

ДИНАМИКА ФОТОПРОЦЕССОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ В СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛАХ И КЛАСТЕРАХ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

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

*Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 июля 2015 г.

Представлены результаты исследования динамики фотопроецессов, индуцированных фемтосекундным ИК-излучением в свободных молекулах и кластерах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в результате резонансного возбуждения колебаний CO -связей в области 5 мкм. Использована техника ИК-возбуждения и фотоионизационного зондирования ($\lambda = 400$ нм) фемтосекундными импульсами в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией. Обнаружено, что под действием ИК-импульса в свободных молекулах происходит селективное возбуждение колебаний CO -связей, что приводит к уменьшению выхода молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. Исследованы последующие релаксационные процессы, дана интерпретация полученных результатов. Измерено время ухода энергии из возбуждаемых колебаний в другие колебания молекулы в результате внутримолекулярной релаксации. Выполнены исследования динамики диссоциации кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ в реальном времени под действием фемтосекундного ИК-излучения. Измерена зависимость выхода свободных молекул от времени при разных условиях лазерного ИК-возбуждения. Предложена модель, хорошо описывающая результаты эксперимента и позволившая, в частности, в рамках концепции «испарительного ансамбля» рассчитать профиль изменения температуры кластеров. Даны оценки скоростей внутримолекулярной и внутрикластерной колебательной релаксации в кластерах $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$.

DOI: 10.7868/S0044451016040015

1. ВВЕДЕНИЕ

Предметом исследований в данной работе являются фотопроецессы в свободных молекулах, а также в кластерах этих молекул, индуцированные резонансным колебательным возбуждением этих частиц в основном электронном состоянии фемтосекундным ИК-излучением. В качестве объекта исследований была выбрана молекула пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, у которой имеются интенсивные полосы колебаний CO -связи (моды ν_6 и ν_{10}) в области 5 мкм, где существуют источники интенсивного фемтосекундного ИК-излучения.

Одним из основных эффектов, наблюдаемых при резонансе достаточно интенсивного ИК-излучения с колебаниями многоатомных молекул, является их многофотонное возбуждение (МФВ) вплоть до распада после достижения границы диссоциации

(см., например, [1–3]). Исследования процесса ИК МФВ показали, что при длительности ИК-импульсов 10^{-8} – 10^{-7} с, начиная с некоторого уровня колебательного возбуждения (порог стохастизации, см. [2]), имеет место возбуждение всех колебаний, а последующие мономолекулярные реакции (диссоциация, изомеризация) носят статистический характер. Оказалось, что возможность селективного по выделенной колебательной моде МФВ многоатомной молекулы выше порога стохастизации ограничивается процессом достаточно быстрого (пико- и субпикосекундные времена) перераспределения энергии из накачиваемой моды в другие колебания молекулы (внутримолекулярная релаксация; intramolecular vibrational redistribution, IVR; см. обзоры [4–7]). Исследованию внутримолекулярной релаксации, измерению характерных времен этого процесса посвящено значительное число работ. Этот интерес связан, в том числе, и с попытками реализации нестатистических реакций за счет использования лазерных импульсов с длительностью короче характерных времен внутримолекулярной релаксации. Полученным

* E-mail: poydashev@isan.troitsk.ru

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

результатам, а также использованным методам исследований был посвящен, в частности, вышедший недавно обзор [7].

Следует особо выделить эксперименты в газовой фазе, когда, по сравнению с молекулами в растворе, внутримолекулярные процессы не возмущаются взаимодействием с окружающей средой. Здесь можно отметить работы в пикосекундном диапазоне с рядом производных ацетиленов. В этих экспериментах возбуждалось колебание связи $\text{H-C}\equiv$ ($\nu \approx 3300 \text{ см}^{-1}$). Для зондирования возбужденных колебательных состояний использовались методы ИК-поглощения [8] и спектроскопии КРС (time-resolved Raman scattering) [9, 10]. Недавно техника ИК-накачки – ИК-зондирования была успешно использована для исследования IVR в целом ряде молекул с использованием импульсов фемтосекундной длительности [11].

В данной работе мы впервые (насколько нам известно) сообщаем об использовании техники многофотонной ионизации молекул фемтосекундным УФ-излучением для зондирования динамики процессов, протекающих в колебательно-возбужденных молекулах в молекулярном пучке. Полученные результаты были также существенным образом использованы в описываемых ниже экспериментах с кластерами $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$.

Молекулярный кластер — это ансамбль слабосвязанных молекул, число частиц в котором может меняться от нескольких единиц до десятков тысяч. Изучению атомарных и молекулярных кластеров посвящено большое число исследований. В значительной мере это связано с тем обстоятельством, что кластерные частицы являются неким промежуточным переходным состоянием вещества между твердым телом/жидкостью и свободными атомами или молекулами. Некоторые данные о методах получения кластеров, их свойствах и применениях можно найти в обзорных работах [12–14], а также в цитированной там литературе. Основной целью экспериментов с кластерами, выполненных в данной работе, является изучение возбуждения и последующего распада (диссоциации) молекулярных кластеров при резонансном воздействии ИК-излучения на колебания образующих кластер молекул. Такие исследования направлены на решение и более широкого круга вопросов, которые пока слабо изучены. Это, в частности, вопрос о степени локализации поглощенной энергии в молекуле и скорости ее релаксации во внутренние степени свободы кластера — «внутрикластерная релаксация». Это также и время жизни (относительно распада) возбужденного кластера,

возможность его значительного перевозбуждения и, наконец, «статистичность» самого распада.

Энергия связи в молекулярных кластерах (с ван-дер-ваальсовым или водородным типом связи) сравнительно не велика — обычно не превышает 0.5 эВ [1]. Поэтому поглощение даже одного ИК-кванта, особенно в ближней области ИК-спектра, часто является достаточным для диссоциации кластеров. Это обстоятельство широко используется в качестве одного из методов измерения спектров ИК-поглощения в кластерах (infrared photodepletion spectroscopy). Полученные таким образом фотодиссоциационные ИК-спектры использовались также для получения информации о внутрикластерной динамике, в частности, о скоростях распада кластеров. Полученные значения времени жизни τ лежат в пределах 10^{-12} – 10^{-6} с (см. обзор [15]). Необходимо, однако, отметить, что интерпретация результатов, особенно в случае кластеров многоатомных молекул, не является однозначной. Связано это с известной проблемой получения временной информации на основе спектральных измерений, если неизвестны природа уширения линий и/или вклад различных механизмов в однородную составляющую этой ширины. Поэтому наиболее надежным методом определения скорости распада кластеров является прямое измерение кинетики этого процесса по распаду самих кластеров и/или появлению продуктов распада — свободных частиц. Именно этот подход используется в наших исследованиях.

В наших предыдущих работах мы исследовали ИК-диссоциацию молекулярных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ [16, 17] и $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ [18] в результате резонансного возбуждения колебаний C–F-связи (9.3 мкм) в обеих молекулах и, кроме того, связи CO (5.3 мкм) в молекуле IF_2CCOF . Временное разрешение в этих экспериментах составляло 10^{-8} [16] и 10^{-7} с [18]. Полученные результаты позволили сделать вывод, что все релаксационные процессы в исследованных кластерах, в том числе их мономолекулярный распад, происходят значительно быстрее (10^{-8} – 10^{-7} с). На этом масштабе времени процесс ИК-диссоциации можно считать стационарным или близким к нему процессом последовательного испарения молекул, а наблюдение динамики внутрикластерных процессов, по-видимому, возможно лишь при переходе к использованию ИК-импульсов пикосекундной или субпикосекундной длительности.

В наших экспериментах с кластерами молекул пентакарбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ впервые (насколько нам известно) удалось осуществить экспериментальное наблюдение диссоциации молеку-

лярных кластеров в реальном времени в результате резонансного возбуждения валентных колебаний связей CO в молекуле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ фемтосекундным ИК-излучением. Некоторые из полученных результатов были представлены в работе [19]. Отметим, что многофотонная ИК-диссоциация свободных молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ импульсами наносекундной и фемтосекундной длительности наблюдалась в работах соответственно [20] и [21].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ПРОЦЕДУРА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились на установке, подробно описанной в работе [22]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь кратким описанием условий измерений. Основу установки составляет фотоионизационный времяпролетный масс-спектрометр (TOF MS) в комбинации с импульсным источником молекулярных/кластерных пучков. Все измерения в данной работе проводились в условиях молекулярного или кластерного пучка. Коллимированные пучки соответствующих частиц формируются с помощью скиммера (Beam Dynamics, Model 1, $D_{skim} = 0.49$ мм), установленного на расстоянии 55 мм от импульсного сопла (General Valve, $d = 0.8$ мм), и направляются в камеру TOF MS, где на оси масс-спектрометра пересекаются с лазерными пучками. В зависимости от условий истечения газа в импульсном сверхзвуковом сопле (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 большинстве описываемых ниже экспериментов использовалась смесь молекул с аргоном в отношении $\text{Fe}(\text{CO})_5 : \text{Ar} = 1 : 50$, а давление торможения составляло $P_0 = 200$ кПа. Получение чисто молекулярного либо чисто кластерного пучка регулировалось длительностью открывания сопла и величиной подаваемого на него импульсного напряжения.

Для оценки среднего размера N образующихся кластеров мы использовали известное соотношение Хагены $N \sim (\Gamma^*)^a$ [23], где Γ^* — безразмерный параметр, линейно зависящий от плотности n_0 частиц в источнике: $\Gamma^* \propto n_0$. Окончательно можно получить следующее выражение:

$$N = N_{cr}(P_0/P_{cr})^a,$$

где P_{cr} — некоторое критическое давление над соплом, при котором начинается эффективная генерация кластеров с критическим размером N_{cr} . В

соответствии с нашими измерениями величина P_{cr} для использованной смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Ar}$ составляет $P_{cr} \approx 30$ кПа. Следуя работе [16], мы выбрали значение $N_{cr} = 7.5$, а параметр a равным 2.0. Несмотря на то что такая оценка среднего размера кластеров является весьма грубой, тем не менее мы полагаем, что она дает достаточно правильное представление о значении N в условиях наших экспериментов. Так, для давления $P_0 = 200$ кПа эта оценка дает величину N в области 250–300.

В качестве источника фемтосекундного излучения использовался титан-сапфировый (Ti:Sapphire) лазер (Spectra-Physics, $F = 1$ кГц, $\lambda = 800$ нм, $\tau_{pulse} = 50$ фс), выходной пучок которого разделялся на два канала. Один из них использовался для генерации перестраиваемого фемтосекундного ИК-излучения (OPA TOPAS-C + pDFG, производство Light Conversion). В области 2000 см^{-1} энергия импульса на выходе преобразователя достигала 17 мкДж. Излучение фокусировалось в камеру TOF MS линзой из KCl ($f = 13.5$ см), площадь пучка в фокусе составляла $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ (по уровню $1/e$), так что в итоге плотность потока энергии этого p -поляризованного излучения в области молекулярного/кластерного пучка (с учетом потерь на транспортировку) могла достигать 30 мДж/см^2 . В эксперименте использовались два типа ИК-импульсов накачки с ширинами спектра $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$. Их длительность составляла соответственно 220 фс и 160 фс.

Второй канал основного пучка использовался для генерации зондирующих импульсов на частоте второй (400 нм) и третьей (266 нм) гармоник, длительность излучения которых была около 100 фс. Полученное таким образом УФ-излучение фокусировалось линзой из CaF_2 ($f = 30$ см) в камеру TOF MS и использовалось для многофотонной ионизации (МФИ) исследуемых частиц. Зондирующий импульс распространялся под небольшим (около 2°) углом к оси пучка импульса ИК-накачки. Время между импульсами ИК-накачки и УФ-зондирования плавно регулировалось с помощью оптической линии задержки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Свободные молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$

3.1.1. Эксперимент

Как уже отмечалось выше, в качестве метода зондирования предварительно ИК-возбужденных молекул использовалась МФИ этих частиц види-

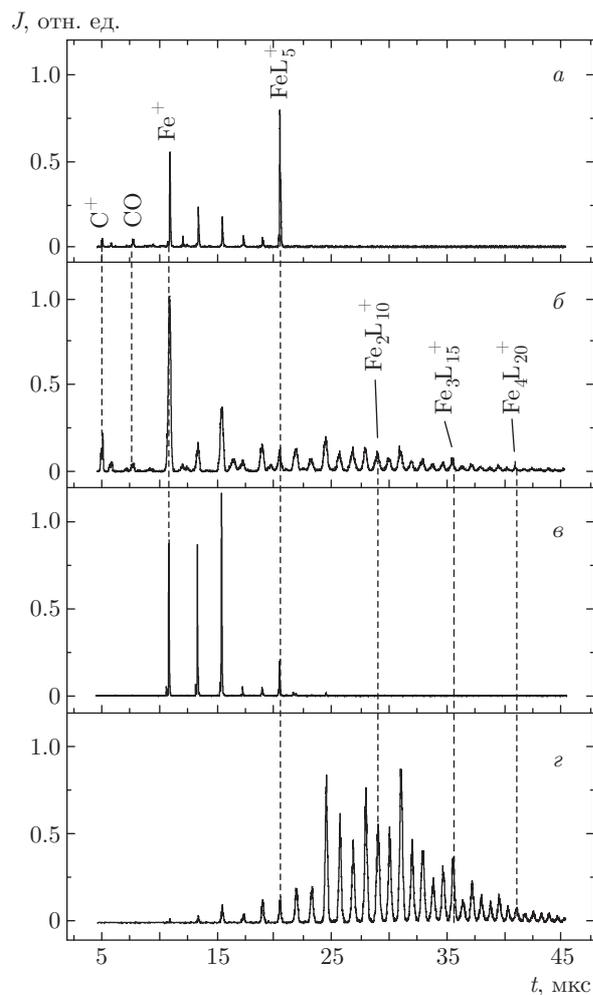


Рис. 1. Характерные времяпролетные масс-спектры ионных продуктов, образующихся при облучении молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (а, в) и кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ (б, г) на длинах волн 400 нм (а, б) и 266 нм (в, г). Плотности энергии $\Phi_{266} = 0.1 \text{ Дж/см}^2$, $\Phi_{400} = 0.25 \text{ Дж/см}^2$, буквой L обозначены лиганды CO

мым или УФ-излучением. Процессы диссоциации и фотоионизации молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ фемтосекундным излучением достаточно подробно изучались в работе [24]. В частности, при возбуждении на длине волны 400 нм наблюдался быстрый (100 фс) отрыв лигандов CO, а при фотоионизации молекул также наблюдался материнский ион $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$, в отличие от возбуждения нано- и пикосекундными импульсами.

В данной работе одной из первых задач был выбор оптимальной длины волны излучения для детектирования свободных молекул и их кластеров. На рис. 1 приведен масс-спектр ионных продуктов, образующихся в результате МФИ исследуемых час-

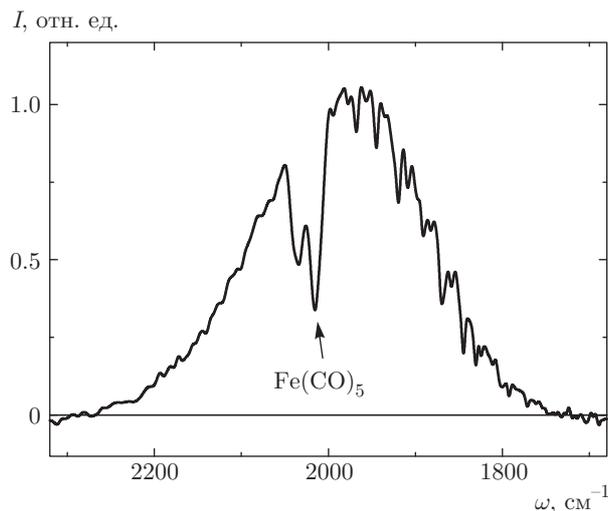


Рис. 2. Спектр фемтосекундного ИК-импульса, прошедшего через кювету с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (давление 2 Торр, длина 4.8 мм, $T = 300 \text{ К}$). Правое крыло возмущено поглощением атмосферных паров воды

тиц при их облучении на длинах волн 400 нм и 266 нм. Видно, что для обеих длин волн в пучке свободных молекул наиболее тяжелым (196 а. е. м.) продуктом является молекулярный ион $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. Наблюдается также целый ряд более мелких осколков. Важно, что при облучении на $\lambda = 400 \text{ нм}$ молекулярный ион имеет наибольшую относительную амплитуду, существенно большую, чем при облучении на $\lambda = 266 \text{ нм}$.

При переходе к кластеризованным пучкам появляются ионные пики с массой более 196 а. е. м., что, в частности, однозначно доказывает наличие кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ в пучке. Расстояние между этими пиками одинаково и соответствует массе CO (28 а. е. м.) из-за случайной кратности массе основного изотопа железа (56 а. е. м.). Относительная величина сигнала от ионов кластерных осколков существенно выше при облучении на $\lambda = 266 \text{ нм}$, чем при облучении на 400 нм. Следует отметить, что пики, находящиеся в промежутке между массой молекулы и димера, являются результатом фрагментации кластеров больших размеров при их ионизации. Из данных рис. 1 можно сделать вывод, что для детектирования молекул предпочтительно использовать излучение на 400 нм, а для детектирования кластеров — излучение на 266 нм. Поэтому в экспериментах по исследованию динамики в колебательно-возбужденных молекулах, приводимых ниже, в качестве зондирующего в основном использовалось излучение на 400 нм.

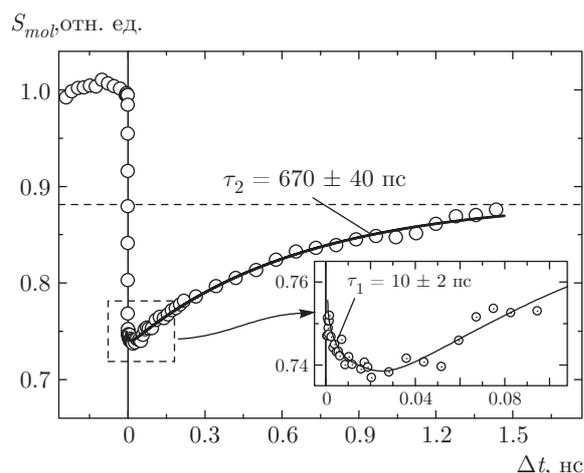


Рис. 3. Зависимость величины ионного сигнала $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ от задержки между импульсами возбуждающего (ИК) и зондирующего (400 нм) излучения. $\Phi_{IR} \approx 30$ мДж/см²

Молекула $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в области 5 мкм имеет пять нормальных мод, ассоциированных с колебаниями СО-связи. Из них моды ν_6 (2012 см⁻¹) и ν_{10} (2031 см⁻¹, двукратно вырождена) активны в ИК-поглощении, а моды ν_1 (2114 см⁻¹) и ν_2 (1984 см⁻¹) активны только в комбинационном рассеянии [25]. Следует отметить, что ширина спектра использованного нами фемтосекундного ИК-излучения значительно превышает ширину накачиваемых мод ν_6 и ν_{10} и полностью их покрывает (рис. 2).

В эксперименте исследовалась динамика внутримолекулярных процессов, протекающих в молекулах $\text{Fe}(\text{CO})_5$, индуцированная их колебательным возбуждением фемтосекундным ИК-излучением. С этой целью молекулы возбуждались ИК-импульсами и затем измерялась зависимость интенсивности сигнала S_{mol} молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$, образующегося в результате МФИ молекул при облучении на 400 нм, от задержки между ИК-импульсом накачки и пробным ионизирующим импульсом при различных значениях плотности энергии Φ_{IR} ИК-излучения. Характерный вид такой зависимости приведен на рис. 3. Для уменьшения влияния так называемого когерентного артефакта в области отрицательных и малых положительных задержек угол между поляризацией ИК- и видимого излучения составлял «магическое» значение 54.7°.

Качественно аналогичные зависимости были получены и для других значений Φ_{IR} (20, 14, 10 мДж/см²). Приведенная на рис. 2 динамика имеет следующие характерные особенности. Про-

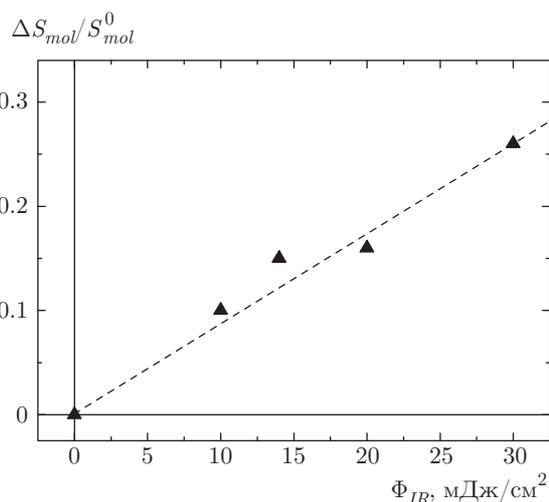


Рис. 4. Зависимость относительного уменьшения сигнала молекулярного иона от Φ_{IR}

хождение возбуждающего ИК-импульса приводит к быстрому («мгновенному») уменьшению ионного сигнала, амплитуда падения которого тем больше, чем больше значение Φ_{IR} (см. ниже рис. 4). Полное время этого падения составляет около 800 фс, что близко к временному разрешению этого эксперимента, определяемому в основном перекрытием ИК- и видимого импульсов. Затем наблюдается некий релаксационный процесс, который в двухэкспоненциальном приближении имеет два характерных времени — «быстрое» $\tau_1 = 10 \pm 2$ пс (см. вставку на рис. 3) и «медленное» $\tau_2 = 670 \pm 40$ пс. Время τ_2 характеризует процесс восстановления ионного сигнала. Следует отметить, что такое восстановление не является полным. Оно составляет примерно 40–50% от амплитуды падения исходного сигнала и практически не зависит от Φ_{IR} . Отметим также, что и значение τ_2 в пределах ошибок измерений не зависит от Φ_{IR} . Что касается величины τ_1 , то при уменьшении Φ_{IR} в эксперименте наблюдается рост τ_1 . Если для $\Phi_{IR} = 30$ мДж/см² это время составляет примерно 10 пс, то при уменьшении Φ_{IR} в два раза величина τ_1 возрастает до 17 ± 5 пс.

Была также измерена зависимость величины относительного изменения $\Delta S_{mol}/S_{mol}^0$ интенсивности сигнала молекулярного иона от плотности энергии Φ_{IR} ИК-накачки. Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Наблюдается практически линейная зависимость от Φ_{IR} , что говорит о линейном характере взаимодействия молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с резонансным фемтосекундным ИК-излучением.

3.1.2. Обсуждение результатов для молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Одной из возможных причин наблюдаемого уменьшения амплитуды сигнала от молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ могла бы быть их многофотонная ИК-диссоциация (МФД) в основном электронном состоянии (см. [1, 2]) с отрывом одного лиганда CO. И действительно, такая диссоциация под действием фемтосекундного ИК-излучения для этой молекулы была реализована в работе [21]. Однако из этой работы следует, что выход β МФД даже для нашей максимальной плотности энергии $\Phi_{IR} = 30$ мДж/см² не должен превышать $\beta \approx 10^{-4}$, что гораздо меньше наблюдаемого нами изменения сигнала $\Delta S_{mol}/S_{mol}^0$ (см. рис. 4). Кроме того, наблюдается очень сильная степенная зависимость β от Φ_{IR} , $\beta \propto \Phi_{IR}^{6,6}$ (сравним с линейной зависимостью на рис. 4). Следовательно, влияние эффекта ИК МФД на наблюдаемую нами динамику (см. рис. 3) можно исключить.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что наблюдаемое уменьшение амплитуды сигнала молекулярного иона вызвано колебательным возбуждением молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и переводом их в состояния, эффективность ионизации которых меньше, чем эффективность ионизации исходных стартовых состояний.

Согласно данным, приведенным в работе [24], два кванта излучения на длине волны 400 нм попадают в максимум перехода (50000 см⁻¹), откуда молекула распадается с отрывом четырех лигандов CO за время около 100 фс. В случае достаточно интенсивного фемтосекундного излучения за время импульса молекула может успеть поглотить третий квант и перейти в ионизованное состояние $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ (потенциал ионизации 63689 см⁻¹). Поэтому при МФИ нейтральных молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ фемтосекундными импульсами наблюдается молекулярный ион, а при использовании импульсов нано- и пикосекундной длительности он отсутствует.

Электронные спектры поглощения молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в области 30000 см⁻¹–50000 см⁻¹, исследовались в работе [26]. Измерения при $T = 77$ К и $T = 300$ К показали, что во всей этой области спектра коэффициент поглощения довольно существенно зависит от температуры, причем поглощение, в том числе и на 50000 см⁻¹, убывает с ростом температуры. Таким образом, колебательный «нагрев» молекул ведет к уменьшению сечения перехода на промежуточный резонансный уровень и, как следствие, к уменьшению эффективности

трехфотонной ионизации молекул на длине волны 400 нм. Мы полагаем, что именно с этим эффектом связано уменьшение амплитуды сигнала от иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ при колебательном возбуждении молекул в начальный момент времени (см. рис. 3).

Обсудим теперь возможные механизмы последующих релаксационных процессов. В упомянутых выше измерениях спектров поглощения [26] средняя колебательная энергия \bar{E}_{vibr} молекул при $T = 300$ К составляет примерно 1960 см⁻¹, при этом в основном состоянии находится около $1.4 \cdot 10^{-2}$ % частиц. (При $T = 77$ К $\bar{E}_{vibr} = 141$ см⁻¹ и в основном состоянии находится около 25 % частиц.) Поэтому основной вклад в формирование спектра поглощения при $T = 300$ К дают молекулы, «стартующие» с возбужденных состояний низкочастотных колебаний $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Можно оценить среднее значение величины поглощенной энергии из ИК-поля в наших экспериментах. В работе [21] была измерена величина эффективного (не весь спектр фемтосекундного импульса взаимодействует с молекулами, см. рис. 2) сечения поглощения для импульса с шириной спектра примерно 100 см⁻¹, которое оказалось равным $\sigma_{fs}^{mol} \approx 1.5 \cdot 10^{-18}$ см².

В наших экспериментах с молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ширина спектра ИК-импульса составляла 185 см⁻¹ и, соответственно, для сечения поглощения можно получить $\sigma_{fs}^{mol} \approx 8.1 \cdot 10^{-19}$ см². Отсюда следует, что среднее число поглощенных ИК-квантов в расчете на одну молекулу для $\Phi_{IR} = 30$ мДж/см² составляет $\bar{n} = \sigma \Phi_{IR}/h\nu \approx 0.6$, а средняя энергия молекул — величину около 1200 см⁻¹. (Отметим, что при сверхзвуковом истечении газа охлаждение колебательных степеней свободы происходит значительно хуже, чем вращательных, и обычно T_{vib} не опускается ниже 100–120 К [12–14]. Для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ это соответствует стартовому значению $\bar{E}_{vibr} = 240$ –360 см⁻¹.) В двухуровневом приближении это означало бы глубокое насыщение перехода, но для многоуровневой системы такая величина поглощенной энергии означает возбуждение по крайней мере нескольких нижних уровней возбуждаемых резонансных мод [1, 2].

Существенно, что сразу после окончания ИК-импульса поглощенная энергия остается локализованной на уровнях резонансных мод. Числа заполнения в низкочастотных нерезонансных модах при этом не меняются. Таким образом, имеет место селективный «нагрев» мод ν_6 и ν_{10} колебаний связи CO, который и ведет к начальному резкому уменьшению сигнала от $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ на рис. 3. Затем, в результате внутримолекулярного перераспределения энергии (IVR), происходит передача энергии с возбуж-

денных уровней резонансных мод в остальные колебания молекул (естественно, с сохранением энергии исходного состояния). В результате формируются новые стационарные состояния с практически статистическим распределением чисел заполнения во всех модах [7], при этом числа заполнения в высокочастотных колебаниях существенно уменьшаются из-за их малой теплоемкости. Мы полагаем, что рост сигнала от $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ на больших временах (см. рис. 3) и вызван уходом энергии с возбужденных уровней резонансных мод (их «охлаждением») в результате процесса IVR, а время τ_2 является характерным временем этого процесса. Вместе с тем значения средних чисел заполнения в этих модах (их «температура») в колебательном распределении после того, как процесс релаксации завершен, превышают исходные значения до ИК-возбуждения. Поэтому восстановление сигнала на рис. 3 не является полным. Следует отметить, что измеренное нами время $\tau_2 = 670 \pm 40$ пс хорошо согласуется с данными работы [11], где время IVR из колебаний CO-связей в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ оценено равным 1.0 ± 0.3 нс.

Обсудим теперь природу более быстрого релаксационного процесса с характерным временем τ_1 (см. вставку на рис. 3). В принципе, он мог бы быть связан с резонансным внутримолекулярным обменом между возбужденными и неактивными в ИК-поглощении модами колебаний связи CO. Однако, как утверждается в работе [27], где исследовались похожие системы с лигандами CO, возможность такого обмена не подтвердилась. Единственным известным внутримолекулярным процессом в свободных молекулах пентакарбонила железа с близким характерным временем является псевдовращение Берри [28], когда два из трех экваториальных лигандов заменяются двумя аксиальными лигандами. При таком переходе колебательная энергия в возбужденном лиганде сохраняется. Характерное время такого процесса составляет 8 ± 0.6 пс для случая молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$, находящихся в растворителе при комнатной температуре [28]. Кроме того, авторами работы [28] были получены данные о температурной зависимости характерного времени этого процесса. Оно составило 6.3 ± 0.8 пс при температуре 50°C и 4.6 ± 0.4 пс при 90°C . Таким образом, при повышении температуры характерное время уменьшается. Возможно, именно этот механизм ответствен за наблюдаемый нами в свободных молекулах быстрый релаксационный процесс с характерным временем τ_1 . Несмотря на то что в наших условиях ИК-возбуждение молекул приводит на этих временах к существенно неравновесному распре-

лению населенностей колебательных мод, наблюдаемое в эксперименте уменьшение времени τ_1 при увеличении Φ_{IR} , на наш взгляд, может быть дополнительным аргументом в пользу выбора именно этого механизма.

3.2. Кластеры молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$

3.2.1. Эксперимент

Как уже отмечалось выше, выбором условий исчисления смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Ar в наших экспериментах можно было варьировать состав частиц в пучке, в том числе получать пучок, почти полностью состоящий из кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$. Образование таких кластеров проявляется в масс-спектре возникновением гребенки пиков с массами, превышающими массу молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ — 196 а. е. м. (см. рис. 1). Эти ионные пики соответствуют осколком кластеров, имеющим структуру $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$.

Мы не нашли данных о спектре ИК-поглощения кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$. Мы полагаем, что для колебаний связи CO в области 5 мкм он локализован вблизи частоты этих колебаний для молекул в газовой фазе, как это обычно имеет место для кластеров [12–15]. Основываясь на спектре поглощения молекул в газовой фазе (см. рис. 2), естественно также считать, что ширина спектра используемых в эксперименте фемтосекундных импульсов (105 см^{-1} и, тем более, 185 см^{-1}) полностью перекрывает возможный сдвиг и уширение спектра поглощения кластеров.

Облучение кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ 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 с массой, начиная примерно с массы димера, а также в увеличении амплитуды пика молекулярного иона. Имеются две возможности измерения эффективности диссоциации кластеров. Одна из них — это прямое измерение числа кластеризованных молекул, в частности, среднего размера N кластеров. Однако в силу ограниченности диапазона регистрируемых масс, а также зависимости чувствительности используемого TOF MS от массы частиц этот путь трудно реализуем. Поэтому для измерения эффективности диссоциации кластеров в данном эксперименте использовался другой подход: измерялся выход свободных молекул, который определялся по амплитуде пика, соответствующего молекулярному иону $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ в масс-спектре. В силу бо-

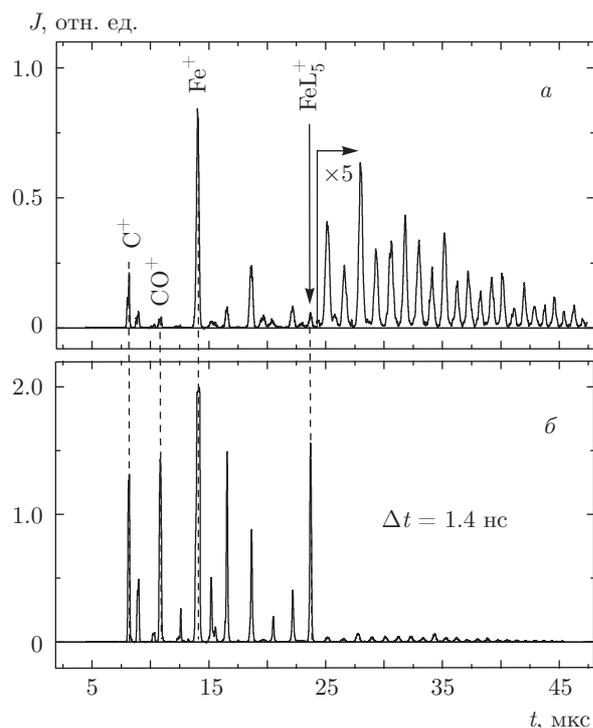


Рис. 5. Времяпролетные масс-спектры кластерного пучка без ИК-облучения (*a*) и спустя 1.4 нс после прохождения ИК-импульса (*б*). Для наглядности амплитуда сигнала от кластеров в верхней части рисунка увеличена в 5 раз. Длительность кластерного пучка примерно 300 мкс, $\Phi_{IR} = 30$ мДж/см²

лее высокой относительной чувствительности детектирования свободных молекул при МФИ на 400 нм (см. рис. 1), излучение именно на этой длине волны использовалось в качестве зондирующего. Рисунок 5, где приведены времяпролетные спектры кластерного пучка без облучения и спустя 1.4 нс после облучения, иллюстрирует эффект воздействия ИК-излучения на кластеры. Виден существенный прирост амплитуды пика, соответствующего молекулярному иону.

Следует отметить, что в кластерном пучке всегда присутствует малая доля мономеров, которая уменьшается к середине кластерного импульса. Поэтому в эксперименте облучалась именно эта часть пучка. Детальный анализ формы массового пика $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ показал, что она существенно отличается для случаев ионизации кластерной и мономерной составляющей в исходном кластерном пучке. Это позволило учесть данный «фоновый» сигнал при последующих измерениях и анализе кинетики образования свободных молекул в результате ИК-диссоциации кластеров.

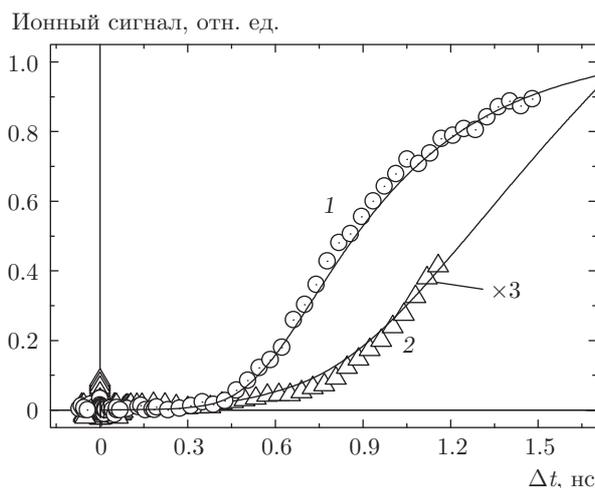


Рис. 6. Зависимость сигнала от иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ от задержки между ИК и зондирующим импульсами: кривая 1 — $\Delta\nu_{IR} = 105$ см⁻¹, $\Phi_{IR} = 32$ мДж/см²; 2 (сигнал для наглядности увеличен в три раза) — $\Delta\nu_{IR} = 185$ см⁻¹, $\Phi_{IR} = 25$ мДж/см². Сплошные кривые — модельный расчет

На рис. 6 приведены кинетические кривые выхода молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования. Эти кривые отражают появление свободных молекул в результате распада кластеров, индуцированного фемтосекундным ИК-излучением. Приведенные данные были получены в двух экспериментах с различной шириной спектра ИК-излучения.

Если при использовании более узкополосного излучения (кружки на рис. 6) быстрый рост сигнала, начиная с задержки 400 пс, сменяется переходом к насыщению на временах больших 1 нс, то при использовании излучения с более широким спектром (треугольники на рис. 6) наблюдается только начальная стадия роста сигнала. Характерной особенностью полученных кривых является наличие некоторого «времени индукции», свидетельствующее о том, что диссоциации кластеров с образованием свободных молекул предшествуют релаксационные процессы, характерный масштаб времени протекания которых порядка 10^{-10} с. При этом видно, что в случае ИК-излучения с более широким спектром время индукции несколько больше, чем в случае возбуждения более узкополосным излучением. Мы полагаем, что такое поведение вызвано в основном различием в количестве поглощенной энергии для двух типов ИК-импульсов из-за разной ширины их спектра. Кроме того, в этих измерениях несколько различалась плотность энергии Φ_{IR} , ко-

торая составляла 32 мДж/см^2 для $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$ и 25 мДж/см^2 для $\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$.

3.2.2. Модель ИК-диссоциации кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$

Анализ полученных экспериментальных данных дает основания сделать вывод, что при возбуждении кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ фемтосекундным ИК-излучением их диссоциацию можно рассматривать как процесс последовательного отрыва (испарения) свободных молекул в результате «нагрева» исходных кластеров. Сам этот нагрев, в свою очередь, вызван последовательными процессами внутримолекулярной и внутрикластерной релаксации первоначального возбуждения молекул импульсом ИК-накачки. Это предположение легло в основу модели, которая была разработана для описания поведения сигнала от испаренных свободных молекул как функции задержки между импульсом ИК-накачки и ионизирующим пробным импульсом. В рамках этой модели предполагается, что поведение сигнала от иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ определяется такими параметрами, как средний размер N кластеров, их начальная температура T_0 , энергия ΔE , требуемая для испарения одной молекулы, эффективное сечение σ ИК-поглощения и константы релаксационных процессов.

Как будет показано ниже, в условиях наших экспериментов происходит лишь частичная диссоциация кластеров, при которой средний размер кластера уменьшается с $N = 260$ до $N = 75$ (расчет для $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$). Поэтому в модели, для упрощения расчетов, эволюция исходного распределения кластеров по размерам в результате их распада заменена на эволюцию кластеров одинакового начального размера N , поскольку при указанном изменении среднего размера форма распределения, скорее всего, не будет существенно искажаться.

Внутренняя энергия кластера из n молекул в нашей модели определяется в виде

$$E_{clust}(T, n) = (3n - 6)k_B T + nE_{vib}(T), \quad (1)$$

где первый член — энергия колебаний частиц в кластере, второй — внутренняя колебательная энергия n молекул, а T — температура кластера в близком к равновесию состоянии. Значение E_{vib} может быть рассчитано на основе известных частот колебаний $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Под действием фемтосекундного ИК-излучения кластер мгновенно (по сравнению с временами релаксации) поглощает энергию E_{abs} , которую можно определить из выражения

$$E_{abs} = n\sigma\Phi_{IR}, \quad (2)$$

где n — размер кластера, σ — эффективное сечение поглощения для одной молекулы. Ранее (разд. 3.1.2) на основе данных работы [21] нами было определено значение σ для свободных молекул для $\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$, которое составило $\sigma_{fs}^{mol} \approx 8.1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. С учетом ширины спектра импульса величина аналогичного сечения для $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$ должна быть $\sigma_{fs}^{mol} \approx 1.43 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, а отношение сечений для двух типов импульса $\sigma_{fs}^{mol}(105 \text{ см}^{-1})/\sigma_{fs}^{mol}(185 \text{ см}^{-1})$ должно составлять величину примерно 1.76.

После поглощения определенного количества энергии ИК-излучения можно указать два пути ее дальнейшей утилизации: либо запасенная энергия релаксирует напрямую в межмолекулярные колебания кластера, либо имеет место двухступенчатый процесс релаксации энергии — сначала в низкочастотные колебания молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а затем — в межмолекулярные колебания, после чего происходит последовательное испарение молекул из кластера. Начиная с пионерских работ, выполненных авторами Лоберо и Кайзером (см. обзор [29]), посвященных исследованию колебательной релаксации в растворах, считается, что вначале на времена порядка нескольких пикосекунд происходит внутримолекулярная релаксация энергии возбуждаемых высокочастотных колебаний молекул, после чего имеет место более медленный процесс ухода энергии в растворитель. Следует, однако, отметить, что $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — достаточно специфическая молекула, имеющая аномально большое характерное время внутримолекулярной релаксации в газовой фазе. Как показывают данные настоящей работы (см. разд. 3.1.1), а также результаты работы [11], при возбуждении колебаний СО-связей фемтосекундным излучением в области 5 мкм это время составляет около 1 нс, что может существенно повлиять на скорость передачи энергии в межмолекулярные колебания кластера.

Мы полагаем, что наиболее близким к рассматриваемому процессу релаксации в кластерах $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ является процесс релаксации этих молекул в растворах. Так, в растворах органометаллических комплексов время релаксации энергии возбужденных колебаний СО-связи (в зависимости от типа растворителя) находится в пределах от десятков до сотен пикосекунд [30]. Согласно данным работы [28], в молекулах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ эти колебания релаксируют за время 150 пс, при этом делается вывод, что вначале энергия передается в низкочастотные колебания са-

мой молекулы, а затем — в растворитель. В итоге, в описываемой модели в качестве релаксационного механизма рассматривается двухступенчатый процесс релаксации энергии возбуждаемых колебаний связи CO через низкочастотные колебания молекул в кластер.

Для описания релаксационных процессов в модели используется стандартный метод, используемый во многих феноменологических теориях, а именно, приближение скоростных уравнений. Релаксация энергии, локализованной в колебаниях связи CO, в систему низкочастотных мод описывается константой скорости k_1 , а последующая передача энергии в межмолекулярные колебания кластера — константой скорости k_2 . После этого кластеры диссоциируют с константой скорости k_{diss} . Система уравнений

$$\begin{aligned} \dot{I}_{CO}(t) &= -k_1 I_{CO}, \\ \dot{I}_{bath1}(t) &= k_1 I_{CO} - k_2 I_{bath1}, \\ \dot{I}_{bath2}(t) &= k_2 I_{bath1}, \end{aligned} \quad (3)$$

и начальные условия

$$\begin{aligned} I_{CO}(0) &= 1, \\ I_{bath1}(0) &= I_{bath2}(0) = 0 \end{aligned} \quad (3')$$

описывают временную динамику перераспределения колебательной энергии. Здесь I обозначает населенность соответствующих «уровней»: колебаний связи CO, «bath1» (термостат низкочастотных мод молекулы) и «bath2» (термостат внутрикластерных колебаний).

При определении константы скорости диссоциации k_{diss} мы опирались на концепцию испарительного ансамбля (evaporative ensemble) [31,32], см. также обзор [33], который формируется при охлаждении кластеров в результате последовательного испарения частиц. На основании этих работ константу скорости диссоциации можно представить в виде

$$k_{diss} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где ΔE — энергия, необходимая для испарения одной частицы, T — температура кластера, а константа A может быть определена из выражения

$$A(n) = 3 \cdot 10^{13} n^{2/3} \exp\left(\frac{6.0}{n^{1/3}}\right).$$

Описанию факторов, определяющих вид выражения для $A(n)$, целиком посвящена работа [34]. В частности, $A = 3.13 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ для кластера размером $n = 260$. На самом деле, энергия ΔE зависит от

размера n кластера, и эту зависимость можно представить в виде [35]

$$\Delta E(n) = \Delta E \left[1 - \exp\left(-\frac{n}{13}\right)\right].$$

Однако выражение для $\Delta E(n)$ наглядно демонстрирует, что зависимость от размера кластера существенна лишь для малых кластеров с $n \sim 10$. Поскольку размер кластеров в наших экспериментах существенно больше этой величины, при моделировании величина ΔE была принята постоянной.

Таким образом, в результате релаксационных процессов энергия, запасенная в колебаниях связей CO молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в конечном итоге перераспределяется в межмолекулярные колебания кластера. Это приводит к увеличению квазиравновесной температуры кластера, рассчитанной по формуле (1). При этом для упрощения расчетов температура в первом и втором слагаемых в правой части выражения (1) считалась одинаковой. Рост температуры, в свою очередь, приводит к увеличению константы k_{diss} , скорость роста которой определяется величиной поглощенной кластером энергии E_{abs} и константами k_1 и k_2 . Монотонный рост температуры кластера происходит до тех пор, пока величина k_{diss}^{-1} не сравняется со временем, прошедшим с момента ИК-возбуждения. В этот момент происходит испарение первой молекулы. Каждая испаренная молекула уносит из кластера энергию ΔE , что приводит к его охлаждению и соответствующему изменению величины k_{diss}^{-1} . При этом новая температура T' кластера определяется из баланса энергии

$$E_{clust}(T', n) = E_{clust}(T, n - 1) + E_{mol}(T) + \Delta E, \quad (6)$$

где

$$E_{mol}(T) = \frac{7}{2} k_B T + E_{vib}(T)$$

— энергия испаренной молекулы. До тех пор пока релаксационные процессы продолжаются, каждая следующая молекула испарится, как только величина k_{diss}^{-1} сравняется со временем, прошедшим с момента отрыва предыдущей молекулы. В модели подсчитывается количество испаренных молекул и, соответственно, выход диссоциации на заданный момент времени для заданного значения поглощенной энергии E_{abs} . Таким образом, эволюция температуры кластера и выхода диссоциации на масштабе времен порядка нескольких наносекунд определяется конкуренцией между процессами нагрева в результате релаксационных процессов и охлаждения при последовательном испарении молекул.

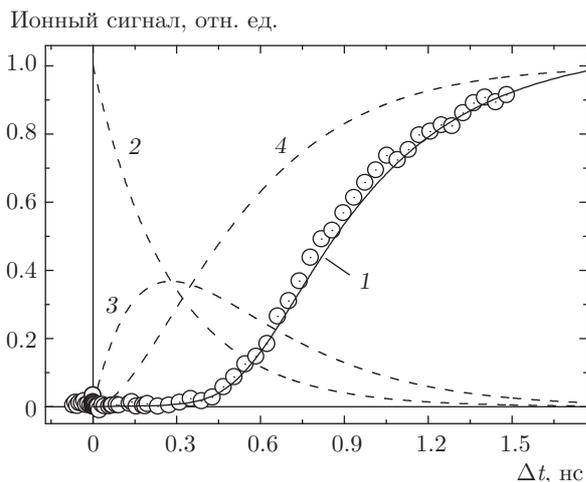


Рис. 7. Кинетика релаксационных процессов и выхода диссоциации для кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$. Расчет: кривая 1 — для выхода диссоциации; 2 — для $I_{\text{C}=\text{O}}$; 3 — для I_{bath1} ; 4 — для I_{bath2} . Кружки — эксперимент для $\Phi_{\text{IR}} = 32 \text{ мДж/см}^2$ и $\Delta\nu_{\text{IR}} = 105 \text{ см}^{-1}$

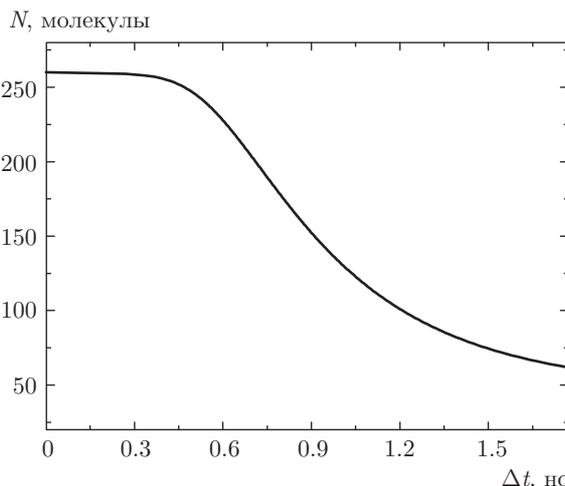


Рис. 8. Динамика изменения среднего размера кластера N в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования (расчет)

3.2.3. Сравнение модели и эксперимента. Обсуждение результатов по ИК-диссоциации кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$

Результаты модельного расчета эволюции величин I_{CO} , I_{bath1} и I_{bath2} приведены на рис. 7 для следующих значений параметров: $N = 260$, $\Delta E = 0.2 \text{ эВ}$, $T_0 = 85 \text{ К}$, $k_1^{-1} = k_2^{-1} = 280 \text{ пс}$. Приведены также результаты эксперимента для ИК-импульса с $\Delta\nu_{\text{IR}} = 105 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что этот набор параметров позволил получить хорошую аппроксимацию экспериментальных данных не только для эксперимента с $\Delta\nu_{\text{IR}} = 105 \text{ см}^{-1}$, но и для эксперимента с $\Delta\nu_{\text{IR}} = 185 \text{ см}^{-1}$ (см. сплошную кривую на рис. 6).

В приведенном расчете значения констант k_1 и k_2 приняты равными друг другу, поскольку в нашем эксперименте мы не могли прямо наблюдать эволюцию населенностей выбранных состояний и непосредственно измерять их величину. Вместе с тем использованные значения этих констант для кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ с учетом различия фазовых состояний неплохо согласуются с приведенными выше литературными данными для пентакарбонила железа в растворителях. Что касается отличия характерного времени релаксации $k_1^{-1} = 280 \text{ пс}$ от измеренного выше значения $\tau_2 = 670 \text{ пс}$ для свободных молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$, то мы связываем это с влиянием взаимодействия молекул внутри кластера.

Подгоночные величины эффективных сечений в приведенном расчете составляли $\sigma_{fs}^{clust}(105 \text{ см}^{-1}) =$

$= 1.66 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_{fs}^{clust}(185 \text{ см}^{-1}) = 9.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Величина эффективного сечения $\sigma_{fs}^{clust}(105 \text{ см}^{-1})$ отличается от приведенного выше значения для свободных молекул σ_{fs}^{clust} примерно на 13%. Отсюда можно сделать вывод, что ширина спектра ИК-поглощения кластеров в пучке превышает ширину спектра ИК-поглощения молекул в газовой фазе при комнатной температуре примерно на 13%. Полученная величина, на наш взгляд, является вполне разумной оценкой ширины спектра кластеров. В частности, в случае кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ разница в ширинах спектров для кластеров и свободных молекул составляет около 28% [16]. Отметим, что отношение $\sigma_{fs}^{clust}(105 \text{ см}^{-1})/\sigma_{fs}^{clust}(185 \text{ см}^{-1}) \approx 1.75$ совпадает с аналогичным отношением для свободных молекул.

Разработанная модель позволяет получить информацию не только о степени диссоциации кластеров, но и о динамике изменения среднего размера кластера N в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования, которая представлена на рис. 8 для эксперимента с $\Delta\nu_{\text{IR}} = 105 \text{ см}^{-1}$. При начальном размере кластера $N = 260$ размер кластера через $\tau = 1.5 \text{ нс}$ после ИК-импульса составит величину $N'(105 \text{ см}^{-1}) = 75$ (см. рис. 8), т. е. количество кластеризованных молекул уменьшится на $\gamma \approx 71\%$. Таким образом, имеет место хоть и достаточно глубокая, но лишь частичная диссоциация кластеров.

Если теперь обратиться к энергетическим оценкам, то, приняв $\sigma_{fs}^{clust}(105 \text{ см}^{-1}) = 1.66 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$,

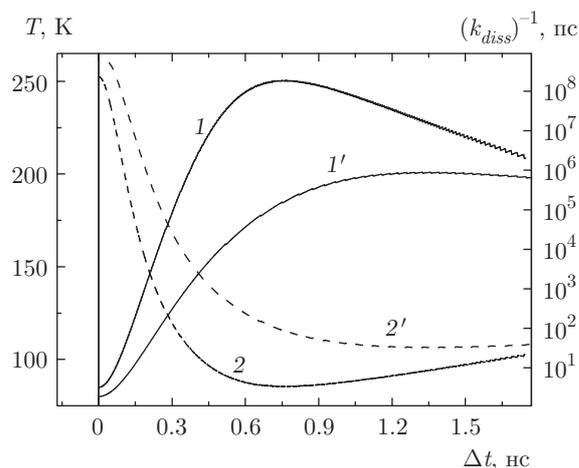


Рис. 9. Модельный расчет эволюции температуры кластеров (сплошные кривые) и скорости их распада k_{diss}^{-1} (штриховые кривые): кривые 1 и 2 — расчет для $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$, кривые 1' и 2' — расчет для $\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$

$\Phi_{IR} = 32 \text{ мДж/см}^2$, получим, что среднее число поглощенных квантов составляет $\bar{n} = \sigma_{fs}\Phi_{IR}/2h\nu \approx 0.67$ (для оценки здесь учтено, что средняя плотность энергии ИК-излучения в фокальном объеме вблизи перетяжки каустики составляет величину $\Phi_{IR}/2$). Это соответствует значению средней поглощенной энергии $\bar{E}_{vibr} \approx 1340 \text{ см}^{-1}$. Считая, что энергия связи молекул в кластере составляет $\Delta E = 0.2 \text{ эВ} \approx 1600 \text{ см}^{-1}$, получим, что количество кластеризованных молекул должно уменьшиться на $\gamma_{total} \approx 84\%$. Мы полагаем, что это достаточно хорошо согласуется с модельным расчетом с учетом того факта, что при задержке 1.5 нс между лазерными импульсами процесс диссоциации кластеров на этот момент времени еще не завершен.

Модель позволяет также получить временные профили, описывающие динамику изменения температуры кластера и скорости его диссоциации, определяемой выражением (5). Результаты расчета представлены на рис. 9.

Минимальное время жизни кластера относительно распада в экспериментах со спектром ИК-излучения шириной $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$ составляет примерно 5 пс, что соответствует максимуму температуры $T_{max} \approx 250 \text{ К}$ (кривая 1' на рис. 9). В экспериментах с более широкополосным ИК-излучением ($\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$) кластер поглощает меньшее количество энергии. Это приводит к тому, что при одинаковой скорости релаксации количество энергии, оказавшееся в межмолекулярных колебаниях

кластера в случае $\Delta\nu_{IR} = 105 \text{ см}^{-1}$, например через 200 пс после ИК-импульса, в случае $\Delta\nu_{IR} = 185 \text{ см}^{-1}$ окажется там только примерно через 400 пс (ср. кривые 1 и 1' на рис. 9). Таким образом, мы имеем более медленный рост температуры при более широкополосном излучении, что и определяет различия в динамике выхода свободных молекул на рис. 6.

Концепция «испарительного ансамбля», которую мы использовали в модели, позволяет оценить квазиравновесную испарительную температуру кластера T_{ev} , при которой происходит мономолекулярный распад при достаточно медленном вводе энергии в кластер. Эта температура может быть определена из соотношения $k_B T_{ev} \approx \Delta E/G$, где G — безразмерный параметр Гспанна, который практически не зависит от типа частиц и равен $G = 23.5 \pm 1.5$ [31]. Для кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ с энергией связи $\Delta E = 0.2 \text{ эВ}$ оценка испарительной температуры дает значение $T_{ev} \approx 105 \text{ К}$. Сравнивая полученную величину T_{ev} с T_{max} , видим, что в случае возбуждения фемтосекундным ИК-излучением имеет место «перегрев» кластеров относительно величины испарительной температуры, который, тем не менее, не приводит к сколько-нибудь существенным отклонениям от модельного механизма последовательного испарения молекул кластера.

4. ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты исследования динамики фотопроцессов, индуцированных фемтосекундным ИК-излучением в свободных молекулах и кластерах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в результате резонансного возбуждения колебаний связей CO.

Впервые для зондирования динамики процессов, протекающих в колебательно-возбужденных молекулах в молекулярном пучке, применена техника многофотонной ионизации молекул фемтосекундным УФ-излучением в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией. Обнаружено, что резонансное возбуждение колебаний связей CO фемтосекундным ИК-излучением в свободных молекулах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ниже порога их диссоциации приводит к «мгновенному» (за время около 800 фс) и довольно существенному изменению сигнала от молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. Исследована последующая эволюция этого сигнала во времени, а также зависимость наведенного изменения этого сигнала от плотности энергии Φ_{IR} импульса ИК-накачки.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что под действием ИК-импульса происходит селективное возбуждение мод колебаний связи CO. Вызванное этим возбуждением уменьшение сечения МФИ для зондирующего импульса приводит к первоначальному уменьшению сигнала от $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. Обнаружено, что имеет место последующая релаксация этого сигнала, описываемая двумя характерными временами, быстрым $\tau_1 = 10 \pm 2$ пс и медленным $\tau_2 = 670 \pm 40$ пс. Медленная релаксация является результатом внутримолекулярной релаксации энергии, локализованной в колебаниях связей CO, в другие колебания молекулы, и τ_2 является характерным временем этого процесса. Что касается времени τ_1 , то оно, возможно, связано с проявлением псевдовращения Берри.

В работе впервые выполнены исследования динамики диссоциации молекулярных кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ в результате резонансного возбуждения входящих в них молекул фемтосекундным ИК-излучением в области 5 мкм. Релаксация запасенной молекулами кластера колебательной энергии приводит к росту температуры кластера и последующему испарению молекул, которые детектировались фотоионизационным времяпролетным масс-спектрометром. Измерена зависимость выхода свободных молекул от времени задержки между возбуждающим ИК-импульсом и зондирующим ионизирующим импульсом.

Эксперименты с различной шириной спектра фемтосекундного ИК-излучения позволили сделать вывод, что динамика выхода свободных молекул из кластеров определяется величиной поглощенной кластером энергии. При этом молекулы в кластере утилизируют лишь «резонансную» часть спектра излучения.

Проведено моделирование процесса ИК-диссоциации кластеров в рамках двухступенчатой модели релаксации колебательной энергии и получено хорошее согласие с экспериментальными результатами. В модели предполагается, что в результате внутримолекулярной релаксации энергия возбужденных колебаний связей CO уходит в низкочастотные колебания самой молекулы и потом передается во внутримолекулярные колебания, приводя к нагреву кластера и последующему испарению свободных молекул. Из результатов моделирования можно сделать вывод, что характерное время релаксации энергии возбуждаемых колебаний в низкочастотные моды молекулы, по-видимому, близко к характерному времени перераспределения колебательной энергии низкочастотных мод молекулы в межмолекулярные ко-

лебания кластера и составляет примерно 280 пс. Это время, как уже отмечалось выше, неплохо согласуется с временем релаксации для молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в растворителе, где релаксационный процесс также идет в две ступени.

При анализе полученных при моделировании временных профилей, описывающих эволюцию температуры кластера, обнаружено, что имеет место «перегрев» кластеров относительно квазиравновесной испарительной температуры. При этом, однако, последующая диссоциация кластеров хорошо описывается в рамках механизма последовательного испарения молекул.

В заключение отметим, что, конечно, использованная для анализа эксперимента модель ИК-диссоциации кластеров $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ включает достаточно много полуэмпирических подгоночных параметров. Вместе с тем она хорошо описывает экспериментальные зависимости. Предсказанные значения выхода свободных молекул неплохо согласуются с независимыми оценками из величины поглощенной кластерами энергии. Поэтому мы полагаем, что она дает достаточно адекватную картину внутренних процессов в кластерах $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ (перераспределение энергии, нагрев кластера, его распад), вызванных возбуждением кластеризованных молекул фемтосекундным ИК-излучением.

Авторы выражают благодарность В. Б. Лаптеву и С. В. Пигульскому за предоставление данных по поглощению фемтосекундного ИК-излучения молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-02-00260).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Летохов, *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*, Наука, Москва (1983).
2. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
3. D. W. Lupo and M. Quack, *Chem. Rev.* **87**, 181 (1987).
4. *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules*, ed. by V. S. Letokhov, Adam Hilger, Bristol (1989).
5. K. K. Lehmann, G. Scoles, and B. H. Pate, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 241 (1994).

6. D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
7. А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов, УФН **182**, 1033 (2012).
8. H. S. Yoo, D. A. McWhorter, and B. H. Pate, *J. Phys. Chem. A* **108**, 131380 (2004).
9. А. Л. Малиновский, А. А. Макаров, Е. А. Рябов, Письма в ЖЭТФ **80**, 605 (2004).
10. A. L. Malinovsky, Yu. S. Doljikov, A. A. Makarov et al., *Chem. Phys. Lett.* **419**, 511 (2006).
11. S. V. Chekalin, V. O. Kompanets, P. V. Koshlyakov et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 955 (2014).
12. H. Pauly, *Atom, Molecule and Cluster Beams II*, Springer, New York (2000).
13. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1988).
14. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2, ed. by G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York (1992).
15. U. Buck, *J. Phys. Chem.* **92**, 1023 (1988).
16. V. N. Lohman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
17. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **135**, 835 (2009).
18. V. M. Apatin, V. N. Lohman, D. D. Ogurok et al., *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
19. D. G. Poydashev, V. N. Lohman, V. O. Kompanets et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 11177 (2014).
20. M. K. Au, P. A. Hackett, M. Humphries, and P. John, *Appl. Phys. B* **33**, 43 (1984).
21. L. Windhorn, T. Witte, J. S. Yeston et al., *Chem. Phys. Lett.* **357**, 85 (2002).
22. В. М. Апатин, В. О. Компанец, В. Н. Лохман и др., ЖЭТФ **142**, 644 (2012).
23. O. F. Hagen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2374 (1992).
24. L. Banares, T. Baumert, M. Berg et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 5799 (1998).
25. Carl W. F. T. Pistorius and P. C. Haarhoff, *J. Chem. Phys.* **31**, 1439 (1959).
26. M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, and H. B. Gray, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 4223 (1966).
27. S. Yan, M. T. Seidel, Z. Zhang et al., *J. Chem. Phys.* **135**, 024501 (2011).
28. J. Cahoon, K. Sawyer, J. Schlegel, and C. Harris, *Science* **319**, 1820 (2008).
29. A. Laubereau and W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 607 (1978).
30. M. Banno, K. Iwata, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **126**, 204501 (2007).
31. J. Gspann, *Z. Phys. D* **3**, 143 (1986).
32. C. E. Klots, *Z. Phys. D* **21**, 335 (1991).
33. Г. Н. Макаров, УФН **181**, 385 (2011).
34. C. E. Klots, *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
35. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖЭТФ **125**, 222 (2004).