

На правах рукописи

**ПОЙДАШЕВ Денис Георгиевич**

**Фотоиндуцированные процессы, протекающие в молекулярных  
кластерах под действием наносекундного и фемтосекундного  
лазерного излучения**

Специальность: 01.04.05 - Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Троицк, Москва – 2016

Работа выполнена в отделе лазерной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор  
РЯБОВ Евгений Артурович,  
ИСАН, главный научный сотрудник отдела  
лазерной спектроскопии

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор  
ГОРДИЕНКО Вячеслав Михайлович,  
МГУ им. М.В. Ломоносова, заведующий  
лабораторией нелинейной оптики

доктор физ.-мат. наук,  
ВИГАСИН Андрей Алексеевич,  
Институт физики атмосферы имени  
А.М. Обухова РАН, ведущий научный  
сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химической  
физики имени Н.Н. Семенова Российской  
академии наук (ИХФ РАН)

Защита диссертации состоится 23 марта 2017 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии и на сайте ИСАН по адресу: [http://isan.troitsk.ru/ru/diss\\_sovet.php](http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php).

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям процессов, протекающих в ван-дер-ваальсовых молекулярных кластерах в результате действия УФ и ИК лазерного излучения наносекундной и фемтосекундной длительности. Основой содержательной части диссертации является исследование каналов и динамики образования специфических продуктов внутрикластерных реакций, протекающих под действием УФ излучения, а также исследование распада кластеров и динамики образования свободных молекул в процессе распада, индуцированного резонансным ИК излучением.

### *Актуальность темы диссертации*

Для диагностики молекулярных и кластерных пучков, а также исследования индуцированных лазерным излучением процессов, в эксперименте часто применяется метод многофотонной ионизации [2] молекул и кластеров лазерным УФ излучением [1,3,4]. Как было показано на примере кластеров  $(CF_3I)_n$  [1], и, ранее, других алкил-йодидов типа  $(R-I)_n$  [5,6], при УФ ионизации этих объектов образуется молекулярный ион  $I_2^+$ . Одна из возможных причин его образования – бимолекулярная реакция, протекающая из-за специфического взаимного расположения молекул в кластере, при котором соседние атомы йода расположены «голова к голове» [6].

Появление лазеров ультракоротких импульсов позволило авторам работы [7] исследовать в реальном времени динамику диссоциации связи C–I в молекуле  $CH_3I$  в результате действия УФ излучения, а также динамику образования  $I_2^+$  из димера  $(CH_3I)_2$  в результате УФ индуцированной бимолекулярной реакции. Исследование механизмов специфических внутрикластерных реакций, индуцированных УФ лазерным излучением, и динамики их протекания является весьма актуальной задачей.

Другой аспект исследования внутрикластерных процессов связан с воздействием ИК лазерного излучения на колебательные степени свободы молекул в кластере. Интерес к такого рода исследованиям, а также к фрагментации кластеров при резонансном возбуждении интенсивными ИК лазерными импульсами связан с тем, что при таком возбуждении кластеров возможна реализация условий, которые

трудно или невозможно реализовать в газовой фазе или в макроскопической конденсированной среде. В газовой фазе взаимодействием с окружающими молекулами часто пренебрегают, поскольку оно мало. В конденсированной среде, наоборот, влияние окружения велико, однако поглощенная частицами энергия быстро передается в окружающую область. Начиная с пионерских работ, выполненных авторами обзора [8] и посвященных динамике колебательной релаксации в растворах, эксперимент показывает, что на временах порядка нескольких пикосекунд вначале происходит внутримолекулярная релаксация энергии из возбуждаемых высокочастотных колебаний молекул, после чего имеет место более медленный процесс ухода энергии в растворитель. В кластерах поглощенная энергия локализуется в небольшом объеме кластера, поэтому при взаимодействии с ИК лазерным излучением возможен существенный нагрев кластеров, сопровождающийся их дальнейшей диссоциацией. При этом скорость миграции запасенной молекулой колебательной энергии в межмолекулярные колебания кластера может существенно отличаться от скорости ухода энергии в случае молекул в растворителях. Кроме того, в кластерах возможна реализация различных условий окружения для поверхностных и объемных частиц, что может влиять на процесс их возбуждения и последующей фрагментации. В частности, в кластерах сравнительно легко можно реализовать условия, когда исследуемые частицы находятся либо в однородном окружении (собственные кластеры), либо неоднородном окружении (смешанные кластеры). Таким образом, кластеры сами по себе позволяют исследовать многие аспекты процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом. В связи с вышесказанным исследование процесса резонансной ИК лазерной фрагментации молекулярных кластеров является актуальной задачей, в частности, резонансное возбуждение молекулярных кластеров сверхкороткими ИК лазерными импульсами позволяет исследовать процессы миграции энергии внутри как однородных кластеров, так и смешанных кластеров, и изучить кинетику их распада.

### ***Цель и задачи диссертационной работы***

Цель диссертационной работы состоит в экспериментальном исследовании механизмов и динамики внутримолекулярных реакций, протекающих в молекулярных

кластерах  $(CF_3I)_n$  и  $(IF_2CCOF)_n$  при воздействии УФ лазерного излучения на электронные переходы в молекулах, а также динамики перераспределения колебательной энергии, запасенной молекулами в кластерах  $(IF_2CCOF)_n$  и  $[Fe(CO)_5]_n$  и их распада при резонансном воздействии ИК излучения на колебания СО связи в этих молекулах.

В процессе выполнения работы были решены следующие задачи:

1. Изучены условия формирования импульсных кластерных и молекулярных пучков исследуемых молекул, а также развиты методики детектирования кластеров на фоне мономеров и мономеров на фоне кластеров на основе фотоионизационной времяпролётной масс-спектрометрии.
2. Исследована внутрикластерная реакция образования  $I_2^+$  при многофотонной УФ ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  лазерным излучением наносекундной длительности.
3. Используя фемтосекундное УФ излучение, изучена динамика образования  $I_2^+$ .
4. Исследован процесс распада кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  при резонансном воздействии ИК излучения наносекундной длительности на колебания СО и CF связей в этой молекуле.
5. Используя фемтосекундное ИК излучение, в кластерах  $[Fe(CO)_5]_n$  исследована динамика перераспределения поглощенной молекулой энергии и последующий распад кластера.
6. Построены модели исследованных фотоиндуцированных реакций, описывающие экспериментальные результаты.

### ***Научная новизна***

Новые научные результаты, полученные в ходе выполнения работы:

1. Экспериментально обнаружены различия в механизмах образования молекулярного иона  $I_2^+$  при ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  наносекундным УФ лазерным излучением на длинах волн  $\lambda = 308$  нм и  $\lambda = 232$  нм.

2. Используя технику «накачка – зондирование», впервые исследована динамика внутрикластерной реакции образования молекулярного иона  $I_2^+$ , индуцированная фемтосекундным УФ излучением в кластерах  $(CF_3I)_n$ .
3. Исследован процесс распада кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  при резонансном воздействии ИК излучения наносекундной длительности на различные колебания этой молекулы.
4. Используя технику «накачка – зондирование», впервые исследована динамика перераспределения колебательной энергии и распада кластеров  $[Fe(CO)_5]_n$  в результате резонансного ИК возбуждения колебаний молекул, составляющих кластер.

### ***Теоретическая и практическая ценность работы***

Одним из мотивов исследований явления кластеризации стало развитие лазерных методов разделения изотопов, основанных на многофотонной диссоциации молекул ИК лазерным излучением. В связи с тем, что изотопические сдвиги  $\Delta$  для тяжёлых изотопов в спектрах ИК поглощения молекул достаточно малы (для молекул  $UF_6$ ,  $WF_6$ ,  $OsO_4$  –  $\Delta \sim 1 \text{ см}^{-1}$  [9]), то измеренные при комнатной температуре спектры линейного и многофотонного поглощения молекул, содержащих разные изотопы, достаточно сильно перекрываются. Охлаждение молекул, достигаемое в условиях сверхзвуковых пучков и струй, приводит к резкому сужению полос линейного и многофотонного поглощения, что позволяет в итоге повысить селективность многофотонного возбуждения и диссоциации молекул [9,10]. В недавнем обзоре [11] рассматриваются физико-химические основы и принципы реализации изотопно-селективных процессов для осуществления лазерного разделения изотопов в том числе с участием кластеров и наночастиц.

Помимо этого, развитие науки о кластерах привело также к появлению большого числа интересных и важных для практического приложения направлений исследований, таких как, например, возбуждение ван-дер-ваальсовых кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами и его применение для генерации рентгеновского излучения [12–14], (см. также недавние исследования с кластерами  $(SF_6)_n$  и  $(CF_3I)_n$  [15] и кластерами  $(CF_2Cl_2)_n$  [16]). Другие направления

исследований с кластерами, ориентированные на их практическое применение, можно найти в обзоре [17] и цитируемой там литературе.

Рассмотренные в настоящей работе фотоиндуцированные процессы позволили получить новую информацию не только о самих кластерах (их размере, энергии связи молекул в кластере), но также о методиках детектирования кластеров на фоне мономеров в молекулярных пучках, используя метод фотоионизационной времяпролётной масс-спектрометрии. Исследование динамики фотоиндуцированных процессов в молекулярных кластерах позволило выявить закономерности, присущие кластерам в пучках, их сходства и отличия по сравнению с мономерами в газовой фазе или в растворах. Кроме того, моделирование внутрикластерных реакций, проведенное в процессе обработки полученных экспериментальных данных, позволило выявить наиболее вероятные механизмы исследуемых фотохимических процессов.

### ***Положения, выносимые на защиту***

На защиту выносятся следующие положения:

1. Механизм образования иона молекулярного йода  $I_2^+$  в процессе ионизации кластеров наносекундным УФ излучением, который различен на длинах волн  $\lambda = 308$  нм и  $\lambda = 232$  нм.
2. При ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  фемтосекундным УФ излучением на длине волны  $\lambda = 266$  нм реализуются два канала образования иона молекулярного йода  $I_2^+$ , с характерными временами  $\sim 1$  пс и  $\sim 7$  пс.
3. Процесс диссоциации кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  при резонансном возбуждении колебаний CO или CF связей наносекундным ИК лазерным излучением не зависит от канала ввода энергии в кластер и представляет собой стационарный или близкий к нему процесс последовательного испарения молекул из кластера.
4. Селективное возбуждение колебаний CO связей молекул в кластерах  $[Fe(CO)_5]_n$  фемтосекундным ИК излучением приводит вначале к заселению низкочастотных мод в молекуле, а затем – к росту температуры кластера, характерные времена этих процессов

составляют величину  $\sim 280$  пс, после чего кластер распадается с образованием свободных нейтральных молекул.

### ***Апробация результатов и публикации***

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на следующих конференциях:

- International Conference on Coherent and Nonlinear Optics ICONO/LAT (2010, 2013, 2016);
- International Symposium on Molecular Beams ISMB (2011, 2015);
- XVIII International Conference on Ultrafast Phenomena (2012);

XXII, XXIII, XXIV, XXV Симпозиум «Современная химическая физика» (2010, 2011, 2012, 2013).

Материалы по теме диссертации опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ (все статьи опубликованы в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus), и сборниках тезисов 10 научных конференций.

### ***Личный вклад автора***

Результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или совместно с соавторами в экспериментальной группе научного руководителя Е.А. Рябова.

### ***Объём и структура диссертационной работы***

Диссертация состоит из введения, содержащего обзор литературы, четырёх глав, заключения и библиографии. Общий объём диссертации – 94 страницы, из них 84 страницы машинописного текста, включая 30 рисунков и 1 таблицу. Библиография включает 68 наименований на 6 страницах.



## Основное содержание диссертационной работы

**Во введении** диссертации дан краткий литературный обзор предшествующих работ, сформулированы цели диссертационной работы и задачи, которые были решены при выполнении исследований, вошедших в диссертацию. Также были обоснованы актуальность и научная новизна проводимых исследований, представлены защищаемые положения.

**В первой главе** представлено описание экспериментального комплекса, на котором выполнялись исследования. Его основой является времяпролётный масс-спектрометр, комбинированный с источником импульсных пучков молекул или кластеров. Большое внимание в **первом разделе** Главы 1 уделено времяпролётной функции масс-спектрометра, связывающей время прихода ионов на детектор с их массой (точнее, отношением массы к заряду  $m/z$ ), а также, – с их пространственными и скоростными характеристиками. **Во втором, третьем и четвёртом разделах** Главы 1 даны описания использованных в работе лазерных систем и экспериментальных методов исследований.

**Во второй главе** диссертации представлены экспериментальные исследования процессов, протекающих в кластерах  $(CF_3I)_n$  и  $(IF_2CCOF)_n$  при УФ многофотонной ионизации этих кластеров наносекундным излучением на длинах волн  $\lambda = 308$  нм и  $\lambda = 232$  нм, а также при их диссоциации под действием излучения  $CO_2$ -лазера и его второй гармоники.

Мотивацией для изучения УФ многофотонной ионизации кластеров было обнаружение специфического продукта, образующегося в процессе ионизации, – молекулярного йода в виде иона  $I_2^+$ . Предметом исследований **первого раздела** данной главы стали каналы образования  $I_2^+$ .

В процессе исследований УФ МФИ кластеров  $(CF_3I)_n$  под действием лазерного излучения наносекундной длительности на двух длинах волн  $\lambda = 308$  нм и  $\lambda = 232$  нм были выполнены детальные измерения скоростных распределений образующихся ионов  $I_2^+$  и  $I^+$  в зависимости от условий возбуждения – длины волны и поляризации излучения (см. рис. 1).

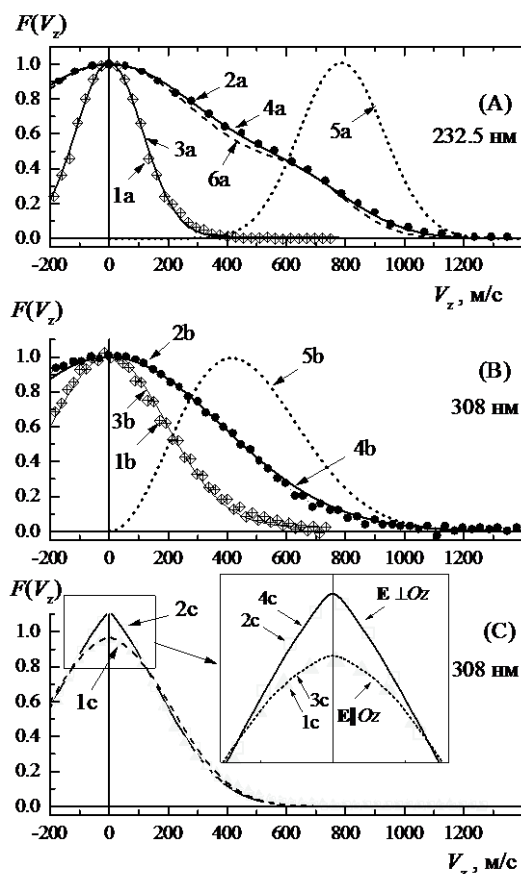


Рис. 1. Скоростные распределения ионов  $I_2^+$ ,  $I^+$ , образующихся при возбуждении кластерного пучка УФ лазерным излучением: (A) –  $\lambda = 232$  нм; (B) –  $\lambda = 308$  нм, неполяризованное излучение; (C) –  $\lambda = 308$  нм, поляризованное излучение. (A) –  $\lambda = 232$  нм,  $\eta = 45^\circ$ : значки (1a, 2a) – эксперимент для  $I_2^+$ ,  $I^+$ ; кривая (3a) – приближение Гауссианом. Кривые (4a) и (6a) – модельный расчёт с учётом и без учёта скоростного распределения центра масс  $I_2^+$ . Кривая (5a) – распределение по абсолютным значениям скоростей (9) с параметрами  $V_0 = 730$  м/с,  $\Delta V = 210$  м/с. (B) –  $\lambda = 308$  нм, неполяризованное излучение: значки (1b, 2b) – эксперимент для  $I_2^+$ ,  $I^+$ ; кривые (3b, 4b) – приближение Гауссианами. Кривая 5b – распределение по абсолютным значениям скоростей. (C) –  $\lambda = 308$  нм, поляризованное излучение: значки (1c, 2c) – эксперимент для ионов  $I^+$  для случаев  $E \parallel Oz$  и  $E \perp Oz$  соответственно; кривые (3c, 4c) – модельный расчёт.

Определены основные характеристики этих распределений – скоростные параметры, в том числе кинетическая энергия продуктов, и параметры анизотропии. Совокупный анализ полученных результатов позволил предложить наиболее вероятный механизм процесса УФ МФИ исследуемых кластеров, который различен для разных длин волн. Для  $\lambda = 308$  нм процесс стартует с прямой многофотонной ионизации самого кластера и последующим фотоиндуцированным образованием внутри кластера иона  $I_2^+$ . Этот ион потом диссоциирует (по-видимому уже вне

кластера), поглотив еще один квант, на  $I^+$  и  $I$ . При облучении кластеров более жёстким УФ излучением с  $\lambda = 232$  нм процесс идет другим путем – через образование внутри кластера нейтральной молекулы  $I_2$  и её последующей ионизации вне кластера до  $I_2^+$ . В дальнейшем, в результате фотодиссоциации  $I_2^+$  образуются  $I^+$  и  $I$ . Предложенные схемы хорошо согласуются с имеющейся спектроскопической информацией о  $CF_3I$ ,  $I_2$  и  $I_2^+$ .

**Второй раздел** Главы 2 посвящён диссоциации кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  под действием излучения  $CO_2$ -лазера и его второй гармоники с целью, в том числе, сравнительного анализа результатов ввода энергии в молекулу через два канала: колебания связи C–F в области 9 мкм и колебания связи C=O в области 5.3 мкм.

Исследования диссоциации кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  резонансным ИК излучением при использовании двух различных каналов ввода энергии – колебания CF и CO связей в хромофорных молекулах соответственно, показали, что в обоих случаях имеет место экспоненциальный характер уменьшения числа кластеризованных молекул при увеличении плотности ИК излучения  $\Phi_{IR}$ , при этом диссоциация кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  происходит только при значениях  $\Phi_{IR}$ , превышающих некоторое пороговое значение  $\Phi_{IR} > \Delta\Phi_{th}$  (см. рис. 2).

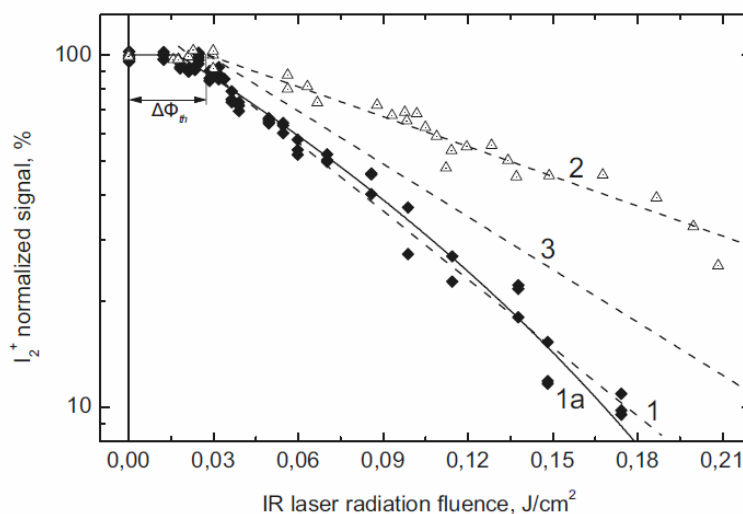


Рис. 2. ИК диссоциация кластеров  $(IF_2CCOF)_n$ . Значки – экспериментальные зависимости, штриховые линии – аппроксимация экспоненциальной функцией вида  $S(\Phi_{IR}) \sim \exp(-k \cdot (\Phi_{IR} - \Delta\Phi_0))$ .

1 – диссоциация излучением  $CO_2$ -лазера в области 9 мкм – аппроксимация по всем точкам, 1a – модельная зависимость  $S(\Phi_{IR}; N_C)$ .

2 – диссоциация излучением 2-ой гармоники линии  $CO_2$ -лазера в области 5.3 мкм.

3 – аппроксимация случая (2), приведенная к однородным условиям с учетом влияния ограниченной апертуры и используемой геометрии измерений.

Для интерпретации полученных результатов была разработана феноменологическая модель ИК диссоциации кластеров в предположении, что эта диссоциация может рассматриваться как квазистационарный процесс последовательного испарения молекул по мере нагрева кластера резонансным ИК излучением. Модель, подробно описанная в **третьем разделе** второй главы, дает ясную физическую интерпретацию наблюдаемым фактам, в частности, использование различных каналов ввода энергии в молекулярный кластер никаких особых эффектов не вызывает – как следует из модели, при прочих равных условиях, характер диссоциации полностью определяется значением сечения ИК поглощения возбуждаемого молекулярного колебания. Хорошее согласие модели и эксперимента позволяет сделать вывод, что действительно, при использовании импульсов ИК излучения длительностью  $\sim 10^{-7}$  с все релаксационные процессы в кластере, в том числе мономолекулярный распад кластера, происходят на масштабе времени значительно короче  $10^{-7}$  с, и поэтому процесс ИК диссоциации является по сути стационарным или близким к нему процессом последовательного испарения молекул. Наблюдение каких-либо нестационарных эффектов возможно лишь при переходе к использованию ИК импульсов пикосекундной или субпикосекундной длительности.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованиям динамики внутрикластерной реакции образования молекулярного йода  $I_2$  в результате фотохимических процессов, индуцированных лазерным УФ излучением. В случае фотоиндуцированных реакций набор продуктов и каналы их образования зависят от иерархии времен возможных реакций, а также соотношения этих времен с длительностью возбуждающего излучения. Для изучения кинетики внутрикластерных реакций с временным разрешением требуется использование лазерных импульсов достаточно короткой длительности, позволяющих проследить эволюцию промежуточных состояний молекул в кластере при их УФ ионизации.

В **первый раздел** Главы 3 вошли данные, позволяющие выявить особенности ионизации кластеров фемтосекундными импульсами и необходимые в дальнейшем для корректной интерпретации кинетических кривых выхода ионов  $I_2^+$  и  $I^+$ . Проведенные исследования показали, 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. Полученные данные дают основание сделать вывод, что ионизация *свободных* молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  фемтосекундным УФ излучением представляет собой процесс многофотонной ионизации, на длине волны  $\lambda = 266$  нм – это трёхфотонный процесс. В случае кластеров процесс ионизации более сложен, возможно, здесь дает вклад полевая ионизация, однако для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования, не являющиеся предметом данной работы.

Непосредственно исследования динамики образования молекулярного йода из кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  в результате внутрикластерных реакций, приводящих к его образованию, подробно описаны во **втором разделе** Главы 3. Прямое наблюдение кинетики образования ионных продуктов в процессе фемтосекундной ионизации кластеров  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ , включая кинетику внутрикластерной реакции образования  $\text{I}_2^+$ , выявило два характерных времени образования этого продукта, что соответствует двум возможным каналам реакции его образования. Первый канал соответствует образованию  $\text{I}_2^+$  непосредственно в исходном кластере с характерным временем  $\tau_1 \approx 1$  пс. Второй – образование  $\text{I}_2^+$  под действием зондирующего импульса из источников, которые формируются за время  $\tau_2 \approx 7$  пс в результате действия импульса накачки (см. рис. 3).

В **третьем разделе** Главы 3 предложена модель исследуемых реакций, которая находится в хорошем согласии с результатами измерений.

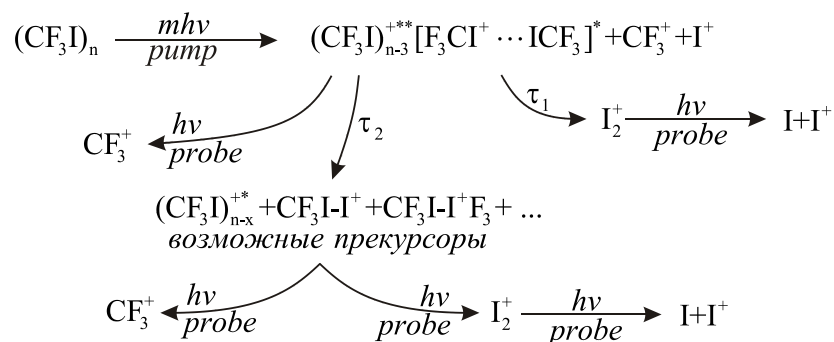


Рис. 3. Схема фотоиндуцированных реакций в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$ .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для образования  $\text{I}_2^+$  в процессе ионизации исследуемых кластеров важную роль играют существующие в кластере благоприятные конфигурации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , 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  $I_2^+$ , но уже под действием зондирующего импульса. Именно формирование таких структур определяет кинетику добавочного выхода  $I_2^+$  по второму каналу.

**В четвёртой главе** представлены результаты экспериментального наблюдения динамики диссоциации молекулярных кластеров под действием резонансного фемтосекундного ИК излучения. В качестве объекта исследований были выбраны кластеры молекулы пентакарбонила железа –  $[Fe(CO)_5]_n$ . Молекулы  $Fe(CO)_5$  имеют сильные и достаточно изолированные колебания связи  $C\equiv O$  в области 5 мкм, на резонанс с которыми было настроено возбуждающее фемтосекундное излучение.

**Первый раздел** Главы 4 посвящён особенностям ионизации молекул и кластеров пентакарбонила железа фемтосекундным излучением на длине волны  $\lambda = 400$  нм. Детектирование образующихся ионов с помощью масс-спектрометра позволило достаточно легко выявлять наличие мономерной составляющей в кластерном пучке по пику молекулярного иона  $Fe(CO)_5^+$ , что стало основой для наблюдения динамики образования свободных молекул в результате распада кластеров, индуцированного фемтосекундным ИК-излучением.

Непосредственно экспериментальные исследования динамики диссоциации молекулярных кластеров  $[Fe(CO)_5]_n$  в результате резонансного возбуждения входящих в них молекул фемтосекундным ИК излучением в области 5 мкм представлены во **втором разделе** Главы 4. Эти исследования показали, что релаксация запасённой молекулами кластера колебательной энергии приводит к росту температуры кластера и последующему испарению молекул, которые детектировались фотоионизационным времяпролётным масс-спектрометром.

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.

Проведенное моделирование процесса ИК диссоциации кластеров в рамках двух- и одноступенчатой модели релаксации колебательной энергии показало, что двухступенчатая модель релаксации более адекватно описывает экспериментальные результаты для кластеров  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ . Она обеспечивает более точную подгонку экспериментальных данных (см. рис. 4), при этом характерное время релаксации энергии из возбуждаемых CO колебаний в низкочастотные моды молекулы близко к характерному времени перераспределения колебательной энергии из низкочастотных мод молекулы в межмолекулярные колебания кластера и составляет величину  $\approx 280$  пс.

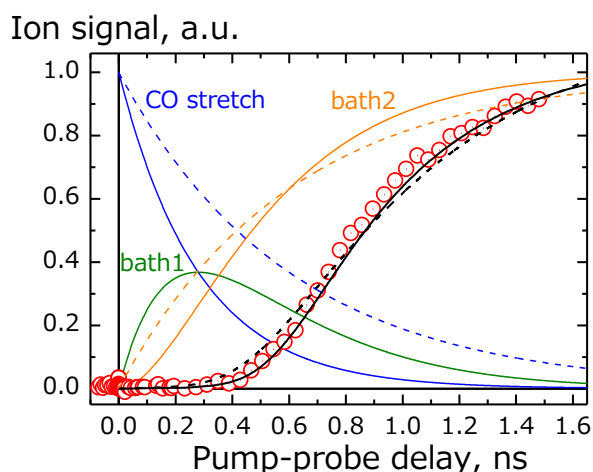


Рис. 4. Нормализованные временные профили, описывающие перераспределение колебательной энергии и выход диссоциации кластеров. Сплошными кривыми показаны расчёты, учитывающие двухступенчатую релаксацию, пунктирными кривыми – одноступенчатую. Экспериментальные точки для случая ИК излучения с шириной спектра  $105 \text{ см}^{-1}$  (красные кружки) нормированы на единицу.

Это время 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.

## Основные результаты и выводы

**В заключении** сформулированы основные результаты, полученные в ходе выполнения исследований, составляющих содержательную часть диссертации. Они состоят в следующем:

1. Возможны различные механизмы образования специфического продукта внутрикластерной фотохимической реакции – молекулярного йода (в виде иона  $I_2^+$ ) в процесс УФ МФИ кластеров  $(CF_3I)_n$  наносекундным лазерным излучением. Их конкретная реализация зависит от длины волны лазерного излучения.
2. При ионизации кластеров  $(CF_3I)_n$  фемтосекундным УФ излучением, реализуются два канала образования иона молекулярного йода  $I_2^+$  с характерными временами  $\sim 1$  пс и  $\sim 7$  пс, при этом, важную роль для образования  $I_2^+$  играют специфически ориентированные пары молекул  $CF_3I$ , в которых соседние атомы йода находятся на наименьшем расстоянии.
3. При диссоциации кластеров  $(IF_2CCOF)_n$  резонансным ИК излучением  $CO_2$ -лазера и его второй гармоники и использовании двух различных каналов ввода энергии – колебаний C–F и C=O связей в хромофорных молекулах соответственно, имеет место экспоненциальный характер уменьшения числа кластеризованных молекул при увеличении плотности ИК излучения  $\Phi_{IR}$ . Выход диссоциации не зависит от канала возбуждения и определяется величиной поглощенной энергии, а сам распад кластеров может рассматриваться как квазистационарный процесс последовательного испарения молекул по мере нагрева кластера резонансным ИК излучением.
4. Диссоциация молекулярных кластеров  $[Fe(CO)_5]_n$  в результате резонансного возбуждения CO колебаний входящих в них молекул фемтосекундным ИК излучением происходит в результате релаксации запасённой молекулами кластера колебательной энергии сначала в низкочастотные колебания молекула, а затем – в межмолекулярные колебания кластера, что приводит к росту температуры кластера и последующему испарению молекул.



## **Публикации автора по теме диссертации**

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Апатин, В.М.; Лохман, В.Н.; Огурок, Д.Д.; Пойдашев, Д.Г.; Рябов, Е.А. Многофотонная ионизация кластеров  $\text{CF}_3\text{I}$  лазерным УФ-излучением. *ЖЭТФ*, **139**, с. 5, 2011.
2. Апатин, В. М.; Компанец, В. О.; Лохман, В. Н.; Огурок, Д. Д.; Пойдашев, Д. Г.; Рябов, Е. А.; Чекалин, С. В. Прямое наблюдение внутрикластерных реакций, индуцированных в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  фемтосекундным УФ-излучением. *Письма в ЖЭТФ*, **94**, с. 610, 2011.
3. Апатин, В.М.; Компанец, В.О.; Лохман, В.Н.; Огурок, Д.Д.; Пойдашев, Д.Г.; Рябов, Е.А.; Чекалин, С.В. Внутрикластерные реакции, индуцированные в кластерах  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  фемтосекундным УФ-излучением. *ЖЭТФ*, **142**, с. 644, 2012.
4. Apatin V.M.; Lokhman V.N.; Ogurok D.D.; Poydashev D.G.; Ryabov E.A. Photodissociation of  $\text{IF}_2\text{CCOF}$  clusters by resonant IR radiation. *Eur. Phys. J. D*, **67**, 66, 2013.
5. Poydashev, D.G.; Lokhman, V.N.; Kompanets, V.O.; Chekalin, S.V.; Ryabov, E.A. Ultrafast Dissociation Dynamics of  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$  Clusters Induced by Femtosecond IR Radiation. *J. Phys. Chem. A*, **118**, p. 11177, 2014.

Тезисы конференций:

1. Апатин, В.М.; Лохман, В.Н.; Огурок, Д.Д.; Пойдашев, Д.Г.; Рябов, Е.А. Многофотонная ионизация кластеров трифторйодметана УФ лазерным излучением. *XXII Симпозиум «Современная химическая физика»*, г. Туапсе, 24 сентября - 5 октября 2010 г. Тезисы докладов, с. 202, 2010.
2. Apatin, V.M.; Lokhman, V.N.; Ogurok, D.D.; Poydashev, D.G.; Ryabov, E.A. Multiphoton processes in  $\text{CF}_3\text{I}$  clusters induced by UV laser radiation. *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT 2010)*, Kazan, August 23-26, 2010, Abstracts, p. 62, 2010.
3. Апатин, В. М.; Компанец, В. О.; Лохман, В. Н.; Огурок, Д. Д.; Пойдашев, Д. Г.; Рябов, Е. А.; Чекалин, С. В. Динамика внутрикластерных процессов, индуцированных фемтосекундным УФ излучением в кластерах трифторйодметана. *XXIII Симпозиум «Современная химическая физика»*, г. Туапсе, 23 сентября - 4 октября 2011 г., Тезисы докладов, с. 222, 2011.
4. Apatin, V.M.; Kompanets, V.O.; Lokhman, V.N.; Ogurok, D.D.; Poydashev, D.G.; Ryabov, E.A.; Chekalin, S.V. Intra-cluster dynamics in  $(\text{CF}_3\text{I})_n$  clusters induced by femtosecond UV radiation. *XXIV International Symposium on Molecular Beams (ISMB XXIV)*, Bordeaux, France, May 23-26, 2011, Abstracts, p. 96, 2011.
5. Апатин, В. М.; Компанец, В. О.; Лохман, В. Н.; Огурок, Д. Д.; Пойдашев, Д. Г.; Рябов, Е. А.; Чекалин, С. В. Динамика внутрикластерных процессов, индуцированных фемтосекундным УФ лазерным излучением. *XXIV Симпозиум*

«Современная химическая физика», г. Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2012 г., Тезисы докладов, с. 218, 2012.

6. Apatin, V.M.; Kompanets, V.O.; Lokhman, V.N.; Ogurok, D.D.; Poydashev, D.G.; Ryabov, E.A.; Chekalin, S.V. Intra-cluster dynamics induced in molecular clusters by femtosecond UV radiation. *18th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP 2012)*, Lausanne, Switzerland, July 9-13, 2012, *EPJ Web of Conferences*, **41**, 02030, 2013.
7. Компанец, В.О.; Лохман, В.Н.; Пойдашев, Д.Г.; Рябов, Е.А.; Чекалин, С.В. Динамика внутрикластерных процессов, индуцированных в молекулярных кластерах резонансным УФ и ИК фемтосекундным лазерным излучением. *XXV Симпозиум «Современная химическая физика»*, г. Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2013 г., Тезисы докладов, с. 229, 2013.
8. Chekalin, S.V.; Kompanets, V.O.; Lokhman, V.N.; Poydashev, D.G.; Ryabov, E.A. Dynamics of intra-cluster processes induced in molecular clusters by resonant UV and IR femtosecond radiation, *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT 2013)*, Moscow, June 18-22, 2013, Abstracts, p. 41, 2013.
9. Poydashev, D.G.; Lokhman, V.N.; Kompanets, V.O.; Chekalin, S.V.; Ryabov, E.A. Ultrafast Dissociation Dynamics of Iron Pentacarbonyl Clusters Induced by Femtosecond IR Radiation. *XXVI International Symposium on Molecular Beams*, Segovia, Spain, 28 June – 3 July, 2015, Abstracts, p. 132, 2015.
10. Poydashev, D.G.; Lokhman, V.N.; Kompanets, V.O.; Chekalin, S.V.; Ryabov, E.A. Ultrafast Dynamics of Photoprocesses Induced by Femtosecond IR Laser Radiation in Iron Pentacarbonyl Molecules and Clusters. *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT 2016)*, Minsk, Belarus, September 26 – 30, 2016, Abstracts, p. 102, 2016.

### **Цитируемая литература**

1. Lokhman, V.N.; Ogurok, D.D.; Ryabov, E.A. UV multiphoton ionization and IR photodissociation of CF<sub>3</sub>I cluster beams. *Chem. Phys.*, **333**, p. 85, 2007.
2. Летохов, В. С. *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Москва: Наука, 1987.
3. Vidma, K.V.; Baklanov, A.V.; Khvorostov, E.B.; Ishchenko, V.N.; Kochubei, S.A.; Eppink, A.T.J.B.; Chestakov, D.A.; Parker, D.H. UV photodissociation of the van der Waals dimer (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> revisited: Pathways giving rise to ionic features. *J. Chem. Phys.*, **122**, p. 204301, 2005.
4. Lokhman, V.N.; Ogurok, D.D.; Ryabov, E.A. Multiphoton ionization of iodine atoms and CF<sub>3</sub>I molecules by XeCl laser radiation. *Eur. Phys. J. D*, **46**, p. 59, 2008.
5. Fan, Y.B.; Donaldson, D.J. Cluster- induced photochemistry of CH<sub>3</sub>I at 248 nm. *J. Chem. Phys.*, **97**, p. 189, 1992.
6. Fan, Y.B.; Randall, K.L.; Donaldson, D.J. Photochemistry of alkyl halide dimers. *J. Chem. Phys.*, **98**, p. 4700, 1993.

7. Zhong, D.; Cheng, P. Y.; Zewail, A.H. Bimolecular reactions observed by femtosecond detachment to aligned transition states: Inelastic and reactive dynamics. *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 7864, 1996.
8. Laubereau, A. and Kaiser, W. Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses. *Rev. Mod. Phys.*, **50**, p. 607, 1978.
9. Макаров, Г.Н. Селективные процессы ИК-возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлаждённых струях и потоках. *Успехи физических наук*, **175**, с. 41, 2005.
10. Апатин, В.М.; Макаров, Г.Н. Многофотонное поглощение ИК лазерного излучения молекулами SF<sub>6</sub>, охлаждёнными в сверхзвуковой струе. *ЖЭТФ*, **84**, с. 15, 1983.
11. Макаров, Г.Н. Низкоэнергетические методы молекулярного лазерного разделения изотопов. *Успехи физических наук*, **185**, с. 717, 2015.
12. McPherson, A.; Thompson, B.D.; Borisov, A.B.; Boyer, K.; Rhodes, C.K. Multiphoton-induced X-ray emission at 4–5 keV from Xe atoms with multiple core vacancies. *Nature*, **370**, p. 631, 1994.
13. Dobosz, S.; Lezius, M.; Schmidt, M.; Meynadier, P.; Perdrix, M.; Normand, D.; Rozet, J.-P.; Vernhet, D. Absolute keV photon yields from ultrashort laser-field-induced hot nanoplasmas. *Phys. Rev. A*, **56**, R2526, 1997.
14. Ditmire, T.; Smith, R.A.; Marjoribanks, R. S.; Kulcsár, G.; Hutchinson, M.H.R. X-ray yields from Xe clusters heated by short pulse high intensity lasers. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, p. 166, 1997.
15. Gordienko, V.M.; Dzhidzhoev, M.S.; Zhvaniya, I.A.; Platonenko, V.T.; Trubnikov, D.N.; Fedorov, D.O. Hard X-ray generation and plasma filament formation under interaction of femtosecond laser pulses with large molecular clusters. *Eur. Phys. J. D*, **67**, 55, 2013.
16. Gordienko, V.M.; Dzhidzhoev, M.S.; Zhvaniya, I.A.; Trubnikov, D.N.; Fedorov, D.O. Efficient x-ray line production from laser excited CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> clusters. Mixed cluster formation and control of the x-ray line yield. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 036003, 2014.
17. Макаров, Г.Н. Кластерная температура. Методы её измерения и стабилизации. *Успехи физических наук*, **178**, с. 337, 2008.