

# ДИНАМИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРАХ

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

Институт спектроскопии РАН, Москва

## Введение

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений исследований в физике и химии в последнее время являются исследования с кластерными пучками. Молекулярными кластерами называются агрегаты, насчитывающие от нескольких единиц до нескольких миллионов молекул, которые удерживаются вместе различными типами связи с энергией этой связи в диапазоне от нескольких десятых электронвольта до нескольких электронвольт.

Кластерные пучки используют для приготовления тонких пленок и для получения новых материалов, особенно таких, в которых кластеры внедрены в однородную матрицу в виде нанометровых зерен, так что такой материал является одним из типов наноструктурных материалов. Кроме этого, кластерные пучки можно использовать для реализации методов лазерного разделения изотопов.

Кластеры многоатомных молекул, являющиеся предметом исследования в данной работе, представляют собой слабосвязанные объекты, энергия связи в которых лежит в диапазоне  $\epsilon_0 \approx 0,1-0,5$  эВ, что соответствует ван-дер-ваальсовой между молекулами в кластере. Характерный радиус  $R_n$  кластера сферической формы, состоящего из  $n$  молекул, можно оценить из соотношения

$$R_n = R_0 n^{1/3}, \quad (1)$$

где  $R_0$  – радиус одной молекулы (радиус Вигнера–Зейтца).

Можно выделить однородные (состоящие из одного сорта молекул или атомов) и смешанные кластеры (состоящие из нескольких сортов молекул или атомов). В данной работе будут рассматриваться процессы, протекающие именно в смешанных молекулярных кластерах, полученных при истекании различных смесей газов.

## Рассматриваемые фотохимические процессы

Для наблюдения  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  использовалась смесь  $\text{Fe}(\text{CO})_5:\text{Xe} = 1:300$  с общим давлением при комнатной температуре  $P_0 = 200$  кПа, в которой Xe выступает в качестве газа-носителя. В силу сильного

разбавления формировались смешанные кластеры  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n(\text{Xe})_m$ .

В рамках данной работы было проведено экспериментальное исследование динамики образования продуктов фрагментации смешанных кластеров  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n\text{Xe}_m$ , образующихся в результате релаксационных процессов, вызванных действием фемтосекундного ИК-импульса, – нейтральных атомов ксенона и молекул  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

## Формирование кластеров в молекулярной струе

В настоящее время конденсация газа при процессе истечения из сопла в вакуум является наиболее распространенным методом получения кластеров. Процесс конденсации газа и формирования кластеров в сопловых источниках довольно хорошо изучен, например, в работах Хагена [1] и Оберто, которые определили условия для начала кластеризации в газовых струях. Для характеристики процесса формирования свободных кластеров инертных газов Хагена вывел зависимость размера кластера от давления над соплом  $P_0$ :

$$N = N_{cr} \left( \frac{P_0}{P_{cr}} \right)^\alpha, \quad (2)$$

где  $P_{cr}$  – это определенная величина давления над соплом, при котором начинается эффективное образование стабильных кластеров, размером более некоторой пороговой величины  $N_{cr}$ . Вероятность формирования кластеров в сверхзвуковых струях можно увеличить за счет разбавления исследуемых частиц в инертном газе-носителе.

Детектирование кластеров проводилось по продуктам распада с помощью времяпролетного масс-спектрометра при лазерной ионизации. Из полученных масс-спектров извлекается информация о наличии кластеров определенного типа в области ионизации и о наличии продуктов распада кластеров.

Схема экспериментального комплекса на базе времяпролетного масс-спектрометра для исследования молекулярных кластерных пучков описана в работе [2] и наглядно проиллюстрирована на рис. 1.

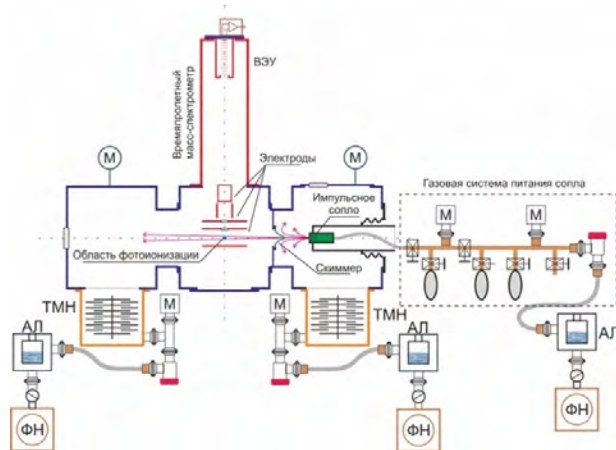


Рис. 1. Схема экспериментального комплекса: ТМН – турбомолекулярный насос, ФН – форвакуумный насос, М – манометр, АЛ – азотная ловушка

### Лазерная ионизация

Источником фемтосекундного излучения в данной работе является титан-сапфировый лазер (Spectra Physics,  $\lambda = 800$  нм,  $\tau_{pulse} = 50$  фс,  $F = 1$  кГц). Выходной пучок используемого фемтосекундного лазера разделялся на два канала, один из которых использовался для генерации зондирующего импульса длительностью около 100 фс на частоте второй (400 нм) гармоники. Второй же канал использовался для генерации перестраиваемого фемтосекундного ИК-излучения с длиной волны  $\lambda = 5$  мкм ( $2000$  см $^{-1}$ ), с помощью которого производилось селективное возбуждение колебаний СО-связей в молекулах  $Fe(CO)_5$ .

Время задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом плавно регулировалось с помощью оптической линии задержки.

### Экспериментальные исследования

При наличии ИК-импульса при больших временах задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом наблюдается увеличение пиков ионов масс-спектра в отличие от рассмотрения данного спектра при использовании только импульса с длиной волны  $\lambda = 400$  нм. Облучение кластеров  $(Fe(CO)_5)_nXe_m$  достаточно интенсивным фемтосекундным ИК-излучением (центральная частота  $2000$  см $^{-1}$ ) приводит к их диссоциации (распаду). Это проявляется в достаточно сильном уменьшении амплитуды ионных пиков кластерных осколков, а также в увеличении амплитуды пика молекулярного иона.

Однако особый интерес уделяется не всему масс-спектру продуктов ионизации кластеров и мономеров, образовавшихся при распаде кластеров, а только двум пикам: от ионов  $Xe^+$  и от ионов  $Fe(CO)_5^+$ .

Кинетическая кривая выхода последнего иона представлена на рис. 2. Она имеет схожие характери-

стики со случаем рассмотрения данного иона при ионизации однородного кластера  $(Fe(CO)_5)_n$  [3]. Однако кинетическая кривая выхода иона  $Xe^+$  требует особого внимания и описания.

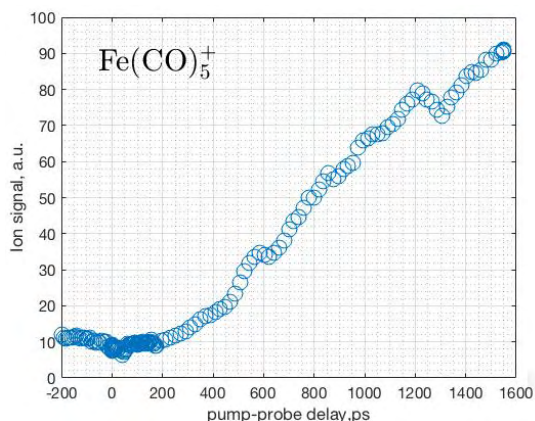


Рис. 2. Кинетика выхода иона  $Fe(CO)_5^+$  из кластера  $(Fe(CO)_5)_nXe_m$

Область масс-спектра в районе атомов  $Xe^+$  при двухимпульсном зондировании кластерного пучка содержит сильно перекрывающиеся между собой пики.

Характерный масс-пик в области 127 а.е.м. при двухимпульсном зондировании представлен на рис. 3 (точками).

Для выделения сигнала от ионов, пики которых в масс-спектре значительно перекрываются, требуется использовать моделирование. Такое моделирование было проведено, в расчет включены основные изотопы  $Xe$  с массами 128, 129, 130, 131, 132, 134 и 136 а.е.м. Результат данного моделирования и продемонстрирован на рис. 3. В данном случае, помимо интересующего нас канала образования ионов  $Xe^+$  (кривая 1, рис.3), в данной области масс-спектра присутствует сигнал от ионов  $Xe^+$ , образующихся в результате ионизации атомов газа-носителя (кривая 2, рис. 3). Полученные данные, отмеченные синими кружочками, были аппроксимированы суммарной кривой (кривая 3, рис. 3).

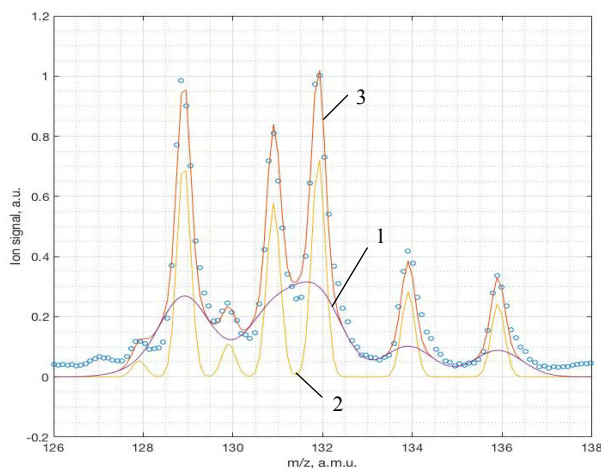


Рис. 3. Масс-спектр смешанного кластера  $(Fe(CO)_5)_nXe_m$  в диапазоне масс [126:138] с сегрегацией пиков каждого иона

Для получения кинетики от ионов  $\text{Xe}^+$ , образующихся по интересующему нас каналу, моделирование, подобное изображенному на рис. 3, было проведено для каждого значения времени задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом. После чего полученные для сигнала от ионов  $\text{Xe}^+$  огибающие были проинтегрированы, и, таким образом, извлечена кинетика, изображенная на рис. 4.

Кинетика на рис. 4 содержит характерный пик в области пересечения лазерных импульсов и последующий монотонный рост вплоть до величины задержки между лазерными импульсами, равной 300 пс, и последующее монотонное падение сигнала вплоть до времени задержки порядка 1,6 нс. Изменение сигнала можно описать экспоненциальной функцией вида  $f(t) \sim \exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)$ , где величины характерных времен составляют  $\tau_1 = 315$  пс и  $\tau_2 = 292$  пс.

Анализ полученных данных позволяет рассмотреть процесс диссоциации как первоначально процесс отрыва свободных молекул в результате первоначального нагрева исходных кластеров. В результате внутримолекулярной релаксации энергия возбужденных CO колебаний уходит в низкочастотные колебания самой молекулы и передается межмолекулярным колебаниям кластера, приводя к нагреву самого кластера и последующему отрыву свободных молекул. Данное перераспределение энергии приводит к нагреву самого кластера и последующему отрыву свободных молекул, сначала более легких ионов  $\text{Xe}^+$ , а затем более тяжелых ионов  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ . За счет этого наблюдается сначала значительный рост сигнала от  $\text{Xe}^+$  с характерным временем  $\tau_1$  и последующее падение со временем  $\tau_2$ .

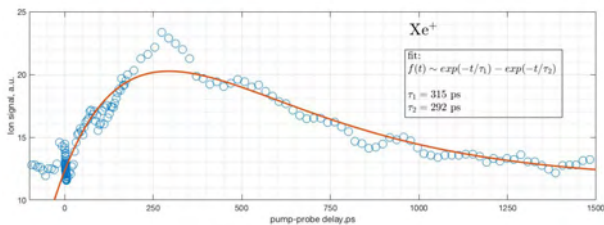


Рис. 4. Кинетика выхода молекулярного иона  $\text{Xe}^+$  из кластера  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n\text{Xe}_m$

В рамках работы:

- проведено экспериментальное исследование динамики образования продуктов фрагментации смешанных кластеров  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n\text{Xe}_m$ , образующихся в результате релаксационных процессов, вызванных действием фемтосекундного ИК-импульса;

- использовано компьютерное моделирование для разделения пиков и получения информации о характерных временах фотохимических процессов;

- построена феноменологическая модель, описывающая релаксационные процессы, приводящие к распаду смешанного кластера  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n\text{Xe}_m$ . Согласно данной модели, распад кластера происходит за счет передачи первоначально запасенной колебательной энергии сначала в низкочастотные колебания самой молекулы, а после в межмолекулярные колебания, что приводит к последовательному отрыву молекул;

- обнаружено, что имеет место последующая релаксация этого сигнала, описываемая двумя характерными временами,  $\tau_1 = 315$  пс и  $\tau_2 = 292$  пс.

## Литература

1. Hagena O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows // Surf. Sci. 1981. Vol. 106. P. 101–116.

2. Иващенко А. А., Асеев С. А., Баграташвили В. Н., Панченко В. Я., Рябов Е. А. Сверхбыстрая электронная дифракция и электронная микроскопия: современное состояние и перспективы // УФН. 2014. № 184. С. 681–722.

3. Poydashev D. G., Likhman V. N., Kompants V. O., Chekalin S. V., Ryabov E. A. Ultrafast Dissociation Dynamics of the  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$  Clusters Induced by Femtosecond IR Radiation // J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 118. P. 11177–11184.