy release, KER).

Данные о поперечном распределении частиц в пучке и их поперечной скорости получались путем сканирования лазерного излучения вдоль оси масс-спектрометра (поперек пучка частиц) и последующего сравнения с соответствующим модельным поведением сигнала. Продольное распределение плотности частиц измерялось при изменении задержки между моментами открывания импульсного сопла и подачи лазерного импульса. Такие данные необходимы при выборе оптимальных экспериментальных условий и интерпретации результатов измерений.

Параметры каустики лазерного пучка измерялись с помощью двумерной матрицы профиломет-

ра (Newport Laser Beam Profiler, LBP-1). Положение перетяжки сфокусированного излучения в камере определялось на основании нахождения максимума зависимости выхода ионов при соответствующем перемещении линзы. Подобные процедуры особенно необходимы в случае измерений с использованием двухимпульсной схемы накачка–зондирование, где большое значение имеет надлежащее совмещение каустик в рабочей зоне масс-спектрометра.

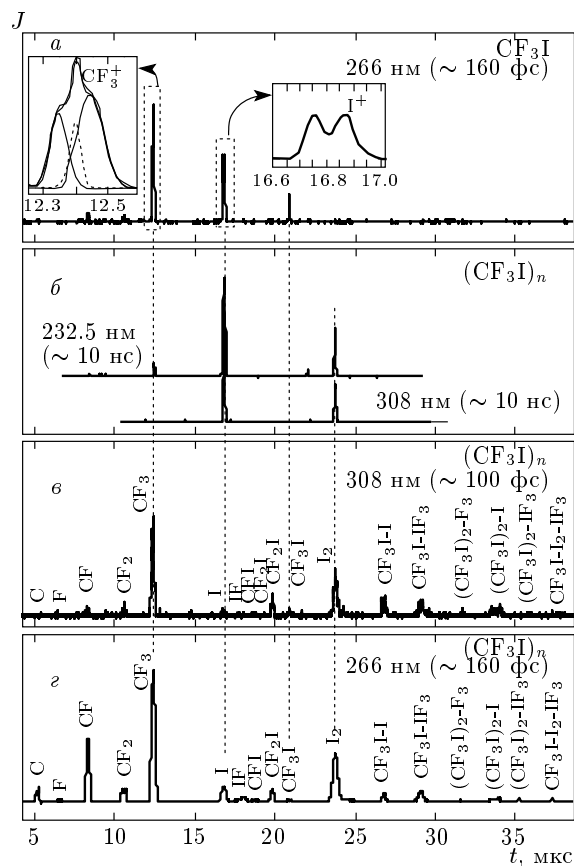
В данной работе в режиме накачка–зондирование использована двухимпульсная одночастотная ( $\lambda = 266$  нм) схема измерений с коаксиальным вводом пучков в камеру. Последнее обстоятельство дает возможность полного совмещения каустик и устранения пространственных флуктуаций лучей друг относительно друга, что немаловажно при перетяжке  $D = 40$  мкм. Исходный лазерный луч расщеплялся на два пучка, один из которых проходил через плавно регулирующую оптическую задержку ( $\Delta t_{max} = 2$  нс, минимальный шаг 0.78 фс). Затем пучки совмещались на полупрозрачном зеркале и фокусировались одной и той же линзой ( $f = 300$  мм) в камеру масс-спектрометра (см. рис. 1). Энергия излучения каждого из пучков изменялась независимо дисковыми зеркальными ослабителями и регистрировалась в каждом импульсе пироприемниками (Coherent J-Power, J-10 МВ). При необходимости в одном из пучков (обычно в зондирующем) помещалась пластинка, поворачивающая вектор поляризации на  $90^\circ$ . В большинстве измерений поляризация излучения была такой, что вектор напряженности электрического поля был перпендикулярен или параллелен оси  $z$  соответственно для импульсов накачки или зондирования. Совмещение во времени световых импульсов определялось по получению симметричной корреляционной функции выхода ионов в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования одинаковой интенсивности в результате ионизации молекул газа в области перетяжки.

Установка оснащена полуавтоматической компьютеризированной системой управления, сбора и обработки данных с одновременным выводом результатов на дисплей в ходе измерений.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 3.1. Одноимпульсные измерения

Выполненные эксперименты показали, что, как и в случае наносекундного облучения, при достижении достаточной интенсивности фемтосекундных импульсов происходит ионизация как свободных мо-

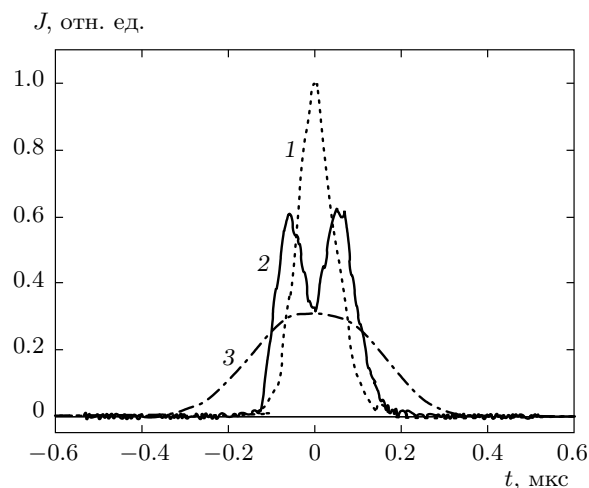


**Рис. 2.** Времяпролетные масс-спектры для случаев фотоионизации молекулярного (*a*) и кластерных (*b–g*) пучков при разных параметрах лазерного излучения (*a, в, г* —  $\Phi_{UV} = 0.20–0.25$  Дж/см<sup>2</sup>; *б* —  $\Phi_{UV} = 0.64$  Дж/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 232.5$  нм и  $\Phi_{UV} = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 308$  нм)

лекул, так и кластеров  $\text{CF}_3\text{I}$ . В то же время было обнаружено, что имеются существенные различия в составе ионных продуктов и их поведении в зависимости от параметров лазерного излучения при фотоионизации молекулярных (рис. 2*a*) и кластерных (рис. 2*б–г*) пучков. При этом длительность лазерного излучения является существенным параметром, влияющим на характер фотоионизации как свободных молекул, так и кластеров и, в конечном счете, на состав ионных продуктов.

#### 3.1.1. Ионизация свободных молекул $\text{CF}_3\text{I}$

При облучении молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  фемтосекундными импульсами на длине волны  $\lambda = 266$  нм и плотности энергии излучения  $\Phi_{UV} \geq 0.02$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается ионизация этих молекул. При этом основными ионными продуктами являются  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{I}^+$ , а также



**Рис. 3.** Нормированные по площади профили ионных пиков  $I^+$  в случае фемтосекундной УФ-ионизации свободных молекул при двух направлениях поляризации лазерного излучения: 1 — вектор  $\mathbf{E}$  параллелен оси  $z$ ; 2 — вектор  $\mathbf{E}$  перпендикулярен оси  $z$  ( $\Phi_{UV} = 0.12$  Дж/см<sup>2</sup>); 3 — профиль ионного пика  $I^+$  в случае фемтосекундной УФ-ионизации кластерного пучка при повышенных плотностях энергии ( $\Phi_{UV} = 0.24$  Дж/см<sup>2</sup>)

несколько меньшее количество ионов  $CF_3I^+$ ,  $CF_2^+$  и  $CF^+$  (см. рис. 2а). Ион  $CF_2I^+$  в масс-спектре отсутствует. В целом масс-спектр в случае ионизации молекул  $CF_3I$  фемтосекундными импульсами отличается от случая многофотонной УФ-ионизации наносекундными импульсами [6, 10], главным образом, наличием молекулярного иона  $CF_3I^+$ .

Профили ионных пиков для  $CF_3^+$  и  $I^+$ , отражающие проекцию скоростных распределений ионов на ось масс-спектрометра, имеют в случае свободных молекул вид, характерный для явно выраженной анизотропии в угловом распределении по скоростям (см. вставки на рис. 2а). Как и следует ожидать, в этом случае форма пиков зависит от ориентации вектора поляризации лазерного излучения относительно оси масс-спектрометра. Это хорошо видно из рис. 3 (кривые 1 и 2), где приведены профили пиков иона  $I^+$ . Используя соотношения (1)–(3), мы показали, что профиль ионного пика  $I^+$  хорошо описывается модельной функцией для трехфотонного перехода с параметром анизотропии  $\beta = -0.7$  и модельным распределением по абсолютным значениям скорости (3) с параметрами  $V_0 = 700$  м/с,  $\Delta V = 340$  м/с. При этом энергия, переходящая в поступательные степени свободы иона  $I^+$ , составляет  $E_k = 0.323$  эВ. С учетом энергии, уносимой ради-

калом  $CF_3$ , суммарная кинетическая энергия  $E_{KER}$  составляет 0.916 эВ, что находится в хорошем соответствии с балансом энергии

$$\Delta = 3h\nu (\lambda = 266 \text{ нм}) - D_{lim}(CF_3 + I^+ (^3P_2)) = 1.06 \text{ эВ},$$

где  $D_{lim}$  — соответствующий диссоциационный предел (см. схему уровней молекулы  $CF_3I$  на рис. 4). Заметим, что энергия  $E_k$  слабо зависит от плотности энергии  $\Phi_{UV}$  в использованном диапазоне 0.02–0.2 Дж/см<sup>2</sup>. В случае пары продуктов  $CF_3^+ + I$  профиль ионного пика для  $CF_3^+$  имеет более сложный вид — трехгорбый при поляризации излучения, перпендикулярной к оси масс-спектрометра (см. вставку на рис. 2а). По-видимому, это является следствием возможности распада по двум каналам (см. рис. 4),  $CF_3^+ + I(^2P_{1/2})$  и  $CF_3^+ + I(^2P_{3/2})$ . В целом кинетическая энергия ионных осколков при фотоионизации свободных молекул в основном определяется структурой энергетических уровней молекулы, молекулярного иона и диссоциационными пределами.

Результаты измерений зависимости ионного сигнала  $S$  от плотности энергии  $\Phi_{UV}$  приведены на рис. 5а. В приближении степенной функции вида

$$S(\Phi_{UV}) \propto \Phi_{UV}^m \quad (4)$$

показатель степени измеренных зависимостей составляет  $m = 2.15$  для  $CF_3^+$ ,  $m = 2.5$  для  $I^+$ ,  $m = 2.55$  для  $CF_2^+$ ,  $CF^+$  и  $m = 2.38$  для молекулярного иона  $CF_3I^+$ . Отметим, что в используемом диапазоне плотностей энергии  $\Phi_{UV}$  насыщение зависимостей выхода ионов практически не происходит.

### 3.1.2. Ионизация кластеров $(CF_3I)_n$

При облучении кластеров  $(CF_3I)_n$  фемтосекундным УФ-излучением их ионизация наблюдается уже при  $\Phi_{UV} = 0.03$  Дж/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 266$  нм). Следует отметить, что как по составу ионных продуктов, так и по зависимости их выхода от интенсивности излучения процесс фемтосекундной ионизации существенно отличается от ионизации наносекундными импульсами. Качественное различие состава ионных продуктов, образующихся в случае ионизации кластерного пучка излучением с  $\lambda = 308$  нм длительностью 10 нс и 100 фс, хорошо видно на рис. 2б и 2в. При длительности 10 нс имеются лишь два ионных продукта,  $I_2^+$  и  $I^+$ , что резко отличается от широкого набора продуктов, образующихся при облучении кластеров излучением с той же длиной волны, но длительностью 100 фс. Такой широкий набор наблюдается и для других длин волн лазерного излучения

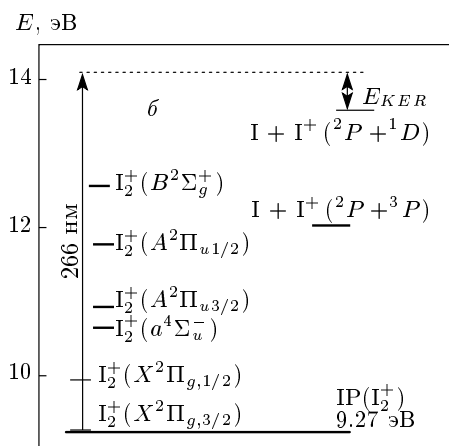
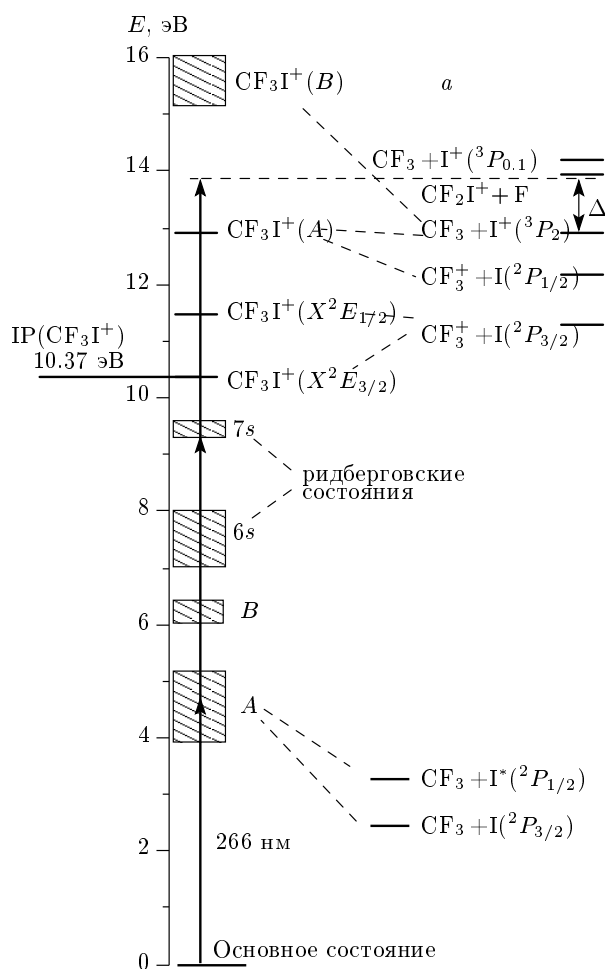
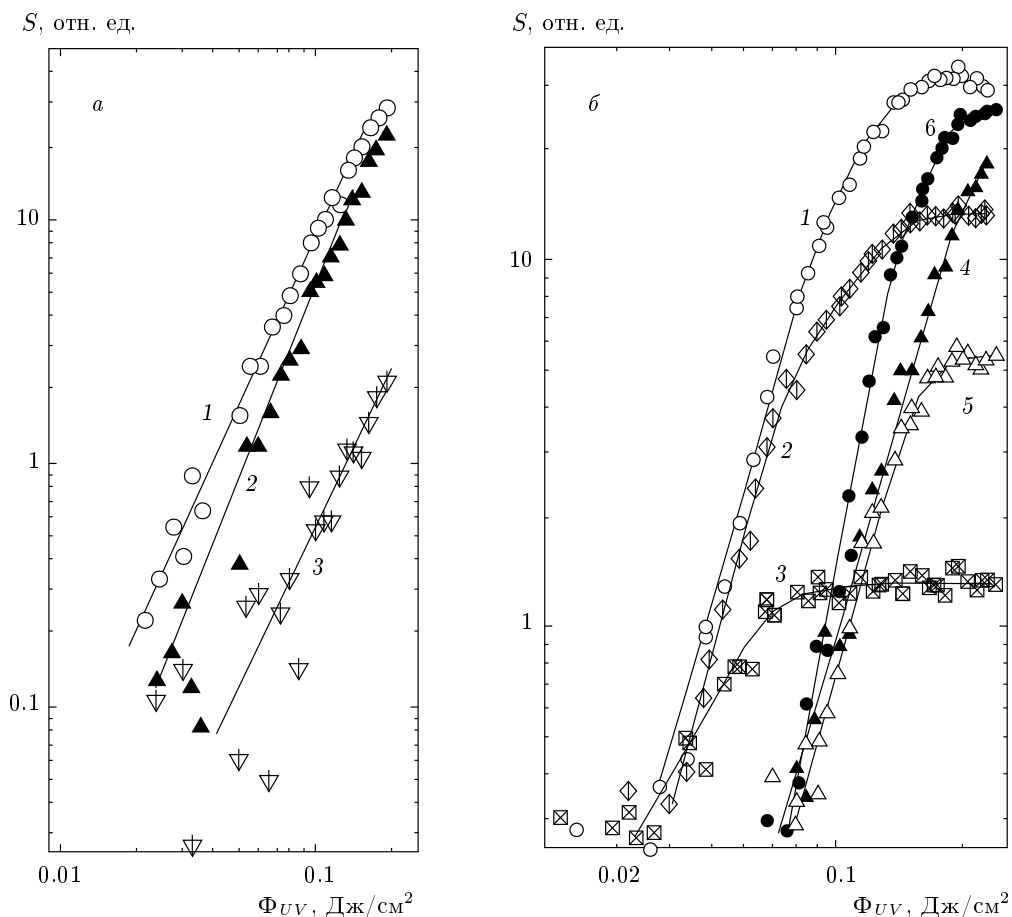


Рис. 4. Схемы уровней молекулы  $CF_3I$  и иона  $CF_3I^+$  на основе данных из работ [13, 14] (а), а также иона  $I_2^+$  (б) на основе данных из работ [15, 16]; IP — потенциал ионизации

фемтосекундной длительности (400 нм, 800 нм), а также и при ионизации излучением с длиной волны 266 нм длительностью около 160 фс. Масс-спектр, соответствующий последнему случаю, представлен на рис. 2г. Можно выделить два типа ионных продуктов. При этом по мере роста  $\Phi_{UV}$  один тип сменяется другим (см. рис. 5). При сравнительно малых плотностях энергии ( $\Phi_{UV} < 0.06$  Дж/см<sup>2</sup>) наблюдаются в основном достаточно крупные осколки  $CF_3^+$ ,  $CF_2I^+$ ,  $I_2^+$ ,  $CF_3I-I^+$ ,  $CF_3I-IF_3^+$  и ряд еще более крупных частиц. При этом имеют место очень резкие ( $m \approx 6$ ) зависимости величины ионного сигнала от  $\Phi_{UV}$ . С увеличением  $\Phi_{UV}$  крутизна зависимости выхода этих ионов от  $\Phi_{UV}$  уменьшается с одновременным появлением еще более резких (например, для  $C^+$ ,  $m > 8$ ) зависимостей выхода более мелких осколков  $I^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF^+$ ,  $F^+$  и  $C^+$ , что является, на наш взгляд, результатом более глубокой фрагментации частиц. В частности, ион  $I^+$  (в одноимпульсных измерениях) является одним из этих «вторичных»

продуктов.

Для ионизации кластеров характерны относительно широкие профили ионных пиков. Например, профиль ионного пика  $I^+$  в приближении гауссианом имеет ширину  $t_{1/e} = 200$  нс при умеренных плотностях энергии ( $\Phi_{UV} = 0.12$  Дж/см<sup>2</sup>) и  $t_{1/e} = 250$  нс при повышенных ( $\Phi_{UV} = 0.24$  Дж/см<sup>2</sup>), см. выше рис. 3, кривая 3. Используя соотношение между временной формой ионного пика и скоростным распределением ионов, мы определили значения кинетической энергии  $E_k$  иона  $I^+$  для этих значений  $\Phi_{UV}$ . Они оказались соответственно равными 1.8 и 2.88 эВ. Это значительно (до восьми раз) превосходит значения  $E_k = 0.323$  эВ для случая свободных молекул. Отметим также наличие зависимости  $E_k$  от  $\Phi_{UV}$  (т.е. от степени возбуждения), не наблюдаемое в случае свободных молекул. При фемтосекундной ионизации кластеров на  $\lambda = 266$  нм значительной кинетической энергией обладает и ион  $I_2^+ - E_k(I_2^+) = 0.87$  эВ. Это существенно больше энергии этого иона для случаев облучения импульсами длительностью 10 нс на длинах волн 232.5 нм ( $E_k = 0.028$  эВ; в 31 раз [10]) и 308 нм ( $E_k = 0.074$  эВ; в 11 раз [6]). Этот факт указывает на значительный набор энергии молекулами в кластере за время импульса (160 фс). В свою очередь, это существенно влияет как на последующий ход превращений в кластере, ведущих к образованию конечных ионных продуктов, так и на избыток энергии, переходящей в кинетическую энергию продуктов. Приведенные данные свидетельствуют о том, что процессы в кластерах, по сравнению со свободными молекулами,



**Рис. 5.** Зависимости выхода ионных продуктов от плотности энергии  $\Phi_{UV}$  УФ-излучения ( $\lambda = 266$  нм) в случае молекулярного (*а*: 1 —  $CF_3^+$ ; 2 —  $I^+$ ; 3 —  $CF_3I^+$ ) и кластерного (*б*: 1 —  $CF_3^+$ ; 2 —  $I_2^+$ ; 3 —  $CF_3I-I^+$ ; 4 —  $I^+$ ; 5 —  $CF_2^+$ ; 6 —  $CF^+$ ) пучков

протекают при значительном перевозбуждении молекул кластера, возможно, с участием более широкого круга состояний. Например, в случае ионизации и последующей фрагментации молекулы  $CF_3I$  ион  $CF_2I^+$  в масс-спектре продуктов не наблюдается, тогда как в случае ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  он есть.

В случае импульсов длительностью 10 нс ион  $I^+$  является конечным фотопродуктом, образующимся в течение возбуждающего импульса, где его предшественником является  $I_2^+$  [6],



Следовательно, длительности импульса достаточно как для протекания индуцированных излучением внутрикластерных процессов, приводящих к образованию ионов  $I_2^+$ , так и для последующей их фрагментации с образованием  $I^+$ . При этом сигнал  $S(I^+)$ ,

как правило, больше, чем сигнал  $S(I_2^+)$ , а его зависимость от плотности энергии излучения в приближении степенной функции имеет показатель степени на единицу больше [6].

Существенно, что если при наносекундном возбуждении в масс-спектре, как отмечалось выше, вместе с  $I_2^+$  всегда присутствует ион  $I^+$ , то при ионизации импульсами фемтосекундной длительности имеется область умеренных значений  $\Phi_{UV}$ , когда наблюдается значительный выход ионов  $I_2^+$  при практическом отсутствии  $I^+$  (см. рис. 5). Наиболее вероятной причиной такого поведения является то, что за время импульса излучения молекулы кластера в основном возбуждаются в высоколежащие электронные состояния и ионизируются, а цепь последующих структурных превращений, приводящая к формированию конечных продуктов, происходит в основном по окончании импульса. Таким образом, для образо-

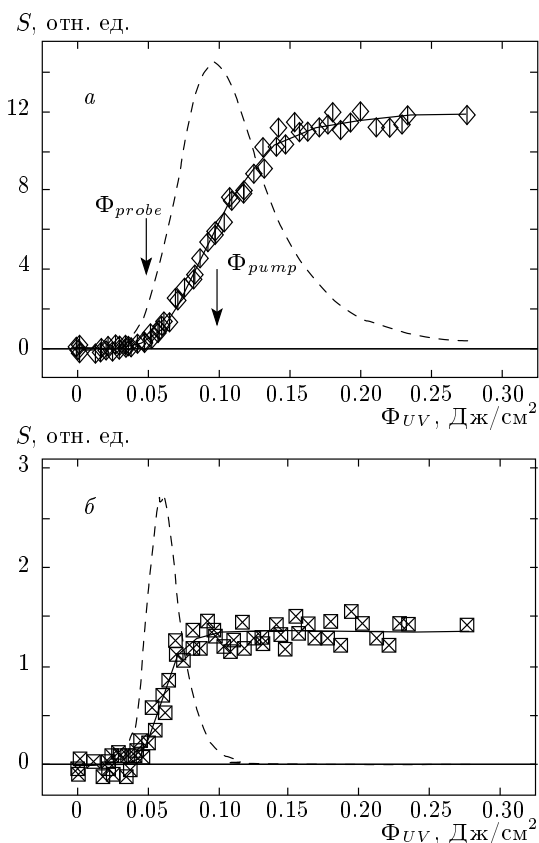
вания  $I_2^+$  требуется некоторое время, превосходящее длительность лазерного импульса, и, соответственно, для процесса (5) просто не хватает длительности этого импульса. А появление ионов  $I^+$  при повышенных значениях  $\Phi_{UV}$  в одноимпульсных измерениях обусловлено, по-видимому, более глубокой общей фрагментацией. При этом ион  $I_2^+$  не является прекурсором для  $I^+$ .

Приведенные факты показывают, что информацию о характерном времени образования  $I_2^+$  можно получить, используя двухимпульсную (pump-probe) методику измерений. Первый импульс индуцирует многофотонные процессы в кластере, приводящие, в частности, к образованию иона  $I_2^+$ . Второй импульс относительно малой интенсивности (сам по себе не приводящий к образованию ионов) посылается с регулируемой задержкой  $t_d$  в тот же объем, чтобы осуществить процесс (5). Измеряя добавочный выход  $S(I^+, t_d)$ , можно определить время образования иона  $I_2^+$ .

Выбор оптимальных условий постановки двухимпульсного эксперимента осуществлялся с учетом данных, полученных в одноимпульсном режиме. Необходимо учитывать, что измеряемый сигнал является интегральным по объему ионизации в поле зрения масс-спектрометра при существенно неоднородном пространственном распределении интенсивности излучения, особенно в поперечном сечении. Это существенно сказывается на виде нелинейных зависимостей выхода ионов от плотности энергии. Если предположить, что распределение интенсивности излучения в поперечном сечении гауссово, и пренебречь ее неоднородностью вдоль пучка на размере области ионизации, то, проведя процедуру деконволюции, можно получить вид зависимостей выхода ионных продуктов от величины локального значения плотности энергии:

$$S(\Phi) = S(\Phi_0) \frac{d \ln S(\Phi_0)}{d \ln \Phi_0},$$

где  $\Phi_0$  — значение  $\Phi$  в максимуме гауссова распределения. На рис. 6 представлен результат такой деконволюции для ионов  $I_2^+$  и  $CF_3I-I^+$ . Зависимости выхода ионов от локальной плотности энергии ярко демонстрируют изменение состава продуктов (штриховые линии на рис. 6). При увеличении  $\Phi_{UV}$  вначале появляются «сложные» продукты с большими массами (например,  $CF_3I-I^+$  на рис. 6б), рост выхода которых достаточно быстро меняется на спад с одновременным увеличением выхода ионов малых масс, что, как уже отмечалось, связано с ростом фрагментации в зависимости от степени перевозбуждения

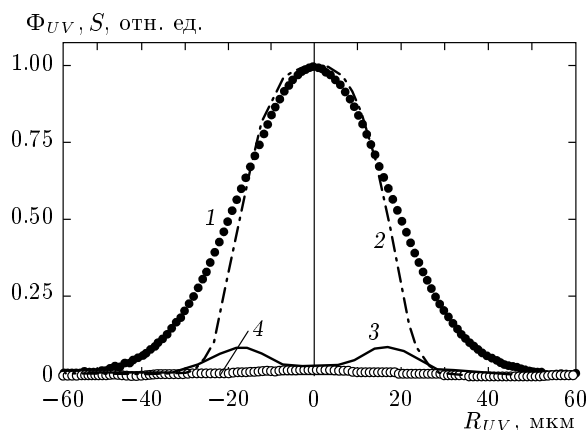


**Рис. 6.** Зависимости выхода ионов  $I_2^+$  (а) и  $CF_3I-I^+$  (б) от плотности энергии  $\Phi_{UV}$ . Сплошные кривые — интегральные зависимости (см. текст), штриховые кривые — зависимости от локального значения  $\Phi_{UV}$  (результат деконволюции)

молекул в кластере. Генерация ионов с большими массами, в том числе  $I_2^+$ , осуществляется в ограниченном диапазоне локальных плотностей энергии. В интегральных зависимостях резкого спада не наблюдается за счет компенсации выхода ионов с периферии пучка, где плотность энергии меньше. Это приводит, в частности, к неоднородному распределению различных продуктов по сечению лазерного пучка, что наглядно демонстрирует рис. 7.

При выборе условий измерений необходимо выбирать значение плотности энергии импульса накачки  $\Phi_{pump}$ , соответствующее наибольшему выходу  $I_2^+$  (см. рис. 6) и при этом однородному его распределению по сечению пучка (рис. 7). В то же время, выход  $I^+$  должен быть минимальным. Выбор плотности энергии зондирующего импульса  $\Phi_{probe}$  обусловлен необходимостью обеспечения максимального изменения сигнала  $S(I^+)$ . При этом выбранное значение  $\Phi_{probe}$  должно быть таким, что процессы



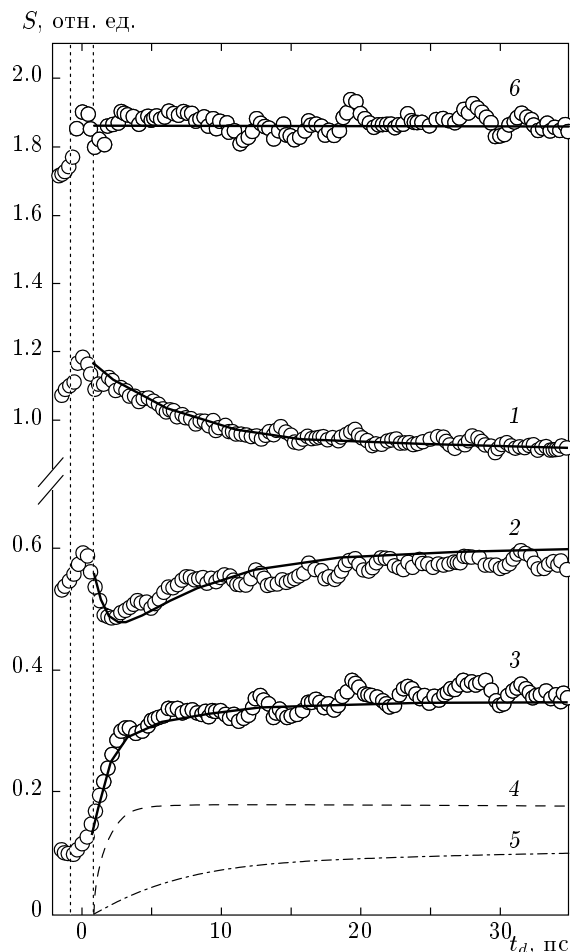


**Рис. 7.** Распределения плотности энергии  $\Phi_{UV}$  (кривая 1) и ионных продуктов в пучке лазерного излучения:  $S(I_2^+)$  при  $\Phi_{pump} = 0.1$  Дж/см<sup>2</sup> (кривая 2),  $S(CF_3I-IF_3^+)$  при  $\Phi_{pump} = 0.1$  Дж/см<sup>2</sup> (кривая 3) и  $S(I^+)$  при  $\Phi_{probe} = 0.05$  Дж/см<sup>2</sup> (кривая 4).  $R_{UV}$  — расстояние от центра лазерного луча

многофотонной ионизации не оказывают существенного влияния на сигнал  $S(I^+)$ . Стрелками на рис. 6 указаны компромиссные значения  $\Phi_{probe}$  и  $\Phi_{pump}$ , выбранные для проведения двухимпульсных экспериментов.

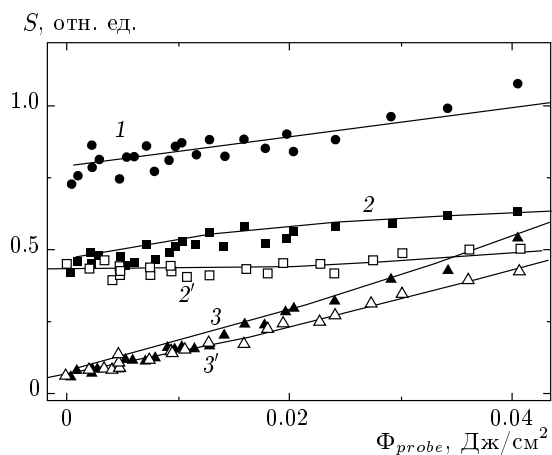
### 3.2. Двухимпульсные измерения

Кинетические зависимости выхода ионов  $CF_3^+$ ,  $I_2^+$  и  $I^+$ , а также суммарного сигнала  $S_{\Sigma}$  от этих трех ионов от времени задержки  $t_d$  между импульсами накачки и зондирования, полученные при положительной задержке между ними, представлены на рис. 8. Плотность энергии импульса накачки составляла  $\Phi_{pump} = 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. В этом случае, как отмечалось выше, образуется достаточно много ионов  $I_2^+$ , а сигнал  $I^+$  еще мал (см. рис. 5). Для зондирующего импульса величина  $\Phi_{probe}$  была выбрана 0.05 Дж/см<sup>2</sup>, так чтобы сигнал  $I^+$  только от одного этого импульса отсутствовал (см. рис. 5). Видно, что выход  $I^+$  растет с увеличением  $t_d$ , при этом имеются два характерных времени  $\tau_1 \approx 1$  пс и  $\tau_2 \approx 7$  пс, описывающие этот рост. Это говорит о существовании по крайней мере двух каналов образования иона  $I_2^+$  при двухимпульсном облучении. Наблюдается более сложная кинетика для самого иона  $I_2^+$  и монотонное уменьшение сигнала  $CF_3^+$ . Что касается суммарного сигнала от трех ионов, то  $S_{\Sigma} = const$  в пределах погрешности эксперимента. Последний факт явно указывает на общий источник образования этих трех ионов.



**Рис. 8.** Зависимости выхода ионных продуктов  $CF_3^+$  (1),  $I_2^+$  (2) и  $I^+$  (3), а также суммарного сигнала  $S_{\Sigma}$  (6) этих ионов от задержки  $t_d$  между импульсами накачки и зондирования. Точки — эксперимент, сплошные кривые — модельный расчет. Кривые 4 и 5 — расчет относительного вклада в сигнал  $I^+$  первого ( $\tau_1 \approx 1$  пс) и второго ( $\tau_2 \approx 7$  пс) каналов образования этого иона

Для уточнения роли зондирующего импульса в процессе образования продуктов были измерены зависимости выхода ионов от  $\Phi_{probe}$  при разных фиксированных значениях задержки  $t_d$ . При  $t_d = 1$  пс (рис. 9, кривые 2', 3') в достаточно большой области изменения  $\Phi_{probe}$  величина  $S(I_2^+)$  практически не изменяется (кривая 2'), что указывает на конкуренцию процессов образования и диссоциации ионов  $I_2^+$  на этих временах, в то время как величина  $S(I^+)$  растет практически линейно, что говорит об однофотонном процессе образования иона  $I^+$ . На рис. 9 (кривые 1–3) приведены также зависимости, полученные при  $t_d = 44$  пс, когда все кинетические кри-



**Рис. 9.** Зависимость выхода ионных продуктов  $\text{CF}_3^+$  (1),  $\text{I}_2^+$  (2) и  $\text{I}^+$  (3) от плотности энергии зондирующего импульса при фиксированной задержке  $t_d$  между импульсами накачки и зондирования;  $\Phi_{\text{pump}} = 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. Кривые 1, 2, 3 —  $t_d = 44$  пс; 2', 3' —  $t_d = 1$  пс. Точки — эксперимент, сплошные кривые — модельный расчет

вые вышли на стационарное значение. В той же области изменения  $\Phi_{\text{probe}}$  в этом случае имеет место близкий к линейному рост выхода  $\text{CF}_3^+$  и  $\text{I}_2^+$ , тогда как для  $\text{I}^+$  линейный рост при малых  $\Phi_{\text{probe}}$  переходит в квадратичную зависимость при дальнейшем увеличении  $\Phi_{\text{probe}}$ .

Некоторую дополнительную информацию о процессах, индуцируемых УФ-излучением в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , дают данные, полученные при «отрицательных» значениях задержки, т.е. когда слабый зондирующий импульс предшествует ионизирующему импульсу накачки. В этом случае первый импульс индуцирует внутрикластерные процессы (при практически отсутствующей ионизации), а второй обеспечивает выход ионных продуктов, кинетика изменений которых отражает процессы, происходящие в кластерах при относительно слабом возбуждении. При таком облучении в эксперименте наблюдаются ионы  $\text{CF}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{I}^+$  и  $\text{I}_2^+$ . Увеличение временного интервала  $t_d$  между импульсами ведет к росту выхода первых трех ионов, при этом форма пиков  $\text{CF}_3^+$  и  $\text{I}^+$  имеет вид, идентичный случаю ионизации свободных молекул (см. рис. 2а). Характерное время нарастания сигнала в случае  $\text{CF}_3\text{I}^+$  составляет примерно 40 пс, для ионов  $\text{CF}_3^+$  и  $\text{I}^+$  это время в несколько раз больше. Эти факты дают основание сделать вывод, что наблюдаемые кинетики для ионов  $\text{CF}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{I}^+$  отражают процесс появления свободных молекул из кластеров. А наблюдаемое ха-

рактерное время отражает всю цепочку сопутствующих процессов, включая время релаксации энергии из электронно-возбужденных состояний в соответствующие колебательные степени свободы молекул в кластере, а также время его диссоциации с отрывом молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$ . Считая, что форма масс-пика сигнала иона  $\text{CF}_3\text{I}^+$  отражает скоростное распределение образующихся из кластеров свободных молекул, можно оценить скорость вылетающих молекул. Она равна  $V \approx 180$  м/с ( $E_k \approx 0.034$  эВ). Эта величина сопоставима, хотя и несколько больше скорости ( $V \approx 135$  м/с,  $E_k \approx 0.02$  эВ) свободных молекул, образующихся при ИК-диссоциации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера (40 мДж/см<sup>2</sup>,  $\tau_{IR} = 150$  нс) [10].

Таким образом, эксперименты с отрицательной задержкой показали, что возбуждение электронных состояний молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в кластере сопровождается достаточно эффективной конверсией этого возбуждения во внутренние колебательные степени свободы этого кластера с его последующей диссоциацией и вылетом свободных молекул. Характерное суммарное время этих процессов составляет несколько десятков пикосекунд.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Одноимпульсные измерения

Анализ результатов одноимпульсных измерений, представленных в разд. 3.1.1, дает основание полагать, что основным механизмом образования ионных продуктов при облучении свободных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  фемтосекундным излучением с  $\lambda = 266$  нм в наших условиях является многофотонная УФ-ионизация, в данном случае — трехфотонный процесс. Этот вывод согласуется как с балансом энергии (молекула + продукты), так и с наблюдаемым характером степенной зависимости (4). Параметр Келдыша [11] в наших экспериментах  $\gamma > 27$ , что также свидетельствует в пользу именно многофотонного механизма ионизации свободных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ . Следует также отметить, что излучение с  $\lambda = 266$  нм попадает в резонанс с первым возбужденным электронным состоянием А, которое является распадным (см. рис. 4). Время жизни этого состояния для аналогичной по структуре молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  составляет 150 фс [12], поэтому в условиях наших экспериментов молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$ , по-видимому, быстро «проскакивают» это состояние, и его возможный распад слабо влияет на состав конечных ионных



полнительных ионов  $I^+$ . Такой механизм находится в соответствии с измеренной зависимостью выхода ионов  $I^+$ ,  $I_2^+$  от плотности энергии  $\Phi_{probe}$  в случае задержки  $t_d = 1$  пс.

Имеет место баланс между образованием иона  $I_2^+$  по первому, «быстрому», каналу и его расходом под действием зондирующего импульса. При этом сигнал  $I^+$  практически линейно растет с увеличением  $\Phi_{probe}$  (кривые 2', 3' на рис. 9). Описанный механизм второго канала также хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями — в частности, объясняет переход на квадратичную зависимость выхода  $I^+$  при увеличении  $\Phi_{probe}$  (рис. 9) в случае задержки  $t_d = 44$  пс. Схема реакций на рис. 10 также учитывает возможные каналы образования  $CF_3^+$ . Результат решения кинетических уравнений (см. Приложение), описывающих упомянутые выше реакции, приведен на рис. 8 и 9 сплошными кривыми. Видно, что при разумных значениях параметров предложенная модель хорошо согласуется с экспериментом, причем эта модель описывает результаты двух различных типов измерений — кинетические зависимости выхода ионов и одновременно зависимости их выхода от интенсивности зондирующего импульса.

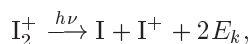
Анализируя результаты двухимпульсных измерений, можно также оценить вклад в ионный сигнал

$$S_{\Sigma}(I_2^+) = S_1(I_2^+) + S_2(I_2^+)$$

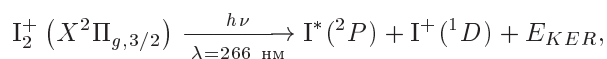
первого и второго каналов образования  $I_2^+$ . При задержке зондирующего импульса 44 пс

$$S_1(I_2^+)/S_2(I_2^+) = 0.76/0.24.$$

Зная профиль ионного пика только от импульса накачки и его вклад в суммарный пик, можно получить значения кинетических энергий иона  $I_2^+$  для каждого канала: 0.8 эВ для первого канала и 0.36 эВ для второго. Анализируя профиль сигнала для  $I^+$  (с учетом усредненного вклада от  $I_2^+$ ), можно оценить добавочную кинетическую энергию, получаемую при реакции



она равна  $E_k = 0.324$  эВ. Это означает, что энергия, переходящая в поступательные степени свободы, составляет  $E_{KER} \approx 0.65$  эВ, что согласуется с процессом (см. рис. 4б)



если предположить, что ионы  $I_2^+$  образуются в колебательно возбужденных состояниях.

## 5. ВЫВОДЫ

Исследованы процессы возбуждения и ионизации молекул и кластеров  $CF_3I$  под действием УФ-излучения фемтосекундной длительности. Обнаружено, что процесс ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  при нано- и фемтосекундном облучении существенно различается как по составу и соотношению ионных продуктов, так и по величине их кинетической энергии.

Сделан вывод, что при возбуждении электронных состояний молекул  $CF_3I$  в кластере (ниже порога ионизации) имеет место достаточно быстрая конверсия электронного возбуждения во внутренние колебания кластера с последующим его распадом и образованием свободных молекул. Характерный масштаб времени этих процессов — несколько десятков пикосекунд.

Полученные данные дают основание сделать вывод, что процессы, протекающие при ионизации свободных молекул и кластеров  $CF_3I$  фемтосекундным УФ-излучением, различны. В первом случае таковым является многофотонная ионизация; на длине волны 266 нм — это трехфотонный процесс. В случае кластеров процесс ионизации более сложен, возможно, здесь дает вклад полевая ионизация, однако для ответа на этот вопрос необходимы дальнейшие исследования.

Осуществлено прямое наблюдение кинетики образования ионных продуктов в процессе фемтосекундной ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$ , включая кинетику внутрикластерной реакции образования  $I_2^+$ . Обнаружены 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  $\tau_1 \approx 1$  пс. Второй — образованию  $I_2^+$  под действием зондирующего импульса из источников, которые формируются за время  $\tau_2 \approx 7$  пс в результате действия импульса накачки. Предложена модель исследуемых реакций, которая находится в хорошем согласии с результатами измерений.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для образования иона  $I_2^+$  в процессе ионизации исследуемых кластеров важную роль играют существующие в кластере благоприятные конфигурации молекул  $CF_3I$ , которые обеспечивают образование этого иона по первому каналу в результате действия только импульса накачки. Кроме того, этот импульс, по-видимому, инициирует в кластере процессы внутренней структурной перестройки, в результате которых к моменту

прихода зондирующего импульса вновь образуются структуры, благоприятные для образования иона  $I_2^+$ , но уже под действием зондирующего импульса. Именно формирование таких структур определяет кинетику добавочного выхода  $I_2^+$  по второму каналу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-00408).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Модель образования основных ионных продуктов в условиях двухимпульсного облучения кластеров $(CF_3I)_n$

Модель строится на базе кинетических уравнений и описывает эволюцию «приготовленной» импульсом накачки кластерной системы (перевозбужденных ионизированных молекул в кластере), приводящую, с учетом действия зондирующего импульса, к формированию конечных ионных продуктов. Будем использовать минимально возможное количество уравнений и параметров, достаточное для описания основных экспериментально наблюдаемых закономерностей в поведении ионных продуктов, обусловленных действием зондирующего импульса. А именно — зависимостей выхода ионов от задержки между импульсами,  $S(t_d)$ , а также от плотности энергии пробного импульса,  $S(\Phi_{probe})$  при фиксированных значениях задержки  $t_d$  и плотности энергии  $\Phi_{pump}$  импульса накачки.

В модели действие пробного импульса сводится к изменению ионного состава за счет добавочной однофотонной фрагментации ионных продуктов, которые были индуцированы импульсом накачки. Начальные условия (приводимые ниже), которые формируются к концу импульса накачки, для системы уравнений выбираются такими, чтобы решение на больших временах при  $\Phi_{probe} = 0$  соответствовало выходу продуктов только от импульса накачки и согласовывалось с экспериментальными данными.

Для модельного описания процессов, соответствующих схеме на рис. 10, использовалась система уравнений:

$$\dot{N}_0 = -\sigma_1 I N_0 - \tau_2^{-1} N_0 - \sigma_6 I N_0, \quad (A.1)$$

$$\dot{N}_1 = \tau_2^{-1} N_0 - \sigma_3 I N_1 - \sigma_2 I N_1, \quad (A.2)$$

$$\dot{N}_2 = \sigma_3 I N_1 - \sigma_4 I N_2, \quad (A.3)$$

$$\dot{N}_3 = \sigma_6 I N_0 - \tau_1^{-1} N_3, \quad (A.4)$$

$$\dot{N}_4 = \tau_1^{-1} N_3 - \sigma_5 I N_4, \quad (A.5)$$

$$\dot{N}_5 = \sigma_5 I N_4 + \sigma_4 I N_2, \quad (A.6)$$

$$\dot{N}_6 = \sigma_1 I N_0 + \sigma_2 I N_1, \quad (A.7)$$

где  $N_0$  — концентрация перевозбужденных ионизированных молекул в кластере за вычетом  $N_3$  — концентрации ионизированных молекул, входящих в структуры с благоприятной конфигурацией для образования иона  $I_2^+$  по первому каналу;  $N_1$  — концентрация ионов прекурсора для образования  $I_2^+$  по второму каналу;  $N_2$  и  $N_4$  — концентрации ионов  $I_2^+$ , образующихся соответственно по второму и первому каналам;  $N_5$  — концентрация ионов  $I^+$ ;  $N_6$  — концентрация ионов  $CF_3^+$ ;  $\sigma_i$  — соответствующие сечения.

Согласно нашим представлениям, среди ионизированных молекул в кластере изначально существуют структуры с благоприятной конфигурацией ( $I-I^+$ ). Их доля (в нашем случае 4.77% к концу действия импульса накачки) зависит от параметров импульса накачки. Эти структуры, распадаясь (уравнение (A.4)) со скоростью  $\tau_1^{-1}$ , дают ионы  $I_2^+$  — конечный продукт в отсутствие зондирующего импульса (первый канал). Наличие зондирующего импульса меняет кинетику поведения  $I_2^+$  из-за однофотонной фрагментации с образованием иона  $I^+$  (уравнение (A.5)), и вклад в конечный выход (по этому каналу) ионов  $I_2^+$  и  $I^+$  зависит от  $t_d$  — задержки между импульсами. Кроме того, подобно импульсу накачки, зондирующий импульс дополнительно увеличивает число структур с благоприятной конфигурацией, вовлекаемых в образование иона  $I_2^+$  по этому каналу (первое слагаемое в уравнении (A.4)).

Ионные структуры в других конфигурациях (86% на момент окончания импульса накачки), с одной стороны, участвуют в формировании (со скоростью  $\tau_2^{-1}$ ) специфического предшественника с конфигурацией ( $I-I^+$ ) (уравнение (A.1)), а с другой, при наличии зондирующего импульса, — в однофотонной фрагментации с образованием  $CF_3^+$  и, как было указано выше, в некотором увеличении благоприятных для генерации иона  $I_2^+$  структур (по первому каналу). Воздействие зондирующего импульса на специфический предшественник (уравнение (A.2)) ведет к конкурирующему образованию ионов  $CF_3^+$  и  $I_2^+$ , последний из которых под действием этого же импульса распадается (уравнение (A.3)), формируя второй канал выхода ионов  $I_2^+$  и  $I^+$ . Решение уравнения (A.6) описывает суммарный выход ионов  $I^+$  по обоим каналам (при начальных условиях их доля со-

Таблица. Набор подгоночных сечений, использовавшихся при решении модельной системы кинетических уравнений

$\sigma_1, \text{см}^2$	$\sigma_2, \text{см}^2$	$\sigma_3, \text{см}^2$	$\sigma_4, \text{см}^2$	$\sigma_5, \text{см}^2$	$\sigma_6, \text{см}^2$
$0.78 \cdot 10^{-18}$	$0.26 \cdot 10^{-18}$	$0.83 \cdot 10^{-18}$	$9.50 \cdot 10^{-18}$	$7.60 \cdot 10^{-18}$	$0.26 \cdot 10^{-18}$

ставляет 0.5%), уравнение (A.7) описывает суммарный выход ионов  $\text{CF}_3^+$  (их доля 8%). Выход ионов  $\text{I}_2^+$  описывается суммой решений уравнений (A.3) и (A.5).

Решения уравнений зависят как от набора подгоночных сечений, так и от задаваемых параметров (интенсивности, формы, задержки между импульсами) лазерного излучения зондирующего импульса  $I(t)$ . Подгонка сечений осуществлялась таким образом, чтобы модельное поведение выхода конечных ионных продуктов одновременно удовлетворяло двум типам экспериментально получаемых функциональных зависимостей,  $S(t_d)$  и  $S(\Phi_{probe})$ . При сравнении модели с экспериментом полагалось, что  $\Phi_{probe} = \int I(t) dt$ .

Результаты вычислений, обеспечивающих наилучшую подгонку, представлены на рис. 8, 9 (кривые 1, 2, 3) при наборе сечений, приведенном в таблице.

## ЛИТЕРАТУРА

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. Likhman, 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. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 610 (2011).
8. <http://www.isan.troitsk.ru>.
9. X. Chen, R. Maron, S. Rosenwaks et al., J. Chem. Phys. **114**, 9033 (2001).
10. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **135**, 835 (2009).
11. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1945 (1964).
12. D. Zhong, P. Y. Cheng, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **105**, 7864 (1996).
13. H. P. Liu, Z. G. Sun, S. D. Hogan, and N. Q. Lou, Eur. Phys. J. D **40**, 357 (2006).
14. F. Aguirre and S. T. Pratt, J. Chem. Phys. **118**, 6318 (2003).
15. L. Fang and G. N. Gibson, Phys. Rev. A **75**, 063410 (2007).
16. M. C. R. Cockett, R. J. Donovan, and K. P. Lawley, J. Chem. Phys. **105**, 3347 (1996).