

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Лазерная ИК-фрагментация молекулярных кластеров: роль каналов ввода и релаксации энергии, влияние окружения, динамика фрагментации

Г.Н. Макаров

Представлены результаты исследований фрагментации молекулярных кластеров инфракрасным (ИК) лазерным излучением при резонансном колебательном возбуждении молекул, входящих в состав кластеров. Большое внимание уделено рассмотрению в процессах фрагментации кластеров влияния окружения, роли каналов ввода и релаксации энергии, а также динамики фрагментации. С этой целью анализируются результаты экспериментов как со свободными однородными и смешанными молекулярными кластерами, так и с кластерами, находящимися внутри или на поверхности больших кластеров инертного газа, с использованием для возбуждения кластеров лазерных импульсов с разными длинами волн и длительностями. Обсуждаются данные о характере и скорости фрагментации кластеров, а также о временах внутримолекулярной и внутрикластерной релаксаций колебательной энергии в них. Анализируются результаты исследований структуры и динамики молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов методами лазерной ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и ИК-спектроскопии фотофрагментов. Кратко рассматриваются также методы получения смешанных молекулярных кластеров, селекции кластеров по размерам и методы исследования ИК-диссоциации и ИК-фрагментации кластеров.

Ключевые слова: атомы, молекулы, кластеры, наночастицы, молекулярные и кластерные пучки, лазерная инфракрасная фотодиссоциация и фотофрагментация молекулярных кластеров, внутримолекулярная и внутрикластерная релаксация колебательной энергии в кластерах, временная динамика распада кластеров

PACS numbers: 07.77.Gx, 33.80. – b, 36.40. – c, 37.20. + j,
42.62.Fi, 81.07. – b, 82.50.Bc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037821>

Содержание

1. Введение (241).
2. Получение однородных и смешанных молекулярных кластеров (243).
 - 2.1. Генерация кластеров в газодинамических струях.
 - 2.2. Лазерный метод получения атомно-молекулярных комплексов в молекулярных пучках.
 - 2.3. Получение смешанных и меченых кластеров в результате захвата кластерами атомов или молекул.
3. Методы селекции кластеров по размерам (246).
 - 3.1. Масс-спектрометрический метод.
 - 3.2. Селекция кластеров по размерам за счёт дифракции на атомном пучке.
 - 3.3. Нанесение на кластеры хромофорных молекул.
 - 3.4. Допирование кластеров атомами с низкой энергией ионизации.
4. Экспериментальные методы исследования ИК-диссоциации и фрагментации ван-дер-ваальсовых молекул и молекулярных кластеров (247).
 - 4.1. Процессы, лежащие в основе методов исследования.
 - 4.2. Методы исследования.
5. Лазерная ИК-фотодиссоциационная спектроскопия молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов (249).

- 5.1. Ранние эксперименты. Оценки времени жизни молекулярных комплексов на основе спектров ИК-колебательной преддиссоциации.
 - 5.2. Некоторые результаты исследований ИК-фотодиссоциационных спектров и структуры молекулярных комплексов.
 - 5.3. Применение метода ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул для разделения изотопов.
 6. Фрагментация молекулярных кластеров интенсивным ИК-излучением (255).
 - 6.1. Характер и эффективность ИК-фрагментации однородных кластеров.
 - 6.2. Роль каналов ввода энергии в процессе фрагментации кластеров.
 - 6.3. Влияние окружения и каналов релаксации энергии на фрагментацию кластеров.
 7. Динамика фрагментации молекулярных кластеров (262).
 - 7.1. Некоторые замечания.
 - 7.2. Динамика фрагментации молекулярных кластеров в электронно-возбуждённом состоянии.
 - 7.3. Внутрикластерная динамика в основном электронном состоянии.
 8. Заключение (271).
- Список литературы (272).

1. Введение

Одним из наиболее актуальных и интенсивно развивающихся направлений исследований в физике и химии в настоящее время является исследование с кластерами и кластерными пучками (см., например, монографии и сборники научных трудов [1–17] и обзоры [18–59]).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 19 апреля 2016 г., после доработки 7 июня 2016 г.

Особый интерес к исследованию кластеров связан с тем, что они представляют собой промежуточное звено между отдельными частицами (атомами и молекулами) и объёмными жидкостью или твёрдым телом. Благодаря дискретной структуре энергетических уровней и большой величине отношения поверхности к объёму кластеры проявляют новые характерные свойства, отличные от свойств как составляющих их отдельных частиц, так и объёмного вещества. Кластеры можно рассматривать как новое состояние вещества с размерами в нанометровом диапазоне. В кластерах с одним и тем же элементарным составом в зависимости от их размера могут реализовываться разные типы связей и структуры, в результате чего кластеры могут проявлять совершенно различные химические свойства. Это относится и к физическим (оптическим, электрическим, магнитным и термодинамическим) свойствам кластеров [9, 19, 23, 29, 56]. Возможность изменять по желанию число атомов или молекул в кластере, а также условия окружения кластера открывает в свою очередь уникальные возможности для изучения состояния и свойств материи.

Интерес к исследованию кластеров и кластерных пучков сильно возрос в связи с бурным развитием нанотехнологии [60–65] — сравнительно новой области исследования, имеющей чрезвычайно важные практические приложения. Кластерные пучки используются в микро- и нанотехнологии для изготовления тонких плёнок, создания новых материалов и обработки поверхности [1–3, 5, 19–21, 25, 48]. Кластерные пучки представляют интерес также с точки зрения изучения свойств самих кластеров и процессов с их участием [23, 50–53, 65].

Развитие науки о кластерах привело к возникновению большого числа новых, интересных и важных для практических приложений, направлений исследований [1–3, 19–24]. Среди них — возбуждение кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами [66–104] с целью получения высокоионизованных атомов, высокоэнергетических ионов и наблюдения кулоновского и гидродинамического взрывов кластеров [66–83], генерации рентгеновского излучения [84–95] и нейтронов [96–104]; взаимодействие высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твёрдой поверхностью [19–21, 25, 41], а также между собой [105–107] и его применение для ядерного синтеза [108–112] и инициирования химических реакций [113–122]; использование кластерных пучков для напыления плёнок [5, 19–21, 25, 123–139], получения новых материалов [131–139] и обработки поверхности [140–154].

Весьма важным для практических приложений направлением является исследование фуллеренов — кластеров углерода, характеризующихся замкнутой структурой [6, 12, 13, 31, 43–46], а также углеродных нанотрубок [40, 47, 57–59] и графена [54, 55, 155–161]. Отметим, что группе учёных: Р.Е. Смолли (R.E. Smalley), Р.Ф. Кёрлу (R.F. Curl) и Г. Крото (H. Kroto) — присуждена "за открытие фуллеренов" Нобелевская премия по химии за 1996 год [43–45], а А. Гейм и К. Новосёлов "за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена" удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 год [160, 161]. Многие направления исследований с кластерами довольно подробно освещены в монографиях и обзорах (см. [1–59]).

С появлением мощных перестраиваемых по частоте лазеров со сверхкороткими импульсами [162–164] стало

возможным изучать динамические процессы в атомарных и молекулярных кластерах, а также проводить в реальном времени анализ электронного и ядерного движений в них, как и в случае свободных атомов и молекул. Короткими лазерными импульсами, контролируемые по амплитуде и фазе, можно индуцировать ионные и электронные движения в кластерах, что позволяет изучать в реальном времени динамику внутрикластерных процессов в экстремальных условиях [18, 19, 24]. Можно также изучать процессы электронной релаксации и временную эволюцию коллективных мод. Облучение кластеров интенсивными лазерными импульсами трансформирует кластеры в хорошо изолированную плазму нанометрового размера [68–77] и предоставляет возможность исследовать кулоновский и гидродинамический взрывы кластеров [68–70, 74–76]. Вне зависимости от режима возбуждения кластеров отсутствие каналов передачи энергии в окружающее пространство позволяет проводить чёткий анализ продуктов реакций, индуцированных в кластере, — электронов, ионов, кластерных фрагментов, а также излучаемых при этом фотонов [24]. Исследованию индуцированных лазерным излучением процессов в атомарных и молекулярных кластерах посвящены недавние обзоры [18, 24].

В последнее время активно исследуются внутрикластерные физико-химические процессы в молекулярных ван-дер-ваальсовых кластерах, а также их фрагментация при резонансном возбуждении интенсивными инфракрасными (ИК) лазерными импульсами молекул, входящих в состав кластеров [26, 165–172]. Интерес к подобным исследованиям связан с тем, что при таком возбуждении кластеров можно создать условия, которые трудно или невозможно реализовать в газе или макроскопической конденсированной среде. В газе влияние окружения обычно мало и им часто пренебрегают. В конденсированной среде, напротив, влияние окружения велико, однако поглощённая частицами энергия быстро передаётся в окружающую область. В кластерах существенную роль играют размерные эффекты, поскольку поглощённая кластерами энергия локализуется в небольшом объёме. Поэтому при взаимодействии с резонансным лазерным излучением кластеры могут сильно нагреваться. Это позволяет исследовать многие процессы, происходящие в кластерах при сильном возбуждении (влияние окружения, каналы и времена релаксации энергии, процессы ионизации, диссоциации, фрагментации) [165–173].

Кроме того, в кластерах реализуются совершенно разные условия окружения для поверхностных и объёмных частиц, что существенно влияет на процессы их возбуждения и релаксации. В частности, в кластерах сравнительно легко создать условия, при которых исследуемые частицы будут находиться либо в однородном (гомогенном), либо в неоднородном (гетерогенном) окружении. Можно также реализовать эксперименты, в которых исследуемые кластеры или являются однородными, или находятся внутри либо на поверхности других кластеров [171, 172]. Таким образом, с использованием кластеров открываются весьма широкие возможности для исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Одной из актуальных проблем является исследование процесса резонансной ИК-лазерной фрагментации создаваемых в разных условиях молекулярных кластеров,

находящихся в различном окружении [49, 171, 172]. В ходе таких исследований можно добыть детальную информацию о характере и временах фрагментации кластеров в зависимости от параметров возбуждающего излучения, структуры, состава и окружения кластера. Резонансное возбуждение молекулярных кластеров короткими ИК-лазерными импульсами позволяет получить подробную информацию о процессах миграции энергии внутри кластеров и в реальном времени наблюдать кинетику их распада [49, 168–172, 174, 175].

В настоящем обзоре рассматриваются результаты исследований диссоциации и фрагментации молекулярных кластеров при резонансном колебательном возбуждении молекул, содержащихся в кластере, ИК-лазерным излучением. Обсуждаются результаты сравнительных экспериментов по колебательному возбуждению молекулярных кластеров ИК-лазерными импульсами с наносекундной, пикосекундной и фемтосекундной длительностью. Анализируются результаты исследований миграции поглощённой энергии внутри кластеров и кинетики мономолекулярного распада возбуждённых кластеров. Кроме того, представлены результаты исследований зависимости эффективности ИК-диссоциации кластеров от их структуры и условий окружения как для однородных, так и для смешанных молекулярных кластеров, в том числе локализованных внутри или на поверхности других кластеров. Кратко рассматриваются также методы получения смешанных молекулярных кластеров, селекции кластеров по размерам и методы исследования диссоциации и фрагментации кластеров ИК-лазерным излучением.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 кратко рассматриваются методы получения однородных и смешанных молекулярных кластеров, которые использовались в обсуждаемых в обзоре работах. Описываются метод получения кластеров в сверхзвуковых газодинамических струях, лазерный метод генерации смешанных кластеров, включающих в себя атомы или ионы металлов, и метод формирования смешанных кластеров в результате захвата молекул или атомов кластерами.

В разделе 3 описываются методы селекции кластеров по размерам (массам), а именно масс-спектрометрический метод и метод отклонения кластеров в пучке за счёт передачи момента от атомов при столкновении кластеров с атомарным пучком, методы допирования (мечения) кластеров флуоресцирующими молекулами или атомами с низкой энергией ионизации.

Раздел 4 посвящён анализу методов исследования диссоциации и фрагментации молекулярных кластеров ИК-лазерным излучением. Рассматриваются спектроскопический метод обеднения (истощения) молекулярного пучка с использованием для детектирования пучков болометров и масс-спектрометров, а также масс-спектрометрический метод детектирования кластеров и их фрагментов.

В разделе 5 обсуждаются результаты экспериментальных исследований спектров, строения и структуры молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов методами ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и спектроскопии фотофрагментов. Кратко рассматривается применение колебательной ИК-преддиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул для лазерного разделения изотопов.

В разделе 6 приводятся и анализируются результаты исследований фрагментации однородных и смешанных молекулярных кластеров интенсивными ИК-лазерными импульсами. Обсуждаются роль каналов ввода и релаксации энергии в процессе фрагментации кластеров, а также влияние окружения на эффективность их фрагментации.

Раздел 7 посвящён рассмотрению динамики молекулярных кластеров при возбуждении ИК-лазерными импульсами малой длительности. Описываются прямые измерения в реальном времени скоростей *внутримолекулярной* и *внутрикластерной* релаксации энергии в молекулярных кластерах. Обсуждается влияние каналов ввода и релаксации энергии на времена фрагментации кластеров.

В разделе 8 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Получение однородных и смешанных молекулярных кластеров

В настоящее время существует довольно много методов получения атомарных и молекулярных кластеров [1–3, 7, 19, 22, 23, 27, 28, 30, 176, 177]. Основными из них являются сверхзвуковые газодинамические струи, агрегация газа, эрозия поверхности, ионное распыление, лазерная абляция, импульсный дуговой разряд, магнетронный и лазерный методы создания металлических кластеров [1, 14, 19, 22, 27, 178]. Для получения молекулярных и смешанных атомарно-молекулярных кластеров, которые и являются объектами исследования в данном обзоре, чаще всего используется метод конденсации газа при газодинамическом расширении, лазерный метод генерации кластеров и метод захвата кластерами атомов или молекул. Лазерный метод применяется для получения как однородных металлических кластеров, так и смешанных атомно-молекулярных кластеров и комплексов, содержащих в своём составе атомы или кластеры, в том числе заряженные, металлов или тугоплавких элементов. Рассмотрим кратко эти методы.

2.1. Генерация кластеров в газодинамических струях

Конденсация газа при сверхзвуковом расширении на выходе из сопла сегодня является наиболее распространённым методом получения кластеров [1–3, 7, 19, 22, 27, 28, 30, 176–180]. Газ, первоначально находившийся над соплом в покое при температуре T_0 и давлении p_0 , расширяется при истечении через отверстие сопла в вакуумную камеру. При расширении газ ускоряется и охлаждается адиабатически. Когда газ вследствие охлаждения становится пересыщенным, начинается рост кластеров. В результате в струе образуется смесь кластеров и газа (неконденсированных частиц). Молекулярно-кластерный пучок выделяется из расширяющейся струи с помощью скиммера, который обычно располагается на расстоянии примерно 1–3 см от сопла. Чтобы избежать рассеяния пучка на скиммере, передние кромки его стенок должны быть как можно более тонкими. Обычно используются изготавливаемые электрофорезным напылением скиммеры с диаметром входного отверстия 0,5–2,0 мм. Таким образом получают узконаправленные молекулярно-кластерные пучки, в которых кластеры находятся в свободном состоянии и не испы-

тывают столкновений как между собой, так и с присутствующими в пучке атомами или молекулами. Поэтому взаимодействие лазерного излучения с кластерными пучками обычно не подвержено влиянию столкновений и процессов передачи энергии от кластеров в окружающую среду. Относительное содержание кластеров в пучке, т.е. степень кластеризации атомов или молекул, зависит от ряда факторов, основными из которых являются состав, давление и температура газа над соплом, а также форма сопла.

Процесс конденсации газа и формирования кластеров в сопловых источниках хорошо изучен [181–184]. Формирование кластеров и их размеры зависят от условий расширения газа в струе [181, 183]. Для характеристики процесса формирования кластеров Хагена ввёл [181, 183] безразмерный параметр (параметр Хагена), который выражается как

$$\Gamma^* = k \frac{(d/\tan \alpha)^{0,85} p_0}{T_0^{2,29}}, \quad (2.1)$$

где d — диаметр отверстия сопла (в микрометрах), α — угол, равный половине угла конуса расходящейся части сопла, p_0 — давление над соплом (в миллибарах), T_0 — температура газа до расширения, k — константа, которая зависит от типа газа. Газовую константу k (в единицах $[K^{2,29} \text{ мбар}^{-1}]$) можно вычислить из молярной энтальпии газа при нулевой температуре и плотности вещества в твёрдом состоянии [179]. Величина k составляет 5500 для Хе, 2900 для Кг, 1700 для Аг, 180 для Не и 4 для Не [179, 185].

Результаты большого числа исследований показывают, что кластеризация газа начинается тогда, когда параметр Γ^* начинает превышать величину 300. Средний размер кластеров при этом увеличивается пропорционально (грубо) величине $\sim (\Gamma^*)^{2,0-2,5}$ [181, 186]. Большие кластеры (с числом атомов $N > 10^4$) формируются в условиях, когда $\Gamma^* > 5 \times 10^4$ [185]. Параметр Γ^* показывает также, что кластеризация идёт более эффективно в случае тяжёлых инертных газов, таких как Кг и Аг, чем в случае Не и Хе. Так, при диаметре отверстия сопла 1 мм давление газа над соплом около 1,5 атм является достаточным для того, чтобы при комнатной температуре в струе формировались кластеры криптона или аргона, тогда как для кластеризации гелия необходимо давление более 10 атм. Из соотношения (2.1) также следует, что формирование кластеров существенно зависит от угла расширяющейся части сопла. Увеличение кластеризации благодаря использованию сверхзвуковых сопел подтверждено на примере многих газов [187]. Согласно результатам исследований для формирования больших кластеров наиболее подходящими являются Аг, Кг, Хе и N_2 .

Соотношение (2.1) справедливо только для одноатомных газов. Для молекулярных газов из-за довольно сильной зависимости теплоёмкости и показателя адиабаты от температуры это соотношение не выполняется: показатели степеней для d и T_0 — другие. В случае генерации молекулярных кластеров применяются различные методы оценки степени кластеризации молекул и определения среднего размера кластеров в пучке [167–169]. В зависимости от состава, соотношения парциальных давлений и суммарного давления используемого газа (смеси газов) над соплом этот метод позволяет

получать как однородные атомные или молекулярные, так и неоднородные или смешанные молекулярные и атомно-молекулярные кластеры [178, 188, 189]. В комбинации с лазерным испарением металлического образца на выходе из сопла этим методом получают смешанные атомно-молекулярные кластеры и кластерные ионы [178]. В молекулярных пучках формируют также нанокапли (кластеры) сверхтекучего гелия [50–53, 190].

Для того чтобы увеличить вероятность формирования кластеров в сверхзвуковых струях, исследуемые частицы обычно разбавляются в инертном газе-носителе. Роль атомов газа-носителя состоит главным образом в том, чтобы охлаждать растущие кластеры и отводить теплоту конденсации. Таким образом, они стабилизируют кластеры по отношению к испарению. В случае недостаточного охлаждения кластеры стабилизируются в результате испарения одной или нескольких частиц. Такое же влияние газ-носитель оказывает и в случае формирования молекулярных кластеров [191].

Если энергия взаимодействия кластерных частиц между собой не сильно отличается от энергии взаимодействия этих частиц с атомами газа-носителя, то становится возможным формирование смешанных кластеров [192, 193]. Следует отметить, что на формирование кластеров влияет также масса атомов газа-носителя. Тяжёлый газ расширяется медленнее, поэтому имеется большее время для процесса агрегации. В результате могут образовываться кластеры большего размера [27].

В газодинамических струях, как и в большинстве других методов получения кластеров, генерируется распределение кластеров по размерам [1, 3, 7, 27]. Это обусловлено тем, что процесс образования кластеров носит статистический характер. Полученное распределение является логнормальным [1, 190, 194, 195]. Это распределение гауссово в системе координат с логарифмической осью абсцисс. Полуширина асимметричного распределения примерно равна среднему размеру кластеров. Наличие кластеров разного размера в пучке значительно усложняет проведение экспериментальных исследований с кластерными пучками, особенно когда необходимо изучить свойства кластеров определённого размера и процессы с их участием. Разработанные методы селекции кластеров по размерам (см. раздел 3) позволяют во многих случаях решить эту проблему.

2.2. Лазерный метод получения атомно-молекулярных комплексов в молекулярных пучках

В основе метода получения атомно-молекулярных комплексов в молекулярных пучках лежит лазерное испарение материала, из которого формируют пучки кластеров или наночастиц. Образующиеся вследствие лазерной абляции атомы, ионы и небольшие кластеры материала мишени захватываются газом-носителем и охлаждаются в процессе газодинамического расширения, формируя кластеры и наночастицы. Источник для получения сверхзвуковых кластерных пучков металлов, основанный на испарении вещества под действием лазера, впервые был разработан Смолли с сотрудниками [196–199]. В первоначальном варианте этот источник выглядел довольно просто [199]. Со временем он претерпел несколько модификаций, учитывающих форму образца, используемого для испарения материала, и условия кластеризации атомов [44, 178, 200–202]. Для испарения образца используется излучение либо эксимерного лазера, либо

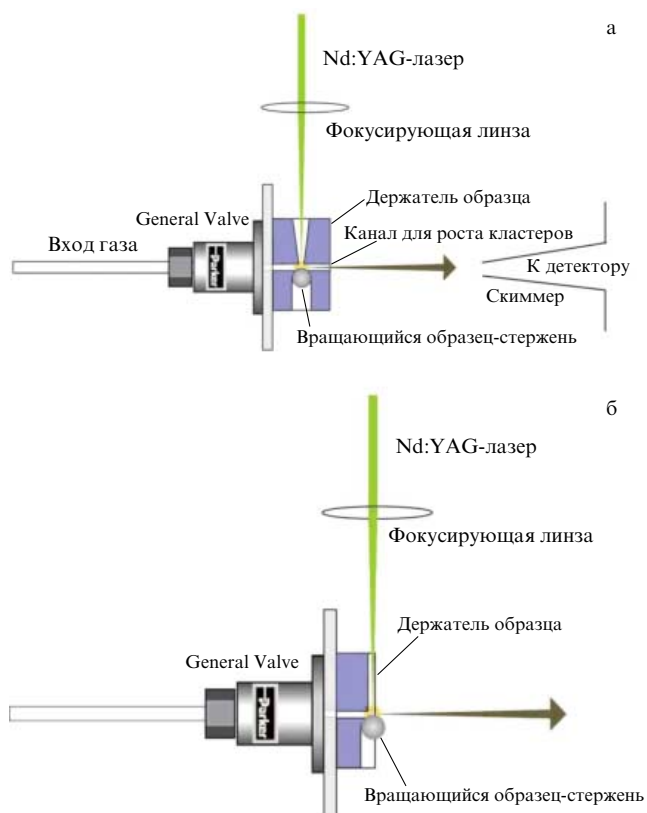


Рис. 1. (а) Общая схема "стандартного" источника кластеров с лазерным испарением образца [178]. (б) Схема источника кластеров так называемой срезанной конфигурации (cutaway configuration) с лазерным испарением образца [178].

Nd:YAG-лазера или его второй гармоники. Энергия в импульсе обычно 30–50 мДж, длительность импульса 5–50 нс. Указанный метод и физические процессы, лежащие в его основе, довольно подробно рассмотрены в обзорах [19, 22, 178, 188, 189].

В рассматриваемом методе образец материала, из которого получают кластеры, располагается вблизи канала, через который газ выходит из сопла, и испаряется под воздействием лазерного облучения (рис. 1). Образец обычно изготавливается в виде круглого стержня. С помощью мотора стержень вращается и перемещается поступательно вдоль своей оси. Для получения молекулярного пучка чаще всего используется импульсное сопло типа General Valve [178]. Газовый поток из сопла проходит через узкий канал над поверхностью образца. Излучение лазера, вызывающее испарение образца, фокусируется на поверхности образца в области газового потока. Канал простирается и за пределы точки облучения образца (рис. 1а). Этот канал (часто называемый каналом для роста кластеров) ограничивает расширение потока газа и паров образца, обеспечивая при этом столкновения частиц между собой, дальнейшее охлаждение газа, формирование и рост кластеров. Изменяемыми параметрами такого источника, которые влияют на характеристики кластерных пучков, являются тип используемого газа-носителя (гелий, аргон и т.д.) и его давление над соплом, длительность импульса открывания сопла и его синхронизация с лазерным импульсом, энергия в импульсе, длина волны и качество фокусировки лазерного излучения. Материал и форма образца, длина

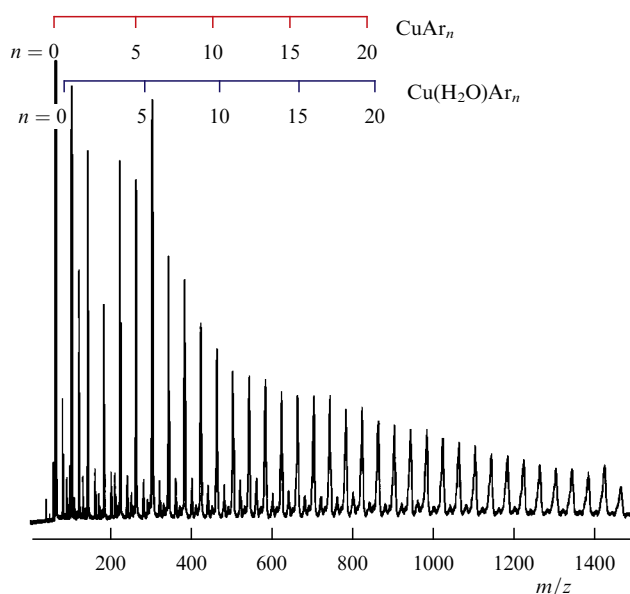


Рис. 2. Масс-спектр кластеров CuAr_n и $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$, полученных лазерным испарением образца с соплом срезанной конфигурации и непосредственно детектированных времяпролётным масс-спектрометром [178, 203].

и диаметр канала для роста кластеров также являются ключевыми параметрами, которые могут различаться в зависимости от типа образца [19, 178].

С целью получения кластеров, содержащих металлический атом или атомарный ион, окружённый более слабо связанными молекулярными лигандами или атомами инертного газа, был разработан [178, 203, 204] источник с так называемой срезанной конфигурацией (cutaway configuration) (рис. 1б). В нём канал для формирования кластеров является укороченным (срезанным) — он простирается только до испаряемого образца. С соплом такой конструкции получены, например, состоящие из катиона атома металла и молекулы воды комплексы, меченые атомами аргона (рис. 2) [178, 203, 204]. В зависимости от задачи возможны также другие изменения в конструкции источника для получения кластерного пучка [178].

Для получения с помощью этого метода однородных атомарных кластеров обычно используются одноатомные газы-носители (гелий, аргон), а для формирования молекулярных кластеров, содержащих атомы или кластеры металлов, полупроводников или тугоплавких элементов и молекулы или атомы газообразных веществ, в газ-носитель добавляют молекулярные газы. Так, например, кластеры карбидов металлов получают в результате испарения металлических мишеней (обычно из переходных металлов, таких как титан, ванадий или цирконий) в газовом потоке, содержащем углеводороды, такие как метан или ацетилен [205, 206]. Для получения кластеров, содержащих оксиды металлов, в газовую смесь добавляют несколько процентов (2–4 %) кислорода [205, 206]. Смешанные молекулярные кластеры, включающие в себя атомы металла и молекулы (например, CO, NO, CO₂, H₂O, C₂H₂ и т.д.), генерируются при испарении металлических образцов в потоке с газом-носителем, содержащем небольшое количество (2–5 %) соответствующего молекулярного газа [178, 203–206].

2.3. Получение смешанных и меченых кластеров

в результате захвата кластерами атомов или молекул
Смешанные и меченые (допированные) молекулярные и атомно-молекулярные кластеры можно получить также методом захвата молекул или атомов кластерами. Этот метод, который впервые был предложен Сколсом с соавторами [207, 208], широко применяется как в спектроскопии кластеров, так и в других исследованиях с молекулярными и кластерными пучками [1–3]. Его часто называют методом допирования кластеров молекулами или атомами. Суть метода состоит в том, что кластерный пучок, который необходимо допировать желаемыми молекулами или атомами, пересекается с пучком (часто эффузионным) этих молекул или атомов либо пропускается через ячейку (длиной 5–10 см), содержащую разреженный газ ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} торр) этих частиц. Поскольку кластеры в пучке характеризуются довольно низкой температурой, молекулы или атомы при столкновении с кластерами захватываются ими и уносятся кластерным пучком. При захвате происходит передача момента и энергии захватываемых частиц кластерам (см. раздел 3.2). Этот метод часто используется для допирования молекулярных кластеров и комплексов атомами или молекулами (см. разделы 5.1, 5.2), нанесения меток на кластеры, а также для допирования наноклапель гелия [50–53, 190].

3. Методы селекции кластеров по размерам

Во многих экспериментах по исследованию как физических, так и химических свойств кластеров (спектров, структуры, стабильности, состояния, внутренней динамики) и процессов их взаимодействия с частицами или излучением желательным иметь кластеры определённого размера и получать информацию именно об этих кластерах. В то же время селективный по размерам процесс детектирования кластеров методом ионизации и последующего разделения их по массам в масс-спектрометре затруднён из-за фрагментации кластеров [209]. Это особенно справедливо для систем с ван-дер-ваальсовой, водородной и ионной связью, в которых потенциалы взаимодействия для нейтральных и ионизованных частиц значительно смещены относительно друг друга. В итоге при ионизации могут быть достигнуты высоко-возбуждённые колебательные состояния, которые и приводят к фрагментации (испарению) кластеров [27].

Проблема выделения кластеров определённого размера из пучка в общем случае до сих пор не решена. Поэтому необходимы специальные экспериментальные методы для разделения кластеров по размерам (массам). Существует несколько методов селекции кластеров по размерам. В некоторых из них разделение кластеров по размерам проводится до их детектирования, а в других — в процессе детектирования в масс-спектрометре.

3.1. Масс-спектрометрический метод

Выделение кластеров определённого размера при довольно широком распределении их по размерам, которое генерируется в кластерном пучке, представляет собой достаточно сложную задачу. Кластеры нужного размера можно выделить из пучка с помощью пропускающего квадрупольного масс-спектрометра. Прошедшие через масс-спектрометр кластерные ионы затем подвергаются

(в случае необходимости) нейтрализации в ячейке для перезарядки и применяются в дальнейших экспериментах, например, по исследованию их взаимодействия с атомами или лазерным излучением. Поэтому в экспериментах с кластерными пучками иногда используются два квадрупольных масс-спектрометра [210, 211]. Один из них предназначается для выделения из пучка кластеров нужного размера, а другой — для детектирования этих кластеров, их фрагментов или продуктов реакций после взаимодействия с частицами или лазерным излучением. В частности, в работах [210, 211] описанный метод применялся в экспериментах по измерению температуры и теплоты плавления кластеров алюминия с числом частиц 49–63 [210] и 63–83 [211].

3.2. Селекция кластеров по размерам за счёт дифракции на атомном пучке

Возможность селекции небольших кластеров по размерам была предложена в работах [212, 213]. Метод основан на передаче момента атома кластеру при однократном столкновении. Этот метод обычно реализуется в пересекающихся атомном и кластерном пучках. В результате рассеяния кластеров на атомном пучке они отклоняются на разные углы θ согласно соотношению

$$\tan \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (3.1)$$

где m_1 , m_2 и v_1 , v_2 — соответственно массы и скорости кластеров и атомов в пучках, α — угол между кластерным и атомным пучками.

Однако возможности данного метода ограничены из-за проблем с угловым разрешением [214], и он применим только для небольших кластеров (например, для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ размерами $n \leq 12$ –13 [215]).

3.3. Нанесение на кластеры хромофорных молекул

Другая возможность селекции кластеров была предложена и реализована в работах [216–218]. Она основана на том, что к исследуемым кластерам прикрепляется ароматическая хромофорная молекула со сравнительно низкой энергией ионизации (≤ 7 –8 эВ), ионизирующаяся в результате процесса резонансного двухфотонного и двухчастотного возбуждения при условии подбора таких длин волн лазеров, при которых ионизация происходит без фрагментации кластеров [216–218]. Для реализации этого метода необходимо наличие соответствующих электронных переходов в молекуле-хромофоре.

Недостатком рассматриваемого метода является то, что его применение ограничивается примерно тем же размером кластеров, что и в методе отклонения кластеров атомами. Кроме того, прикрепленная к кластеру молекула взаимодействует с кластером и возмущает его. Иной способ нанесения меток на кластеры реализован в работе [219], в которой с целью исследования спектров поглощения нейтральных и отрицательно заряженных кластеров воды был применён мягкий захват электронов нейтральными кластерами посредством атомов аргона.

3.4. Допирование кластеров атомами с низкой энергией ионизации

Новый метод, который позволяет измерять ИК-спектры полностью разделённых по массе кластеров, был пред-

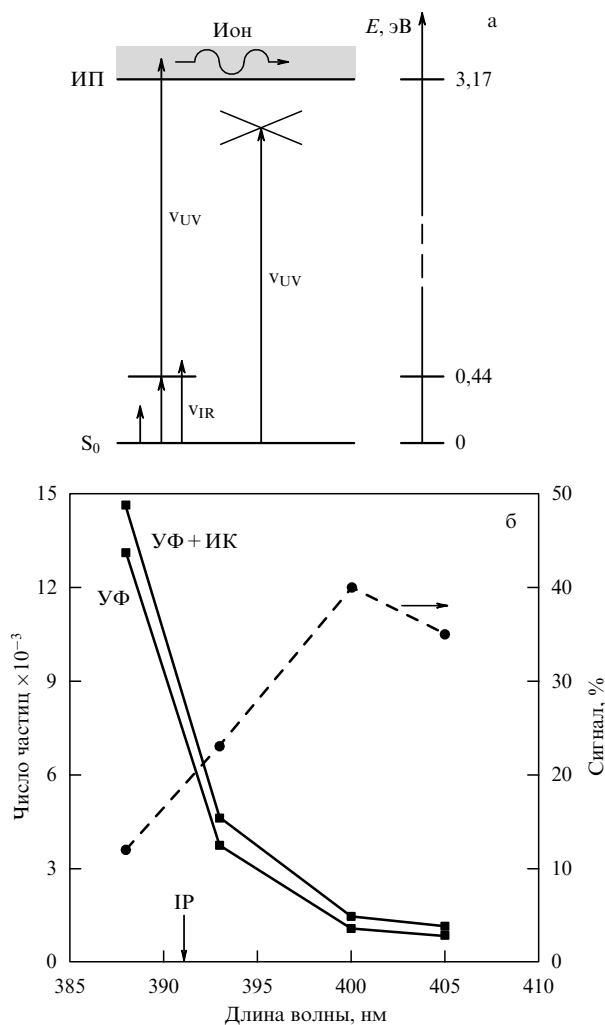


Рис. 3. (а) Схема механизма ИК-УФ-возбуждения – ионизации кластеров, допированных атомами с низкой энергией ионизации (атомами натрия), который используется для селекции кластеров по размерам. ИП — ионизационный потенциал атома [215]. (б) Сигналы при отсутствии и наличии ИК-возбуждения кластеров. Левая шкала: число ионизированных частиц без возбуждения и с возбуждением кластеров ИК-излучением. Правая шкала (штриховая линия): разностный сигнал, выраженный в процентах [215].

ложен в работе [215] и применён для исследования кластеров воды. В этом методе не накладываётся никакого ограничения на размер кластеров, и его можно применять для исследования распределения кластеров по размерам и спектроскопии любых слабосвязанных комплексов. Метод основан на том, что исследуемые кластеры допируются единичными атомами Na, характеризующимися низкой энергией ионизации (5,14 эВ). Далее эти комплексы ионизируются одним фотоном лазерного излучения [220, 221] (рис. 3). При возбуждении кластеров до состояния, близкого к порогу ионизации, можно наблюдать ионизацию кластеров фактически без их фрагментации, поскольку для металлов потенциальные кривые для нейтральных атомов и ионов практически одинаковы и почти не смещены относительно друг друга.

С помощью этого метода исследовались кластеры аммиака и воды [220], а также кластеры инертных газов: аргона, криптона и ксенона [221]. Благодаря низкой энергии ионизации натрия, которая в случае комбинации с кластерами воды и аммиака даже меньше, чем у

свободного атома, молекулы или атомы в кластере, имеющие значительно более высокие потенциалы ионизации, при этом не ионизируются. В результате кластерный пучок будет содержать однократно ионизированные кластеры разного размера, которые легко разделяются в детектирующем кластерный пучок масс-спектрометре.

4. Экспериментальные методы исследования ИК-диссоциации и фрагментации ван-дер-ваальсовых молекул и молекулярных кластеров

4.1. Процессы, лежащие в основе методов исследования
 Ван-дер-ваальсовы молекулы представляют собой связанные состояния небольшого числа атомов и/или молекул, возникающие вследствие слабого дальнего действия (ван-дер-ваальсова, водородного или ионного) взаимодействия. Системы, включающие в себя большое число таких частиц, называют кластерами, а иногда также — ван-дер-ваальсовыми молекулярными комплексами (системами).

Ван-дер-ваальсовы молекулы и молекулярные кластеры характеризуются тем, что в них энергии ван-дер-ваальсовых или водородных связей значительно меньше энергий химических связей входящих в состав кластеров молекул-мономеров ($E_b \approx 3-5$ эВ [222]). Разница в энергиях связей настолько велика, что энергии колебательных квантов, обусловленных химическими связями молекул-мономеров, больше энергии диссоциации по слабой связи. Так, например, энергия связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, лежит в диапазоне 0,1–0,5 эВ [223–225], а энергия диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, $E_b \leq 0,1$ эВ [223–225]. В результате такая молекула становится метастабильной при колебательном возбуждении какого-либо мономера.

Если принять, что колебательно-возбуждённое состояние мономера связано с основным состоянием через внутримолекулярный потенциал, то колебательно-возбуждённая ван-дер-ваальсова молекула (кластер) будет диссоциировать. Имеет место ИК-колебательная преддиссоциация молекулы или кластера. Таким образом, поглощение молекулой, входящей в состав кластера, одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волны 3–10 мкм приводит к их диссоциации по слабой связи. Именно это свойство ван-дер-ваальсовых молекул и молекулярных кластеров лежит в основе методов исследования, в частности, их спектров, структуры, стабильности, внутренней динамики, процессов их диссоциации и фрагментации [28, 32, 33, 36, 223–225] (см. разделы 5–7).

4.2. Методы исследования

Эксперименты проводятся с использованием кластерных пучков. Колебательное возбуждение молекул, входящих в состав кластеров, производится ИК-излучением CO_2 -лазера (диапазон длин волн генерации $\lambda \approx 9-11$ мкм), CO -лазера ($\lambda \approx 5-6,5$ мкм) или оптического параметрического генератора (осциллятора) с длиной волны генерации $\lambda \approx 2-5$ мкм. Иногда используется также вторая гармоника излучения CO_2 -лазера ($\lambda \approx 4,5-5,5$ мкм) или излучение диодного лазера.

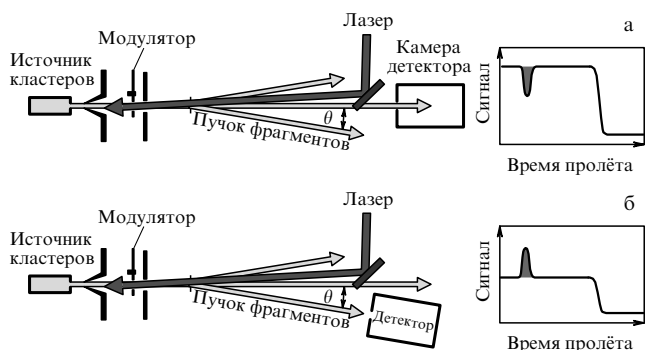


Рис. 4. (а) Схема эксперимента по ИК-лазерной спектроскопии обеднения молекулярного (кластерного) пучка (IRLMBDS). Детектором, установленным на оси пучка ($\theta = 0$), измеряется обеднение пучка (уменьшение сигнала), вызванное фрагментацией кластеров (молекул) лазерным излучением и вылетом фрагментов из пучка. Эта схема лежит в основе метода ИК-фотодиссоциационной спектроскопии кластеров [33]. (б) Схема эксперимента по ИК-лазерной спектроскопии фотофрагментов (IRLPFS). Детектором, который устанавливается вне оси пучка ($2^\circ \leq \theta \leq 4^\circ$), измеряются индуцированные лазером продукты диссоциации, приводящие к увеличению сигнала из детектора [33].

Суть методов исследования диссоциации и фрагментации кластеров состоит в следующем. Колебательное возбуждение молекул, входящих в состав кластеров, ИК-лазерным излучением приводит к диссоциации или фрагментации кластеров. При диссоциации кластеров вследствие процессов отдачи происходит "вылет" фрагментов (мономеров) из пучка (рис. 4). В результате в лабораторной системе координат фрагменты диссоциации распространяются внутри сравнительно большого телесного угла, определяемого их массой и скоростью, а кластеры, которые не распадаются, остаются в кластерном пучке. При детектировании молекулярного/кластерного пучка с помощью масс-спектрометра, болометра или пирозлектрического детектора наблюдается обеднение пучка возбуждаемыми частицами. Поэтому этот метод часто называют методом спектроскопии обеднения (истощения) молекулярного пучка (Molecular Beam Depletion Spectroscopy, MBDS).

То, что ИК-колебательную преддиссоциацию кластеров можно обнаружить по ослаблению сигнала от кластерного пучка, было предсказано Клемперером [226], а экспериментально этот метод впервые был реализован Сколсом с соавторами [227]. Метод применим также для исследования диссоциации молекул в пучке.

Индукцированный ИК-лазером процесс диссоциации и фрагментации кластеров в пучке лежит также в основе двух других методов исследования молекулярных кластеров: метода ИК-лазерной фотодиссоциационной спектроскопии (IR Laser Photo-Dissociation Spectroscopy, IRLPDS) и метода ИК-лазерной спектроскопии фотофрагментов в молекулярном (кластерном) пучке (IR Laser Photo-Fragment Spectroscopy, IRLPFS). В случае использования в качестве детектора пучка болометра или пирозлектрического приёмника измеряется энергия поступающих в приёмник частиц, в то время как сами частицы не идентифицируются. Обеднение пучка, происходящее в результате диссоциации кластеров, измеряется по уменьшению сигнала детектора. При использовании в качестве детектора квадрупольного или времяпролётного масс-спектрометра не только определяется

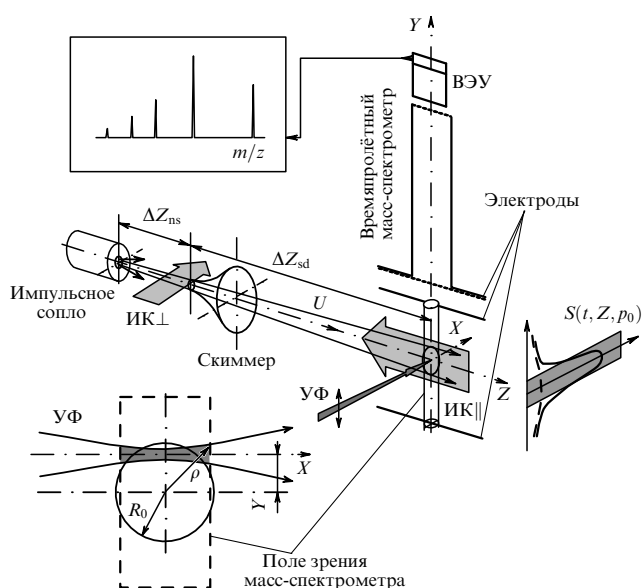


Рис. 5. Схема экспериментальной установки по исследованию лазерной ИК- и УФ-фрагментации однородных и смешанных молекулярных кластеров [167, 172]. ВЭУ — вторично-электронный умножитель.

обеднение пучка конкретными частицами, но и измеряются времяпролётные спектры частиц в пучке, проводятся их идентификация и анализ состава пучка до и после воздействия лазерного излучения. В методе спектроскопии фотофрагментов масс-спектрометр часто настраивается под углом к кластерному пучку, чтобы детектировать в основном только фрагменты (рис. 4б). В этом случае с помощью масс-спектрометра наблюдается увеличение сигнала при диссоциации кластеров в пучке.

Ионизация кластеров и молекул или атомов в масс-спектрометрах производится либо электронным пучком, либо лазерным ультрафиолетовым (УФ) излучением. Чтобы предотвратить сильную фрагментацию кластеров или молекул УФ-излучением, применяется метод резонансно усиленной многофотонной ионизации (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) [228, 229]. При применении времяпролётного масс-спектрометра (Time-of-Flight Mass-Spectrometer, TOFMS) этот метод обеспечивает селективный и очень чувствительный способ детектирования молекулярных и кластерных пучков.

На рисунке 5 показана схема установки, которая использовалась для исследования диссоциации и фрагментации молекул и молекулярных кластеров лазерным ИК- и УФ-излучением в работах [167–169, 171–173], рассматриваемых в разделе 6. Установка позволяет реализовать ИК-возбуждение молекул и кластеров в пучке, используя как продольную (относительно оси пучка), так и поперечную схемы облучения частиц в пучке. Для ионизации молекул и кластеров пучка в масс-спектрометре применяется перестраиваемое по длине волны в области 215–240 нм УФ-излучение второй гармоники лазера на красителе, накачиваемого эксимерным XeCl-лазером (длина волны генерации $\lambda = 308$ нм). С помощью этой установки можно изучать параметры молекулярных и кластерных пучков, измерять скорости частиц в пучке, получать времяпролётные спектры молекул

и кластеров, исследовать их диссоциацию и фрагментацию под воздействием ИК- и УФ-лазерных импульсов [167–169, 171–173] (см. раздел 6).

5. Лазерная ИК-фотодиссоциационная спектроскопия молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов

5.1. Ранние эксперименты. Оценки времени жизни молекулярных комплексов на основе спектров ИК-колебательной преддиссоциации

ИК-колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекулярных кластеров впервые наблюдалась в работе [227] при возбуждении димеров $(\text{N}_2\text{O})_2$ вблизи колебания ν_3 молекулы N_2O излучением перестраиваемого диодного лазера. Фотодиссоциация ван-дер-ваальсовых комплексов C_2H_4 с He , Ar , Kr , C_2H_4 , C_2F_4 и более крупных комплексов исследовалась в работах [230, 231] при возбуждении комплексов непрерывным излучением CO_2 -лазера вблизи колебательной моды ν_7 молекулы C_2H_4 . Было показано, что форма и ширина полос спектров преддиссоциации находятся в согласии с механизмом их однородного уширения, обусловленного диссоциацией комплекса. Для изученных комплексов этилена соответствующие спектрам времена преддиссоциации лежат в области от 0,3 до 1 пс.

В экспериментах с молекулярными кластерами большое внимание уделялось также изучению распределения избытка энергии возбуждения между фрагментами диссоциации [232, 233]. В дальнейшем было выполнено большое число исследований по измерению спектров ИК-поглощения кластеров с помощью перестраиваемых по частоте лазеров ИК-диапазона с использованием метода спектроскопии обеднения молекулярного пучка (MBDS) [32, 36, 223–225]. Полученные спектры использовались, прежде всего, для анализа пространственной структуры кластеров [234–236]. Кроме того, из ИК-фотодиссоциационных спектров извлекалась информация о внутрикластерной динамике, в частности о скоростях распада кластеров. Для этого использовались данные о ширине спектров и их сдвиге относительно спектров свободных молекул [225, 234]. Были изучены сравнительно простые системы на основе димеров и тримеров HF (DF) [237, 238] и соединений этих молекул с благородными газами [239, 240]. Значения времени жизни относительно распада для димеров лежали в диапазоне примерно от 0,5 до 30 нс [240]. Исследовались также более сложные системы — кластеры на основе многоатомных молекул, таких как C_2H_4 , CH_3OH , N_2H_4 [225, 241]. Значения времён жизни таких систем лежат в пределах $\sim 10^{-6} - 10^{-12}$ с.

Следует отметить, что интерпретация результатов с целью определения времени жизни возбуждённых комплексов на основе измеренных спектров не является однозначной. Последнее связано 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. В случае кластеров многоатомных молекул вклад в однородную ширину может давать ряд процессов: внутримолекулярная релаксация (Intramolecular Vibrational Relaxation, IVR-1) в возбуждаемой "хромофорной" молекуле, релаксация

энергии из последней в межмолекулярные колебания кластера — внутримолекулярная релаксация (Intracuster Vibrational Relaxation, IVR-2) и колебательная преддиссоциация (Vibrational Predissociation, VP) кластера. Только в случае простых кластеров с хорошо разрешённой вращательной структурой на основе измеренных ширины линий можно сделать вывод о временах колебательной преддиссоциации кластеров. Измерения как ширины линии (возбуждения флуоресценции) [242], так и времени преддиссоциации [243] были выполнены для димера диметилтетразина $(\text{DMT})_2$ ($[\text{C}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_2]_2$). Для времени внутримолекулярной колебательной релаксации получено значение 66 ± 22 пс на основе измерений ширины линии [242] и 35 ± 10 пс из непосредственных измерений времени релаксации [243]. Полученные результаты находятся в разумном согласии между собой. Однако наиболее надёжным методом определения скорости фрагментации кластеров является прямое измерение кинетики этого процесса по распаду самих кластеров и/или появлению продуктов распада — свободных частиц. Этот подход использовался в экспериментах, рассматриваемых в разделе 7.

5.2. Некоторые результаты исследований ИК-фотодиссоциационных спектров и структуры молекулярных комплексов

С помощью методов ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и спектроскопии фотофрагментов можно получить довольно большую и ценную информацию о строении и структуре молекулярных кластеров и комплексов [28, 32, 33, 225, 234, 244–249], силе связей [250, 251] и каналах релаксации энергии в них [250, 251], стабильных конфигурациях и координационных числах комплексов [251], а также о каналах фрагментации кластеров и комплексов [252] и влиянии окружения на их фрагментацию [253], изучать спектры фотофрагментации [165, 254] и распределение энергии в образовавшихся фрагментах [168, 255]. Так, например, число ИК-активных полос, их относительная интенсивность и частотное положение позволяют определить структуру и природу связей в комплексах, состоящих из катиона металла и карбонильной группы, вида $M(\text{CO})_n^+$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; n = 6-8$) [256].

На основе ИК-фотодиссоциационных спектров можно наблюдать фазовые переходы в больших кластерах [33, 257–261]. Рассмотрим это на нескольких примерах с кластерами воды и метанола и с молекулярными комплексами, состоящими из катиона металла и молекул или молекулярных лигандов.

5.2.1. ИК-фотодиссоциационная спектроскопия кластеров воды и метанола.

Кластеры воды привлекают особый интерес в связи с тем, что вода является основой жизни на Земле. Кластеры воды и метанола представляют интерес, в частности, с точки зрения исследований атмосферных явлений и астрофизики. Вода и метанол — наиболее широко и часто используемые растворители. Исследования структурных и динамических свойств кластеров воды и метанола с помощью методов ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и спектроскопии фотофрагментов посвящены работы [32, 33, 244–246, 257–262]. Результаты исследований динамических и структурных свойств этих комплексов дают ключевую информацию для выяснения свойств воды в жидком и твёрдом

состояниях, а также свойств воды и метанола как растворителей.

В работе [33] приведены результаты исследований с селективными по размеру кластерами воды с числом частиц от $n = 2$ до $n = 10$ и метанола с числом частиц от $n = 2$ до $n = 9$. Результаты получены как со свободными кластерами, так и с кластерами, находящимися внутри или на поверхности кластеров аргона [33, 245] или внедрёнными в наноклапты сверхтекучего гелия [33, 246].

В экспериментах с кластерами определённого размера можно получить более полную и детальную информацию, чем в экспериментах с распределёнными по размеру кластерами. Кроме того, с кластерами одинакового размера проще проводить теоретические расчёты, результаты которых сопоставляются с экспериментальными данными.

Основной целью исследований по ИК-фотодиссоциации кластеров является [33] выяснение следующих вопросов. Как спектры фотодиссоциации и их частотные смещения соотносятся со структурой кластеров? Как внутренняя динамика кластера зависит от возбуждаемой моды? Есть ли различия в фотодиссоциации для свободных кластеров и кластеров, находящихся внутри или на поверхности других кластеров, и каковы причины этого различия? Ответы на перечисленные и другие вопросы получены в ходе исследований, в том числе рассмотренных в данном обзоре.

В работах [32, 33] однородные кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ генерировались при сверхзвуковом расширении 5–20-процентной смеси этих молекул в гелии при суммарном давлении 2 атм через отверстие диаметром 100 мкм конического сопла, поддерживаемого при фиксированной температуре в диапазоне 273–373 К. Для колебательного возбуждения молекул в кластерах использовались либо перестраиваемые по частоте (в области 1020–1090 см^{-1}) CO_2 -лазеры, либо накачиваемые Nd:YAG-лазером оптические параметрические осцилляторы (ОРО) (перестраиваемые в области частот 2800–3800 см^{-1}). Для селекции кластеров по размерам применялся метод отклонения кластеров атомами гелия в пересекающихся пучках (см. раздел 3.2). В экспериментах была реализована коллинеарная схема возбуждения кластеров в пучке (рис. 4а).

В кластерах воды ИК-излучением возбуждались колебания симметричной связи О–Н (ν_1 , частота 3657,05 см^{-1} [263]) и асимметричной связи О–Н (ν_1 , 3755,97 см^{-1} [263]) молекул воды, а в кластерах метанола — колебания связи О–Н (ν , 3681,5 см^{-1}) и связи С–О (ν , 1033,5 см^{-1}) [247] молекул CH_3OH . В кластерах эти полосы поглощения смещены в красную сторону относительно полос поглощения свободных молекул [33]. В исследованиях с кластерами воды получены ИК-фотодиссоциационные спектры кластеров с заданным размером от $n = 2$ до $n = 10$ [264, 265], а также спектры кластеров большего размера [266] (рис. 6а). Экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретических расчётов, определена структура кластеров [267]. Установлено, что димеры воды имеют линейную структуру, кластеры воды размерами $n = 3–5$ являются циклическими, а кластеры с $n = 7–10$ имеют трёхмерную клеточную структуру [33].

В исследованиях с небольшими кластерами воды, образующимися при захвате молекул воды кластерами аргона (со средним размером $n = 50$), установлено [33, 245, 268], что кластеры воды находятся не внутри, а на

поверхности кластеров аргона. Этот вывод был сделан на основании того, что смещение частоты колебания связи О–Н в кластерах воды на поверхности кластеров аргона (относительно частоты колебания связи О–Н в свободных молекулах) меньше, чем в матрице аргона. Показано [33, 246], что кластеры воды внутри наноклапты гелия имеют очень узкие спектры ИК-фотодиссоциации (рис. 6в), что связано с низкой температурой капель ($T = 0,38$ К [50–53, 190]) по сравнению с температурой кластеров в пучке (около 80 К [33]), и небольшие красные смещения полос поглощения (ИК-фотодиссоциации), что является следствием довольно малой энергии связи кластеров воды с окружающими атомами гелия.

Получены ИК-фотодиссоциационные спектры свободных кластеров $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ размерами от $n = 2$ до $n = 9$ при возбуждении колебаний связей О–Н и С–О молекул метанола [269–271]. Измерены смещения полос поглощения кластеров относительно этих полос поглощения в свободных молекулах. Выполнены расчёты фотодиссоциационных спектров и конфигурации кластеров [249]. На основе экспериментальных спектров и теоретических расчётов с использованием модельного потенциала установлено, что конфигурации с минимальной энергией всех изученных кластеров — циклические, за исключением конфигурации димера, имеющего линейно-цепочечную структуру.

Допирование кластеров атомами натрия, характеризующимися низкой энергией ионизации [215] (см. раздел 3.4), позволило перейти к исследованию структуры и свойств кластеров воды большого размера [215, 257–261, 272, 273]. В работе [272] с использованием перестраиваемого по частоте в области 3000–3800 см^{-1} импульсного лазерного излучения измерены спектры колебаний связи ОН в больших кластерах воды методом спектроскопии фотофрагментов. Средний размер кластеров в диапазоне от $n = 20$ до $n = 1960$ измерялся методом пороговой (мягкой) ионизации допированных кластеров [215]. Измерены состав и интенсивность фрагментов в зависимости от размера кластеров при различных энергиях возбуждения и температурах кластеров. Установлено, что при фрагментации кластеров большого размера среди образующихся фрагментов больше всего содержится гексамеров и намного меньше — пентамеров и тетрамеров. Содержание гексамеров в продуктах возрастает с увеличением размера кластеров, проходит через максимум при $n = 70$ и убывает при дальнейшем увеличении размера кластеров до $n = 300$. Такое поведение обусловлено зависимостью от размера кластера необходимого для формирования гексамера числа связанных между собой 3-координированных молекул в кластерах воды. Формирование больших фрагментов контрастирует с распределением фрагментов, наблюдаемым для многих других кластеров, фрагментация которых происходит в результате последовательного испарения из них молекул (см. разделы 6, 7).

Одной из наиболее интересных и важных проблем в исследованиях с кластерами является определение размера, при котором происходит фазовый переход в кластере. Такая информация в случае кластеров воды позволила бы выяснить природу водородных связей, которые ответственны за макроскопические свойства воды. Полагалось, что число молекул, необходимое для того, чтобы сформировать наименьшие кристаллы льда, весьма проблематично установить экспериментально. В

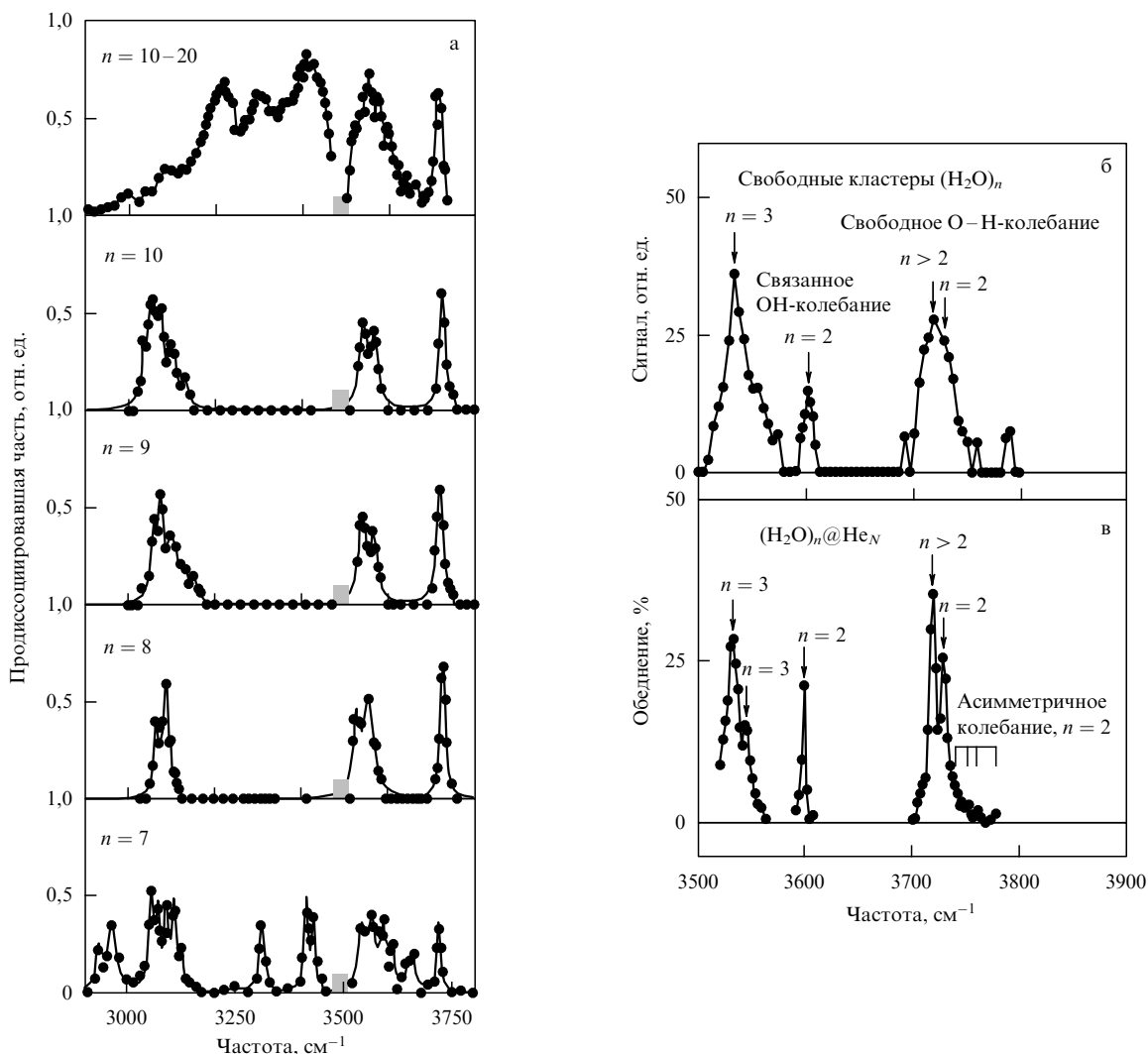


Рис. 6. (В цвете онлайн.) (а) Измеренные спектры "обеднения" селективированных по размеру кластеров воды с числом молекул от $n = 7$ до $n = 10$ при возбуждении в области частот валентного колебания ОН-связи [33, 264, 265]. В верхней части рисунка показан спектр для распределения кластеров в области от $n = 10$ до $n = 20$ [33, 266]. Зелёным цветом на частотной оси указан диапазон, в котором не работал возбуждающий кластеры параметрический осциллятор [33]. Спектры, полученные для свободных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ (б) и небольших полимеров воды, внедрённых в большие кластеры гелия (в) [33, 246].

работе [257] с использованием допированных атомами натрия кластеров воды получены спектры ИК-поглощения селективированных по размерам кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с размерами от $n = 85$ до $n = 475$. Для получения спектров использовался предложенный в работе [215] метод модулированной ИК-излучением фотоионизационной спектроскопии (см. раздел 3.4 и рис. 3). В работе [257] впервые наблюдались характерные спектральные особенности, указывающие на начало кристаллизации, для кластеров с $n = 275 \pm 25$, а для кластеров с $n = 475 \pm 25$ хорошо известная полоса кристаллов льда на частоте 3200 см^{-1} становилась доминирующей в полосе колебаний связи О–Н (рис. 7). Пик поглощения в спектре колебаний связи О–Н в области частоты 3200 см^{-1} чётко проявляется в больших кластерах воды со средними размерами от $n = 10^3$ до $n = 10^5$ [273]. Отметим, что в работе [274] на основе результатов экспериментов по дифракции электронов был оценён размер кластеров воды, при котором может иметь место переход между аморфным и кристаллическим состояниями. По мнению автора [274] такой переход возможен

для кластеров с размерами "где-то между $n = 200$ и $n = 1000$ " [33].

В работе [259] показано, что процесс кристаллизации воды зависит от температуры кластера. Неожиданным оказался тот факт, что при высоких температурах кластеров кристаллизация начинается при $n < 200$, а при низких температурах — при $n > 400$. Структура и стабильность изомеров кластеров воды размерами порядка $n = 20$ на основе ИК-спектров поглощения в области колебаний связи О–Н исследованы в работе [260]. Показано, что, в соответствии с предсказаниями теории, кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ формируют два различных изомера с высокой стабильностью: структуру, похожую на каплю, в которой внутренние молекулы полностью координированы, и угольную структуру в форме пятиугольной призмы, в которой все молекулы воды находятся на поверхности кластера. Структурные переходы в селективированных по размеру кластерах воды с $n = 10–125$ исследовались в работе [261]. По структуре спектров наблюдалось появление полностью координированных молекул воды внутри кластеров. Установлено,

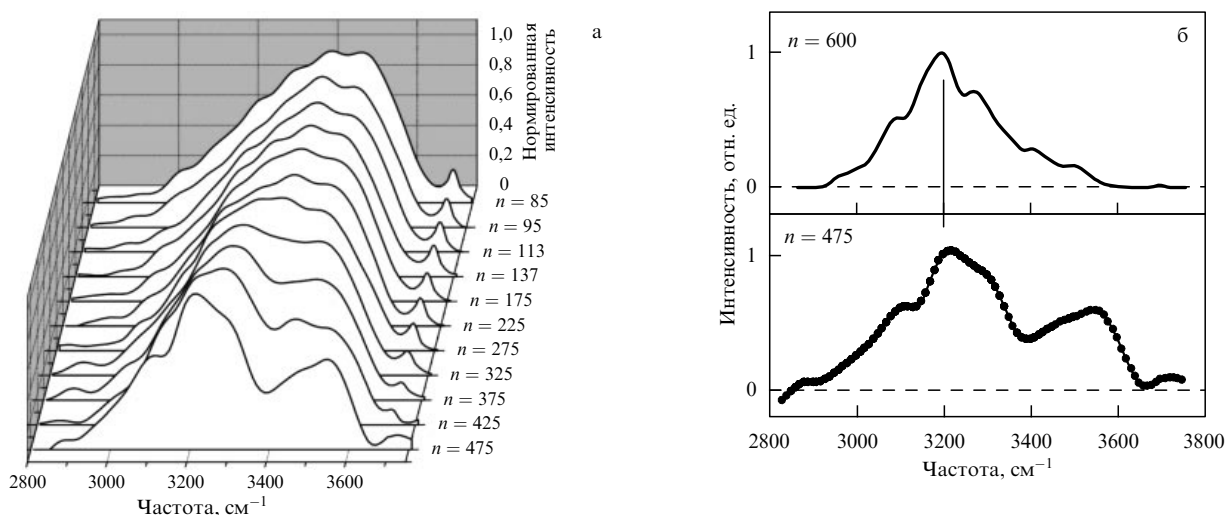


Рис. 7. (а) Эволюция ИК-спектров селективированных по размеру кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с числом частиц от $n = 85$ до $n = 475$. Спектры усреднены по 10 размерам кластеров для $n = 85$ и $n = 95$, по 25 размерам кластеров для $n = 113$ и $n = 137$, по 50 размерам кластеров для $n = 175$ и большего размера кластеров, включая $n = 475$. Кластеры генерировались при сверхзвуковом расширении смеси паров воды (40 %) в гелии при суммарном давлении газа над соплом $3,9 \pm 0,1$ атм. Фотоионизация кластеров производилась на длине волны 390 нм [257]. (б) Сравнение вычисленного ИК-спектра кластеров воды размером $n = 600$ [273] и измеренного ИК-спектра кластеров воды размером $n = 475 \pm 25$ [257].

что структурные переходы активизируются в кластерах размерами от $n = 40$ до $n = 65$ и структурные изменения происходят главным образом среди поверхностных молекул воды, т.е. на поверхности кластеров.

5.2.2. ИК-фотодиссоциационная спектроскопия молекулярных комплексов, содержащих ионы металлов. Методы ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и спектроскопии фотофрагментов в сочетании с теоретическими расчётами спектров методом функционала плотности активно используются для исследования структуры, природы и энергии связей и координационных чисел катионов молекулярных комплексов, в том числе карбониллов металлов (вида $M(\text{CO})_n^+$, где M — атом металла), а также сольватации катионов металлов ($M^+(\text{H}_2\text{O})_n$) [178, 250, 251, 275]. При этом исследуются также каналы фрагментации и релаксации энергии в комплексах при лазерном возбуждении. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что карбонилы металлов широко применяются в химической промышленности в качестве катализаторов [276]. Карбонилы переходных металлов представляют классические примеры металлических связей в неорганической и органической химии [276–280]. Сольватация катионов металлов водой является фундаментальным аспектом химии водных растворов [281].

Процессы с участием указанных комплексов трудно объяснить на молекулярном уровне на основе исследований в макроскопической среде. Поэтому исследования проводятся с использованием кластерных пучков. Поскольку энергии связей молекулярных лигандов с ионом металла (около 1–2 эВ) значительно больше энергии колебательных квантов входящих в состав комплексов молекул, указанные комплексы метятся (tagged) более слабо связанными с ионом металла и молекулами комплекса атомами инертных газов, чаще всего атомами аргона. В результате в комплексах появляется канал распада, характеризующийся низкой энергией колебательной преддиссоциации, позволяющий получать ИК-спектры фотодиссоциации комплексов при колебательном возбуждении содержащихся в них молекул [275, 282].

Генерация комплексов осуществляется в импульсных молекулярных пучках с помощью лазерного метода испарения металлических образцов при использовании сопла "срезанной конфигурации" (см. раздел 2.2 и рис. 1б и 2). Комплексы и маркированные атомами инертного газа их соответствующие аналоги ($M(\text{CO})_n(\text{RG})_m^+$, где RG — атом благородного газа) исследовались методом масс-селективной ИК-фотодиссоциационной спектроскопии [178, 275, 282]. В экспериментах измерялись число ИК-активных полос, их частота и относительные интенсивности. Сопоставление результатов измерений с расчётными данными обеспечивало надёжную идентификацию геометрической и электронной структур комплексов [275, 282].

Во всех металло-карбонильных комплексах основным индикатором природы связи металл–лиганд, включая электронную структуру и геометрическую компоновку частиц в комплексе, является частота колебания связи $\text{C}-\text{O}$ [178, 275, 282–284]. Эта частота (2143 см^{-1} для свободной молекулы CO [285]) попадает в область, где нет других частот колебаний комплексов. Величина смещения указанной частоты колебания в результате связывания молекул CO с металлом является чувствительным индикатором типа возникающего при этом взаимодействия.

Рассмотрим на примере ИК-фотодиссоциации комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ и $\text{Co}(\text{CO})_n^+\text{Ag}_m$ экспериментальные результаты [275], которые позволяют определить координационное число комплекса $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ и число лигандных оболочек в нём. Если в комплексе содержится молекул-лигандов больше координационного числа, то внутренние лиганды связаны с ионом металла значительно сильнее, чем внешние. Энергии связей внешних лигандов CO , связанных с внутренними лигандами, можно оценить на основе сравнения с энергией связи димеров $(\text{CO})_2$, которая, согласно расчётам, составляет $D_0 = 93 \text{ см}^{-1}$ [286]. Энергия связи внешних молекул CO в комплексе, вероятно, должна быть больше этой величины, поскольку лиганды во внутренней оболочке поляризованы в результате взаимодействия с ионом металла,

что должно приводить к увеличению энергии связи с ними внешних лигандов. Однако можно полагать, что их энергия связи меньше энергии ИК-фотонов, необходимых для возбуждения связи С–О (2143 см^{-1}). В соответствии с этим при колебательном возбуждении связи С–О в селективированных по массе больших комплексах, содержащих 7–9 лигандов, происходят эффективная фотодиссоциация и потеря внешних молекул СО [275, 282].

Результаты такого, так называемого разрушающего (break-down), эксперимента показаны на рис. 8а, где серией масс-спектрометрических треков показана фрагментация комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ с $n = 5-9$ [275, 282]. В приведённых данных, полученных в результате компьютерной обработки измеренных масс-спектров, материнские ионы, которые претерпевают фрагментацию, показаны отрицательными пиками, а образовавшиеся фрагменты — положительными. Комплекс с $n = 5$ характеризуется относительно малой эффективностью фрагментации и теряет только один лиганд СО. Все более крупные комплексы теряют один или более лигандов, но в любом случае самым малым фрагментом является $\text{Co}(\text{CO})_5^+$. Эта завершающая точка в процессе фрагментации комплексов, вызванная устранением внешних слабосвязанных молекул СО, показывает, что сильно связанный полностью координированный ион $\text{Co}(\text{CO})_5^+$ является центральным ядром комплексов. Структура 18-электронного комплекса $\text{Co}(\text{CO})_5^+$ аналогична структуре изоэлектронного нейтрального комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [275, 282].

Отсутствие фрагментации (стабильность) комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ с $n < 5$ связано с большой энергией связи внутренних лигандов с ионом металла (1,80, 1,58, 0,85 и 0,78 эВ для отрыва последнего лиганда СО от комплексов с $n = 1-4$ соответственно [287]). Энергия диссоциации комплекса с $n = 5$, по оценкам, составляет 0,78 эВ. Незначительная диссоциация этого комплекса (рис. 8а) происходит, вероятно, вследствие многофотонного поглощения.

Зависимости фрагментации рассмотренных выше комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ от частоты (спектры ИК-фотофрагментации) показаны на рис. 8б. В соответствии с малой эффективностью фрагментации спектр в случае комплекса с $n = 5$ содержит лишь небольшой пик. Все более крупные кластеры имеют намного больший выход фрагментации, и при этом формируются интенсивные спектры. Каждый из спектров для $n = 6-9$ обладает двумя интенсивными полосами, центры которых находятся вблизи частоты колебания связи С–О в свободной молекуле. Намного более слабая полоса появляется на частоте 2168 см^{-1} в случае комплекса с $n = 6$, и она присутствует в спектре (с небольшим смещением положения) также при фрагментации более крупных комплексов. Две интенсивные полосы являются ИК-активными полосами поглощения центрального иона $\text{Co}(\text{CO})_5^+$ [282], полоса в области частот $2165-2168 \text{ см}^{-1}$ представляет собой полосу поглощения внешних молекул СО.

Как отмечено выше, комплексы $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ с $n < 5$ не содержат слабосвязанных лигандов, поэтому при колебательном возбуждении связи С–О они эффективно не фрагментируют. Указанные комплексы с целью исследования их спектров фотодиссоциации метились атомами аргона [275, 282]. В результате были получены соответствующие ионы $\text{Co}(\text{CO})_n\text{Ar}_m^+$ и измерены их ИК-фото-

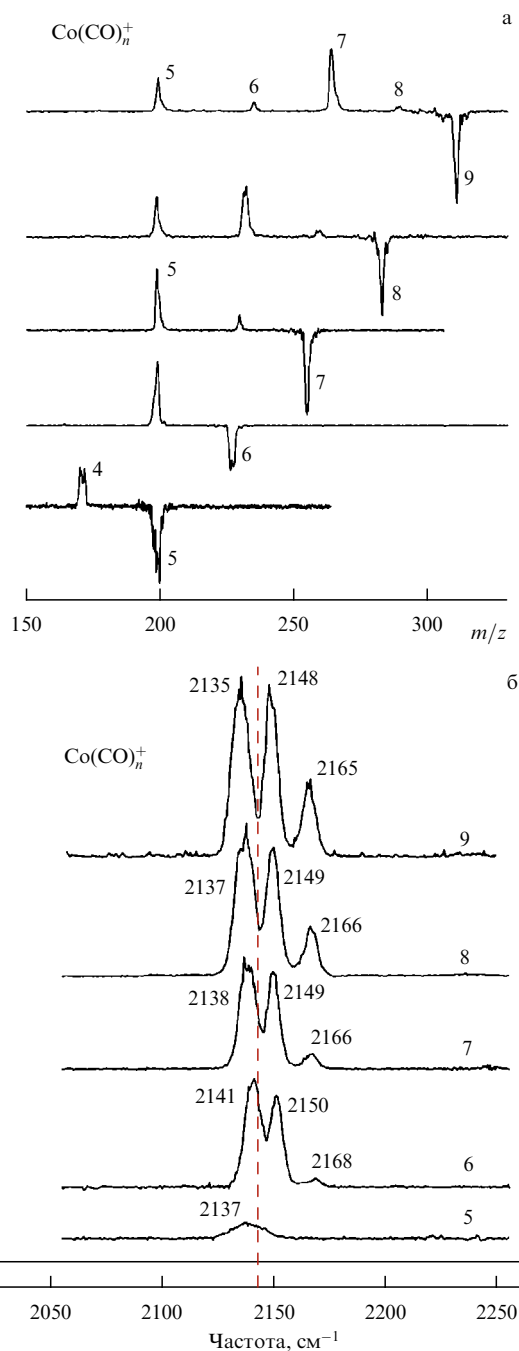


Рис. 8. (а) Масс-спектры фотофрагментации комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$, показывающие каналы фрагментации в результате ИК-возбуждения комплексов вблизи валентного колебания С–О. Отрицательные пики показывают уменьшение селективированных по массе материнских ионов в результате их фотофрагментации, а положительные пики указывают на наличие фрагментов меньшей массы, которые при этом образуются. В каждом случае материнский ион теряет молекулу СО [275]. (б) ИК-фотодиссоциационные спектры больших комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$, детектируемых за счёт отрыва молекул СО. Две основные полосы относятся к ионному ядру $\text{Co}(\text{CO})_5^+$, а полосы в области частот $2165-2168 \text{ см}^{-1}$ — к внешним молекулам СО, которые не связаны с металлом [275].

диссоциационные спектры при отрыве от комплексов слабосвязанных атомов аргона (рис. 9). Измеренные спектры показывают, что в комплексе с $n = 1$ атом аргона связан довольно сильно и комплекс с одним

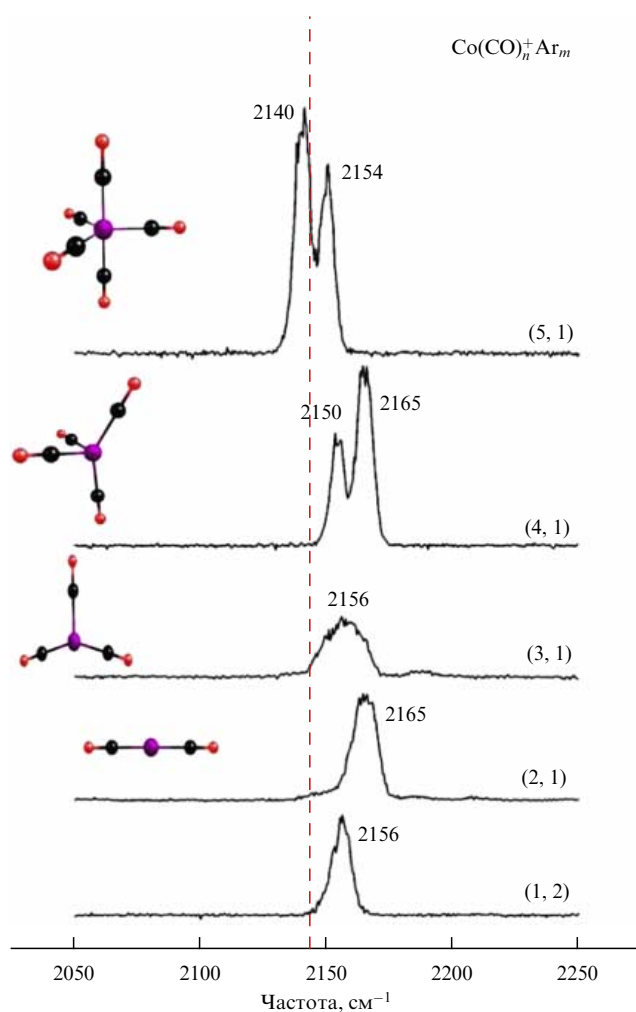


Рис. 9. (В цвете онлайн.) ИК-фотодиссоциационные спектры небольших комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+\text{Ar}_m$, детектируемых за счёт отрыва атома аргона. В скобках указаны соответственно числа молекул и атомов в кластере. Штриховой красной прямой показана частота колебания свободных молекул CO в газовой фазе. На вставках приведены структуры соответствующих комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$, определённые на основе теории функционала плотности [275].

атомом аргона, $\text{Co}(\text{CO})_1^+\text{Ar}_1$, не фрагментирует. Поэтому этот комплекс был маркирован двумя атомами аргона, и в эксперименте детектировался отрыв одного из них. Однократно меченые атомом аргона комплексы $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ с $n > 1$ фрагментируют вследствие отрыва атома аргона.

Линейные комплексы с $n = 1-2$ имеют по одному ИК-активному колебанию связи C–O, частоты которых незначительно смещены в высокочастотную область относительно частоты колебания в свободной молекуле. Комплекс с $n = 3$ имеет структуру симметрии C_{2v} с двумя перекрывающимися ИК-активными полосами. Все измеренные спектры для небольших комплексов $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ находятся в хорошем согласии со спектрами структур с наименьшей энергией, предсказанными на основе теоретических расчётов [275, 282]. В спектре комплекса $\text{Co}(\text{CO})_5^+\text{Ar}$ (в верхней части рис. 9) присутствуют те же две полосы, которые имеются в спектрах комплексов с $n \geq 6$, однако из-за того, что $\text{Co}(\text{CO})_5^+\text{Ar}$ не содержит лиганда во внешней оболочке, полоса в окрестности частоты 2168 см^{-1} в его спектре отсутствует.

В заключение этого раздела отметим, что рассмотренные результаты исследований показывают, насколько богатую и важную информацию можно получить при изучении молекулярных кластеров и комплексов, используя методы ИК-фотодиссоциационной спектроскопии и спектроскопии фотофрагментов.

5.3. Применение метода ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул для разделения изотопов

Уже в самых ранних работах по исследованию ИК-фотодиссоциационных спектров ван-дер-ваальсовых комплексов отмечалась возможность изотопно-селективной диссоциации кластеров под воздействием ИК-излучения [230, 231, 288–290]. Лауреат Нобелевской премии Юань Ли запатентовал метод изотопно-селективной ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых комплексов как новый способ разделения изотопов [288]. Позднее этот метод изучался с целью реализации изотопно-селективной диссоциации кластеров в целом ряде работ [231, 288–296]. Впоследствии было выполнено большое число исследований по спектроскопии и динамике слабосвязанных молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов [297–303] (см. также обзоры [32, 223–225, 304] и приведённые в них ссылки).

В исследованиях по спектроскопии небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов [223–225, 290, 297–299] было показано, что в ряде случаев спектры поглощения димеров и небольших кластеров (однородных или смешанных) могут быть значительно уже спектров поглощения некластеризованных (свободных) молекул и представлять собой довольно узкие полосы, локализованные вблизи колебательных частот молекул-мономеров, входящих в состав кластеров [231, 297, 299]. Это даёт возможность селективно возбуждать и диссоциировать кластеры (чаще всего — димеры), содержащие выбранные изотопомеры, и тем самым проводить разделение изотопов. В этом методе при диссоциации кластеров за счёт процессов отдачи происходит "вылет" фрагментов (мономеров) из пучка.

Таким образом, в лабораторной системе координат целевые молекулы (продукты диссоциации) распространяются внутри сравнительно большого телесного угла, определяемого массой и скоростью молекул, а нецелевые молекулы остаются в приосевой области кластерного пучка. При детектировании молекулярного/кластерного пучка с помощью масс-спектрометра или пирозлектрического детектора наблюдается обеднение пучка возбуждаемыми (целевыми) молекулами.

ИК-колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул с точки зрения её применимости для разделения изотопов исследовалась в работах [291–294] на примере комплексов $(\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$ (где $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq m \leq 9$). Указанные комплексы формировались в свободной струе при расширении смеси молекул SF_6 с аргоном (при парциальном давлении SF_6 0,5%) через сопло диаметром 0,1 мм. Продемонстрирована изотопическая селективность процесса диссоциации комплексов. При облучении естественной смеси изотопомеров SF_6 , разбавленной в аргоне, непрерывным CO_2 -лазером мощностью 20 Вт получены [291, 294] коэффициенты обогащения по $^{32}\text{SF}_6$ ($i = 32, 34$) более чем $K_{\text{енр}} \approx 1,2$ [291]. Величина $K_{\text{енр}} \approx 1,2$ означает, что концентрация молекул $^{34}\text{SF}_6$ в смеси молекул после облучения лазером (в

продуктах) примерно в 1,2 раза превышала концентрацию этих молекул в природной смеси изотопомеров [304]. Изучены зависимости коэффициентов обогащения от частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что, изменяя длину волны излучения, можно осуществить как обогащение, так и обеднение пучка выбранным изотопомером.

Для эффективного разделения изотопов методом ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров в свободной струе необходимо обеспечить такие условия, при которых доля кластеров в пучке была бы сравнительно велика. В принципе этого можно достичь, используя высокие давления p_0 и низкие температуры T_0 газа над соплом. Однако чем больше доля кластеров в пучке, тем шире распределение кластеров по размерам (в данном случае кластеров $(\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$). Все эти кластеры имеют разные спектры ИК-поглощения [223, 291, 297, 298], что приводит к очень сложной зависимости изотопного обогащения от длины волны лазерного излучения, поскольку на каждой выбранной длине волны могут диссоциировать кластеры $(\text{SF}_6)_n\text{Ar}_m$ разного размера, внося свой вклад в обогащение (или обеднение) пучка определённым изотопомером. В работе [296] (см. также обзор [304]) рассмотрена возможность применения метода ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров для разделения изотопов урана.

Следует отметить, что, в отличие от метода изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул [305, 306], который характеризуется сравнительно высокой энергоёмкостью из-за большой энергии диссоциации молекул ($E_D \geq 3-5$ эВ) и требует высокой плотности энергии лазерного излучения для диссоциации молекул ($\Phi_{IR} \geq 4-5$ Дж см⁻²), данный метод не требует высоких плотностей энергии для диссоциации кластеров. Метод можно реализовать с лазерами, работающими в непрерывном режиме генерации, и его можно использовать также в сочетании с методом селективного управления кластеризацией молекул в газодинамически охлаждённых струях и потоках [291, 294, 304]. Данный метод рассматривается в качестве одного из подходов к разработке низкоэнергетических методов (энергия активации процесса $E_a \leq 0,5-1$ эВ) молекулярного лазерного разделения изотопов [296, 304].

6. Фрагментация молекулярных кластеров интенсивным ИК-излучением

Фрагментация молекулярных кластеров интенсивными ИК-лазерными импульсами исследовалась в работах [167–172]. В отличие от экспериментов, рассмотренных в разделе 5, эксперименты в указанных работах проводились не с кластерами одного и того же размера, а с кластерами, распределёнными по размерам. Средний размер кластеров в пучках, в зависимости от конкретной работы, варьировался примерно от нескольких десятков до нескольких сотен молекул (атомов). Основными целями этих работ являлись: изучение спектральных и фотофизических свойств кластеров [167, 168], механизмов и динамики фрагментации кластеров, возможности их колебательного перевозбуждения [168, 170]; выяснение роли каналов ввода и релаксации энергии в процессах фрагментации [169, 171, 172] и влияния окружения на фрагментацию кластеров [171, 172]; разработка теорети-

ческих моделей для описания экспериментальных результатов [167, 168, 170]. Важными целями этих работ являлись также определение времени жизни возбуждённых кластеров относительно распада, выяснение возможности наблюдения нестатистического характера их диссоциации и осуществления распада кластеров взрывного типа с помощью коротких лазерных импульсов [170].

Исследования в указанных работах проводились с использованием импульсных молекулярных/кластерных пучков. Охлаждённые кластеры генерировались при сверхзвуковом расширении смеси исследуемых молекул с газом-носителем (Ar, Xe) на выходе из сопла (см. раздел 2.1). Резонансное колебательное возбуждение молекул в кластерах осуществлялось интенсивными импульсами излучения CO₂-лазера [167–169, 171, 172] или его второй гармоники [169] либо импульсами оптического параметрического генератора [170]. Детектирование кластеров или продуктов их фрагментации проводилось методом резонансно усиленной многофотонной ионизации (REMPI) частиц УФ-лазерным излучением с помощью фотоионизационного времяпролётного масс-спектрометра (см. рис. 5). В большинстве указанных работ [167–169, 171, 172] исследовалась фрагментация кластеров йодосодержащих молекул. Последнее связано с тем, что при УФ-многофотонном возбуждении этих кластеров образуются ионы молекулярного йода [167, 168], что позволяет легко детектировать концентрацию кластеров в пучках.

6.1. Характер и эффективность ИК-фрагментации однородных кластеров

Характер и эффективность ИК-фрагментации однородных молекулярных кластеров рассмотрим на примере фрагментации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ и $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ (см. раздел 6.2). В работах [167, 168] исследовалась лазерная УФ-ионизация и ИК-фотодиссоциация кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$. Для формирования кластеров использовалась смесь газов $\text{CF}_3\text{I}:\text{Ar}$ в соотношении 1:15. Средний размер кластеров в пучке зависел от давления газа над соплом и при давлениях от 3 до 4,6 атм составлял примерно от $n = 50$ до $n = 120$ [167].

Установлено, что УФ-многофотонная ионизация этих кластеров излучением эксимерного XeCl-лазера ($\lambda = 308$ нм) с интенсивностью $I_{UV} \geq 1,2 \times 10^8$ Вт см⁻² приводит к фрагментации кластеров с образованием ионов I_2^+ и I^+ , причём молекулярный ион I_2^+ является прекурсором для иона I^+ . Результаты исследований позволили авторам [167, 168] сделать вывод, что ион I_2^+ является первичным продуктом фотохимических реакций, протекающих внутри кластера при его многофотонной ионизации, а атомарный ион I^+ возникает в результате УФ-фотодиссоциации молекулярного иона I_2^+ . Формирование молекулярного ионного пика I_2^+ при УФ-многофотонной ионизации кластеров йодосодержащих молекул даёт возможность изучать их фрагментацию, используя в качестве маркера именно этот ионный пик [167–169, 171, 172].

Изучены эффективность и характер ИК-диссоциации кластеров в зависимости от плотности энергии и частоты излучения CO₂-лазера (с длительностью импульса около 10^{-7} с), возбуждающего колебание ν_1 (1075 см⁻¹ [307]) составляющих кластеры молекул CF_3I , а также спектр ИК-поглощения (ИК-фотодиссоциации) кластеров. Уста-

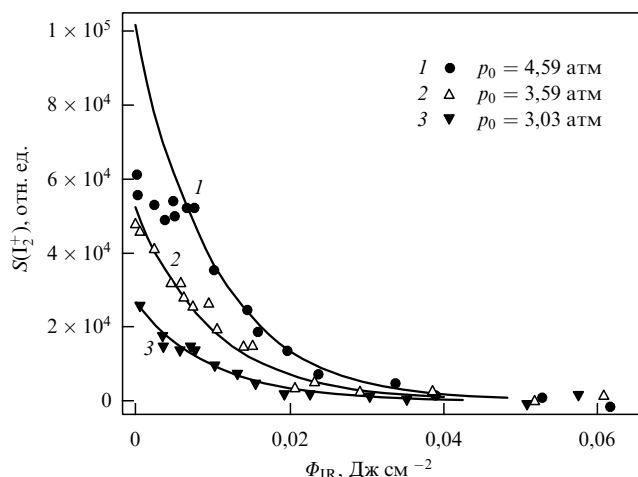


Рис. 10. ИК-фотофрагментация кластеров $(CF_3I)_n$. Зависимости ионного сигнала $S(I_2^+)$ от плотности энергии возбуждающего излучения CO_2 -лазера при различных давлениях газа CF_3I над соплом (следовательно, для разных размеров кластеров). Различными символами показаны экспериментальные данные. Кривые представляют результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией (6.1) [167].

новлено, что кластеры $(CF_3I)_n$ эффективно диссоциируют при плотностях энергии ИК-излучения Φ_{IR} , значительно меньших пороговых плотностей энергии, которые необходимы для многофотонной ИК-диссоциации самих молекул CF_3I (около $0,3-0,4 \text{ Дж см}^{-2}$ [305, 308, 309]). Так, при $\Phi_{IR} = 40 \text{ мДж см}^{-2}$ практически все кластеры, в том числе самого большого размера, подвергаются фрагментации (рис. 10, кривая 1). Экспериментальные зависимости ионного сигнала $S(I_2^+)$ от Φ_{IR} хорошо описываются экспоненциальной функцией вида

$$S(I_2^+) = S_0 \exp(-k_0 \Phi_{IR}). \quad (6.1)$$

Соответствующие подгоночные кривые, рассчитанные на основе соотношения (6.1), показаны вместе с экспериментальными данными на рис. 10. Константа скорости диссоциации кластеров для всех трёх зависимостей составляет $k_0 = 104 \pm 10 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$. Однако для кластеров самого большого размера (кривая 1 на рис. 10) начальный участок экспериментальной зависимости отклоняется от экспоненциального закона. Это связано с обнаруженным в работе [169] эффектом запаздывания диссоциации (dissociation lag) при фрагментации кластеров ИК-излучением (см. раздел 6.2). При $n \leq 80$ соотношение (6.1) справедливо во всей области изменения Φ_{IR} . Спектр фотодиссоциации кластеров значительно шире спектра ИК-поглощения молекул CF_3I в охлаждённом молекулярном пучке [167], а также спектра фотодиссоциации димеров $(CF_3I)_2$. Экспоненциальный характер зависимости $S(I_2^+; \Phi_{IR})$ (6.1) указывает на то, что фрагментация кластеров представляет собой процесс уменьшения размера кластера в результате постепенного испарения составляющих его молекул [167]. Такой характер ИК-фотодиссоциации кластеров наблюдался также в эксперименте [235] с селективными по размеру молекулярными кластерами.

В работе [168] с использованием техники детектирования свободных молекул CF_3I по ионному осколку CF_3^+ и времяпролётной методики (см. рис. 5) были измерены

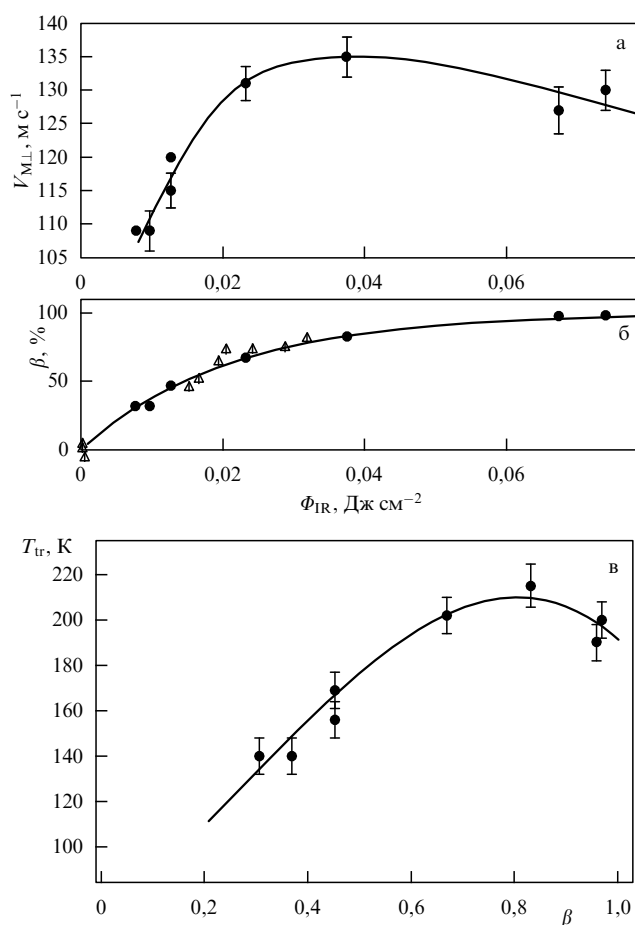


Рис. 11. Зависимости скорости разлёта $V_{M\perp}$ свободных молекул CF_3I (а) от возбуждённых кластеров $(CF_3I)_n$ и выхода диссоциации кластеров β (б) от плотности энергии возбуждающего ИК-импульса. Величина β определялась из экспериментальной зависимости вероятности фрагментации кластеров $(CF_3I)_n$ от плотности энергии возбуждения, аналогичной зависимостям, показанным на рис. 10. (в) Температура T_{tr} разлетающихся молекул CF_3I для различных значений β . Кластеры генерировались при расширении смеси газов CF_3I/Ar в соотношении 1/5 и суммарном давлении над соплом 1,15 атм. Средний размер кластеров в пучке $n \approx 110$ [168].

скорости формирующихся при диссоциации кластеров $(CF_3I)_n$ (со средним размером $n \approx 110$) продуктов — молекул CF_3I — при различной степени фрагментации кластеров (рис. 11а, б) и их поступательная температура T_{tr} (рис. 11в) (достигающая значения $T_{tr} \approx 215 \text{ К}$), что позволило авторам оценить также температуру самих распадающихся кластеров $(CF_3I)_n$.

Поступательная температура T_{tr} вылетающей из кластера частицы считается равной температуре T^* переходного состояния распадающегося кластера. Последняя несколько меньше температуры T_{cl} материнского кластера до распада, поскольку часть его энергии идёт на отрыв мономера. По оценке авторов [168] температура распадающихся кластеров превышала поступательную температуру испаряющихся из них мономеров на 10–30 %.

Результаты работ [167, 168] и их анализ в рамках модели "испарительного ансамбля" (evaporative ensemble) [23, 310] (см. также раздел 7.3) показывают, что при реализованных в эксперименте условиях возбуждения (скорость возбуждения, длительность ИК-импульса)

распад кластеров $(CF_3I)_n$ можно рассматривать как стационарный или близкий к стационарному процесс последовательного испарения молекул CF_3I по мере поглощения кластером энергии, превышающей энергию испарения кластера. При этом значительного перевозбуждения кластеров не происходит. Оценённое время жизни кластеров относительно распада составляет менее 10^{-8} с.

6.2. Роль каналов ввода энергии в процессе фрагментации кластеров

Роль каналов ввода энергии в процессе фрагментации кластеров при их возбуждении интенсивными ИК-лазерными импульсами исследовалась в работе [169], где была изучена диссоциация кластеров $(IF_2CCOF)_n$ при резонансном возбуждении содержащихся в них молекул IF_2CCOF импульсами длительностью около 10^{-7} с. Схема эксперимента описана в разделе 4.2 (см. рис. 5). Кластеры $(IF_2CCOF)_n$ генерировались при сверхзвуковом расширении смеси молекул IF_2CCOF с аргоном (отношение давлений 1:5) из импульсного сопла. Суммарное давление газа над соплом составляло от 0,8 до 1,3 атм. Использовались два разных канала возбуждения кластеров: через колебания связи C–F (9,3 мкм) и через колебания двойной связи C=O (5,3 мкм) хромофорных молекул IF_2CCOF . Колебания связи C–F молекул возбуждались излучением CO_2 -лазера, а колебания связи C=O — второй гармоникой излучения этого лазера, получаемой с помощью нелинейного кристалла $AgGaSe_2$. Многофотонная УФ-ионизация кластеров производилась излучением второй гармоники лазера на красителе ($\lambda_{UV} = 232$ нм), накачиваемого эксимерным XeCl-лазером.

ИК-фотодиссоциация кластеров исследовалась посредством измерений величины ионного сигнала I_2^+ , который пропорционален концентрации кластеров в пучке. ИК-облучение молекул производилось непосредственно в зоне ионизатора масс-спектрометра. Лазерный пучок направлялся навстречу кластерному под небольшим углом (см. рис. 5). Зависимость сигнала I_2^+ от плотности энергии ИК-излучения Φ_{IR} , $S(I_2^+; \Phi_{IR})$, имеет две характерные черты (рис. 12): 1) наблюдается некоторая задержка (lag) диссоциации, т.е. имеется область начальных плотностей энергии $0 \leq \Phi_{IR} \leq \Delta\Phi_{th}$ ($\Delta\Phi_{th}$ для кривой 1 равно $\Phi_{01} = 0,02$ Дж см $^{-2}$), в которой не наблюдается диссоциации кластеров; 2) при $\Phi_{IR} \geq \Delta\Phi_{th}$ происходит диссоциация кластеров, хорошо описываемая экспоненциальной зависимостью вида

$$S(I_2^+; \Phi_{IR}) \sim \exp[-k(\Phi_{IR} - \Delta\Phi_{th})]. \quad (6.2)$$

Величина коэффициента k в соотношении (6.2), который служит мерой эффективности диссоциации кластеров, для приведённой на рис. 12 зависимости 1 составляет $k_1 = 14,9$ см 2 Дж $^{-1}$. Наличие "задержки" (пороговой плотности энергии) в зависимостях $S(I_2^+; \Phi_{IR})$ связано с тем, что для фрагментации кластеру необходимо вначале поглотить энергию, сопоставимую с энергией парообразования. В результате поглощения этой энергии кластер достигает порога диссоциации, после чего начинается испарение молекул из кластера. Величина пороговой плотности энергии $\Delta\Phi_{th}$ зависит от размера, состава и начальной температуры кластера. Вероятно, именно эффект "задержки" в зависимости $S(I_2^+; \Phi_{IR})$ наблю-

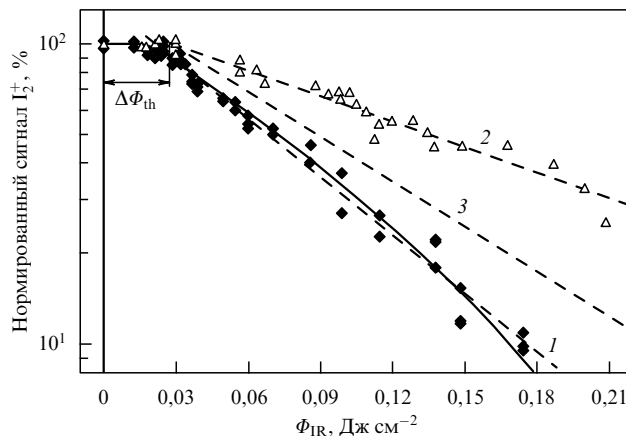


Рис. 12. ИК-фрагментация кластеров $(IF_2CCOF)_n$ излучением на длинах волн 9 мкм (зависимость 1) и 5 мкм (зависимость 2), $\lambda_{UV} = 232$ нм. Треугольниками и ромбами показаны экспериментальные зависимости вероятности фрагментации кластеров от плотности энергии возбуждающего ИК-излучения; штриховыми кривыми представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальной функцией (6.2) (см. текст). Кластеры генерировались при расширении смеси газов IF_2CCOF/Ar в соотношении 1/5 и суммарном давлении над соплом 1,3 атм [169].

дался ранее в работе [167] с кластерами $(CF_3I)_n$ (см. зависимость 1 на рис. 10).

Сопоставим результаты, полученные при возбуждении разных колебаний кластеров $(IF_2CCOF)_n$. Зависимость 1 на рис. 12 получена при возбуждении кластеров через колебание связи C–F излучением CO_2 -лазера (на частоте $1084,6$ см $^{-1}$), а зависимость 2 — через колебание связи C=O излучением второй гармоники лазера (на частоте $1877,38$ см $^{-1}$). В случае зависимости 2 пороговая плотность энергии $\Phi_{02} = 0,027$ Дж см $^{-2}$, а параметр $k = k_{eff} = 7$ см 2 Дж $^{-1}$. Однако это различие связано с разными условиями облучения кластеров [169]. В случае зависимости 1 поперечные размеры лазерного пучка ($d_{1IR} = 6$ мм) значительно превышали таковые кластерного пучка ($d_{cl} = 2,44$ мм), поэтому плотность энергии ИК-излучения являлась однородной в области возбуждения кластеров. В случае зависимости 2 поперечные размеры лазерного пучка ($d_{2IR} = 1,24$ мм) были меньше поперечных размеров кластерного пучка, и поэтому использовалось усреднённое по площади пятна значение плотности энергии, после чего авторами был выполнен перерасчёт зависимости 2 для однородной плотности энергии. Полученная таким образом зависимость показана кривой 3 на рис. 12. Для кривой 3 $\Phi_{02} = 0,027$ Дж см $^{-2}$, а параметр $k_{02} = 11,5$ см 2 Дж $^{-1}$. Эти параметры сопоставимы с таковыми для кривой 1.

Полученные результаты интерпретировались в рамках разработанной авторами феноменологической модели, основанной на работах Гспанна [310, 311] и Клотса [312, 313] (см. также обзоры [56, 314]) и концепции "испарительного ансамбля", в которых диссоциация кластеров рассматривается как квазистационарный процесс последовательного испарения молекул в результате нагрева кластеров резонансным ИК-излучением. Как следует из работ [310–313], выражение для константы скорости испарения имеет вид

$$k_{ev} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_{cl}}\right), \quad (6.3)$$

где A — константа, ΔE — энергия, необходимая для испарения одной частицы, T_{cl} — температура кластера, которую можно определить из соотношения $k_B T_{cl} \approx \Delta E_{ev}/G$, где G — безразмерный параметр Гспанна, практически не зависящий от материала, величиной $G = 23,5 \pm 1,5$ [313]. В случае кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$ $\Delta E = 0,36$ эВ, а оценённая величина температуры испарения кластера $T_{cl} \approx 190$ К. Первоначальная температура кластеров в пучке со средним размером $n = 50$ составляла, по оценке авторов, $T_0 \approx 40$ К [169].

Хорошее согласие результатов модели с экспериментальными данными позволило авторам сделать вывод о том, что все релаксационные процессы в кластере, включая мономолекулярный распад, происходят за времена, меньшие 10^{-7} с. ИК-диссоциация кластеров является стационарным (или квазистационарным) процессом последовательного испарения молекул из кластера. Нестационарные процессы в кластерной динамике, в том числе и позволяющие выяснить роль каналов ввода энергии в процессах релаксации и фрагментации кластеров, можно наблюдать лишь при возбуждении кластеров пикосекундными или фемтосекундными лазерными импульсами. Такие процессы детально рассматриваются в разделе 7.

6.3. Влияние окружения и каналов релаксации энергии на фрагментацию кластеров

Проблема влияния окружения и каналов релаксации энергии на фрагментацию кластеров исследовалась в работах [171, 172], где, в частности, была изучена фрагментация свободных однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в молекулярном пучке (среднее число молекул в кластере $n \leq 45$), а также кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящихся внутри или на поверхности больших кластеров Xe_m (среднее число атомов в кластере $m \geq 100$), под действием лазерного ИК-излучения. Показано, что кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ этих трёх типов имеют разную устойчивость по отношению к фрагментации и совершенно разные зависимости вероятности фрагментации от энергии излучения. Ниже кратко рассматриваются методы исследования и основные результаты указанных работ.

6.3.1. Некоторые детали эксперимента и методов. В экспериментах использовалась установка с импульсным молекулярным/кластерным пучком и времяпролётным масс-спектрометром (см. рис. 5). Установка включала в себя также импульсный CO_2 -лазер, УФ-лазер на красителе и непрерывный CO_2 -лазер. Детектирование кластерных пучков проводилось методом УФ-многофотонной ионизации кластеров [171, 172]. Совместное использование УФ-многофотонной ионизации и масс-спектрометрического детектирования обеспечивало возможность диагностики кластеров и исследования их фрагментации [167–169, 171, 172]. Для получения кластеров были реализованы три следующих способа.

1. Однородные кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ генерировались при использовании над соплом либо беспримесного газа CF_3I , либо смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$ или $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ в соотношении 1/15. В этом случае вероятность формирования смешанных кластеров мала и в основном генерируются однородные (чистые) кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$. Газы-носители (Ar , Xe) использовались для того, чтобы достичь более глубокого охлаждения газа при расширении и более эффективной генерации кластеров и тем самым форми-

рования кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ большего размера. Размером кластеров можно было управлять, изменяя давление газа над соплом. В случае применения смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$ в соотношении 1/15 при суммарном давлении $p_0 \leq 1$ атм генерировались кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ со средним размером $n \leq 45$ [167, 168]. При возбуждении однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ лазерным УФ-излучением в масс-спектре наблюдались преимущественно ионные пики I^+ и I_2^+ . Как показано в работах [167, 168], наличие в масс-спектре ионного пика I_2^+ однозначно указывает на присутствие в пучке кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$.

2. Кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящиеся внутри кластеров Xe_m , генерировались при использовании над соплом смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ в соотношении 1/100, т.е. сравнительно сильно разбавленной смеси. В этом случае вероятность формирования смешанных кластеров велика и в основном генерируются кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$. Размером кластеров также можно было управлять, изменяя суммарное давление газа над соплом. При фрагментации полученных кластеров под воздействием УФ-излучения в масс-спектре кроме ионных пиков I^+ и I_2^+ были обнаружены довольно интенсивные ионные пики XeI^+ . Отношение интенсивностей ионных пиков I_2^+ и XeI^+ ($\text{I}_2^+/\text{XeI}^+$) составляло примерно 1/1.

Следует отметить, что поскольку температура конденсации молекул CF_3I (около 100 К) значительно выше температуры конденсации атомов Xe (около 80 К) [315], при газодинамическом охлаждении смеси $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ сначала кластеризуются молекулы CF_3I , а затем на образовавшихся кластерах конденсируются атомы Xe . Поэтому можно полагать, что в данном случае кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ находятся внутри кластеров Xe_m . Последнее подтверждается и тем фактом, что энергия связи молекул CF_3I в кластерах $(\text{CF}_3\text{I})_n$ (около 0,36 эВ [169]) значительно больше энергии связи атомов Xe в кластерах Xe_m (около 0,16 эВ [316]), а частицы с большей энергией связи, как правило, локализуются в центре кластера с меньшей энергией связи частиц [53, 317, 318].

3. Кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящиеся на поверхности кластеров Xe_m , генерировались при прохождении кластерного пучка ксенона через облако газа CF_3I , предварительно напущенного в камеру анализатора (в область за скиммером). Облако молекул CF_3I формировалось посредством впрыскивания газа в камеру с помощью второго импульсного сопла. При соответствующем выборе условий газ спустя примерно 15 мс после его запуска полностью термализовался и в камере устанавливалось квазистационарное давление молекул CF_3I , после чего в камеру вводился кластерный пучок. Давление CF_3I в облаке в зависимости от условий эксперимента могло изменяться от $1,5 \times 10^{-4}$ до 6×10^{-3} торр. Время существования облака составляло несколько десятков миллисекунд. При прохождении через облако кластеры Xe_m захватывали молекулы CF_3I и в результате формировались смешанные кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$. Поскольку большие кластеры благородных газов имеют твёрдую структуру [23, 319], можно полагать, что захваченные кластерами Xe_m молекулы CF_3I оставались на поверхности кластеров. В дальнейшем вследствие процессов диффузии молекул CF_3I и поверхностных атомов ксенона на поверхности кластеров Xe_m формировались кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$. При фрагментации полученных кластеров под воздействием УФ-излучения в масс-спектре были обнаружены кроме ионных пиков I^+ и I_2^+ интен-

сивные ионные пики XeI^+ . Отношение интенсивностей ионных пиков I_2^+ и XeI^+ ($\text{I}_2^+/\text{XeI}^+$) составляло примерно 1/2.

В случае генерации кластеров Xe_m вероятность образования кластеров и их средний размер оценивались на основе параметра Хагены (см. соотношение (2.1)). В условиях рассматриваемых экспериментов ($d = 800$ мкм, $\alpha = 45^\circ$, $T_0 = 295$ К) при давлении Хе над соплом $p_0 = 1$ атм параметр Хагены $\Gamma^* \approx 2700$. Как показано в работе [320], при использовании импульсного сопла, аналогичного тому, которое применялось в работах [171, 172], эффективная кластеризация ксенона наблюдается при давлениях $p_0 \geq 0,2$ атм. При $\Gamma^* \approx 2700$ средний размер кластеров ксенона $m \geq 100$ [320].

ИК-фрагментация кластеров производилась [171, 172] с помощью перестраиваемых по частоте импульсного ($\tau_p \approx 150$ нс) либо непрерывного CO_2 -лазеров. В первом случае кластеры возбуждались в камере масс-спектрометра в области пересечения кластерного пучка с УФ-лазерным пучком и осью масс-спектрометра (см. рис. 5). Излучение лазера направлялось навстречу кластерному пучку под малым углом к нему. Соответствующая система обеспечивала синхронизацию всех импульсов. В случае использования непрерывного CO_2 -лазера кластеры возбуждались в области между соплом и скиммером перпендикулярно оси пучка (см. рис. 5), при этом положение лазерного луча можно было сканировать вдоль и поперёк этой оси. Мощность лазера составляла около 8 Вт, лазерный пучок имел гауссово распределение в поперечном сечении. Излучение лазера фокусировалось линзой ($f = 12$ см) в пятно диаметром 0,43 мм. Плотность потока энергии лазера определялась из соотношения

$$\Phi_{\text{IR}} [\text{Дж см}^{-2}] = \frac{2RW}{\pi R^2 U} = \frac{2W}{\pi R U}, \quad (6.4)$$

где W — мощность лазера, πR^2 — сечение пучка, $2R/U$ — время пролёта частиц через пучок, $U \approx 430$ м с $^{-1}$ — скорость направленного движения частиц. При характерном значении мощности ИК-излучения 8 Вт плотность потока энергии $\Phi_{\text{IR}} = 5,5$ мДж см $^{-2}$.

6.3.2. Результаты исследований. На рисунке 13 приведены масс-спектры, полученные при детектировании кластерного пучка Xe_m , молекул CF_3I в предварительно созданном облаке газа, пучка смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, которые формировались при прохождении кластеров Xe_m через облако газа CF_3I , а также пучка однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, которые генерировались при использовании смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar}$ в соотношении 1/15. В случае кластерного пучка Xe_m никаких ионных пиков, кроме фоновых, в масс-спектре не наблюдается, поскольку на данной длине волны УФ-излучения лазера атомы и кластеры ксенона не ионизовались. В случае детектирования облака свободных молекул CF_3I наблюдаются ионные пики I^+ , CF_3^+ и CF^+ , в то время как ионный пик I_2^+ отсутствует, поскольку в облаке нет кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$. В случае детектирования кластерного пучка ксенона, прошедшего через облако газа CF_3I , в масс-спектре наряду с пиками I^+ , CF_3^+ и CF^+ наблюдаются довольно интенсивные пики I_2^+ и XeI^+ (рис. 14). Это показывает что, во-первых, молекулы CF_3I захватываются кластерами Xe_m и, во-вторых, молекулы CF_3I образуют при этом на поверхности кластеров Xe_m

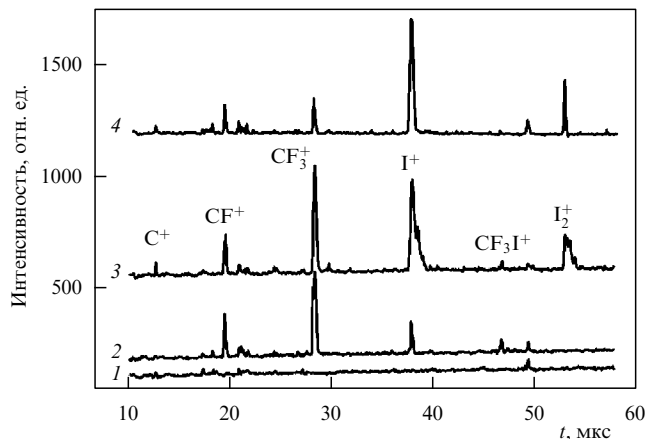


Рис. 13. Времяпролётные масс-спектры, полученные при детектировании кластерного пучка Xe_m (1), молекул CF_3I в предварительно созданном облаке газа (2), пучка смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, образованных при прохождении кластерного пучка Xe_m через облако газа CF_3I (3), и пучка смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, образованных при газодинамическом охлаждении смеси газов $\text{CF}_3\text{I}/\text{Xe}$ в соотношении 1/100 (4) [171, 172].

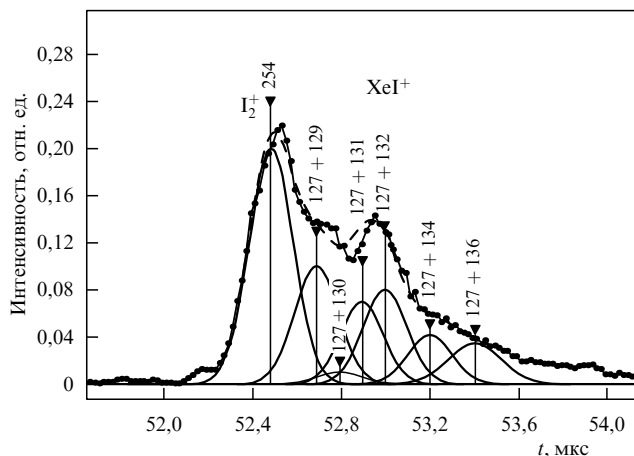


Рис. 14. Фрагмент времяпролётного масс-спектра в области ионных пиков I_2^+ и XeI^+ (в области массовых чисел $m/z = 254 - 263$) в случае детектирования кластерного пучка $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, сформированного при прохождении кластерного пучка Xe_m через облако газа CF_3I . Вертикальными прямыми показаны положения соответствующих масс-пиков. Кривыми Гаусса показаны ионный пик I_2^+ и ионные пики XeI^+ в соответствии с процентным содержанием изотопов Хе [171, 172].

собственные кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$. В случае детектирования однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в масс-спектре наблюдаются интенсивные ионные пики I^+ и I_2^+ . Механизмы образования ионов I^+ и I_2^+ при УФ-фрагментации кластеров $(\text{CH}_3\text{I})_n$ и $(\text{CF}_3\text{I})_n$ подробно изучены в работах соответственно [321, 322].

На рисунке 15 приведены зависимости ионных сигналов I_2^+ и $\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+$ от плотности потока энергии ИК-лазерного излучения в случаях возбуждения однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в пучке, кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, локализованных внутри кластеров Xe_m , и кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящихся на поверхности кластеров Xe_m . Соответствующие последнему случаю две зависимости, 3 и 4, получены для смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ разного размера и состава. Давления газов Хе и CF_3I над соплом

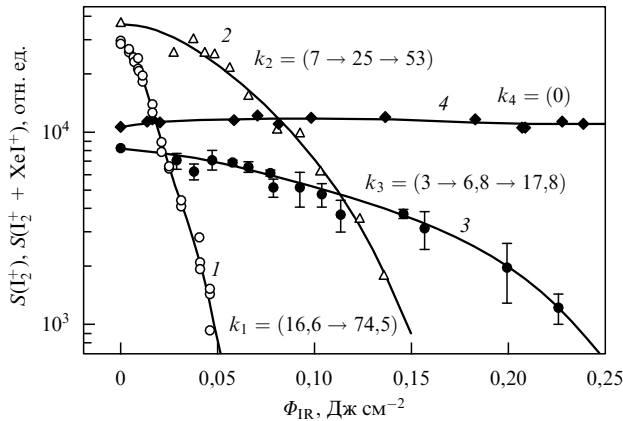


Рис. 15. Зависимости ионных сигналов I_2^+ и $I_2^+ + XeI^+$ от плотности энергии ИК-излучения лазера в случае фрагментации однородных кластеров $(CF_3I)_n$ в пучке (кривая 1), кластеров $(CF_3I)_n$, локализованных внутри кластеров ксенона (кривая 2), и кластеров $(CF_3I)_n$, находящихся на поверхности кластеров ксенона (кривые 3, 4). Последовательностями чисел показаны наклоны соответствующих участков приведённых зависимостей. Энергия ионизирующего УФ-излучения для зависимостей 1–4 составляет соответственно: 270, 220, 95 и 109 мкДж [171, 172].

составляли соответственно 1,0 и 1,3 атм в случае зависимости 3 и 2,0 атм и 0,6 атм в случае зависимости 4. Таким образом, в случае зависимости 4 кластеры $(CF_3I)_n$ меньшего размера формировались на поверхности кластеров Xe_m большего размера, в отличие от кластеров в случае зависимости 3.

Отчётливо наблюдается различие в характере полученных зависимостей, а также в плотностях потока энергии, при которых происходит ИК-фрагментация кластеров. В то время как однородные кластеры $(CF_3I)_n$ эффективно фрагментируют при сравнительно малых плотностях потока энергии лазерного излучения ($\Phi_{IR} \leq 25$ мДж см⁻²), для фрагментации кластеров $(CF_3I)_n$, локализованных внутри кластеров Xe_m , необходимы более высокие плотности потока энергии ($\Phi_{IR} \approx 75$ мДж см⁻²), и ещё более высокие плотности потока энергии ($\Phi_{IR} \approx 150$ мДж см⁻²) требуются для фрагментации кластеров $(CF_3I)_n$, находящихся на поверхности кластеров Xe_m . В случае смешанных кластеров $(CF_3I)_nXe_m$, которые формировались при прохождении кластеров Xe_m через облако газа CF_3I с небольшим давлением, т.е. когда кластеры $(CF_3I)_n$ небольшого размера образовывались на поверхности сравнительно больших кластеров Xe_m , фрагментации кластеров $(CF_3I)_n$ не наблюдается (ионный сигнал не уменьшается) при плотностях потока энергии вплоть до величины около 250 мДж см⁻² (см. рис. 15, кривая 4).

В рамках модели, описанной в работе [169], фрагментацию кластеров в результате ИК-лазерного возбуждения можно представить как квазистационарный процесс испарения молекул из кластера при температуре T_{ev} , которая определяется балансом между энергией, поглощаемой кластером, и энергией, затрачиваемой на последовательный отрыв молекул из кластера. Эффективность фрагментации можно характеризовать крутизной спада зависимости ионного сигнала от плотности потока энергии ИК-излучения $S(I_2^+; \Phi_{IR})$. В некоторых случаях эту зависимость можно аппроксимировать экспоненциальной функцией вида (6.2), а константа скорости испарения молекул от кластера определяется соотношением

(6.3). При заданной температуре кластера константа k_{ev} тем больше, чем меньше энергия испарения ΔE частицы из кластера.

Результаты показывают (см. рис. 15), что как для однородных, так и для смешанных кластеров (несмотря на значительные различия) имеет место постепенное увеличение наклона зависимостей (увеличение эффективности фрагментации кластеров) с возрастанием плотности потока энергии Φ_{IR} . В случае однородных кластеров этот эффект обусловлен главным образом уменьшением размера кластеров в процессе испарения и связанным с этим уменьшением энергии связи молекул в кластере [23, 314, 323]. Последнее подтверждается результатами, приведёнными на рис. 16, где представлены зависимости ионного сигнала $S(I_2^+)$ от плотности потока энергии ИК-излучения для однородных кластеров $(CF_3I)_n$ разного размера, полученные при разных давлениях газа над соплом. В случае зависимости 1 давление газа $p_0(CF_3I/Ar = 1/15)$ над соплом составляло 1 атм, а в случае зависимости 2 — 0,5 атм. При давлении 0,5 атм генерировались кластеры значительно меньшего размера, чем при давлении 1 атм. Это следует из сравнения величин ионных сигналов $S(I_2^+)$ без ИК-возбуждения кластеров. Как видно из рис. 16, при аппроксимации кластерного сигнала соотношением вида $S(I_2^+) \sim \exp(-k\Phi_{IR})$ показатель степени в случае зависимости 1 составляет (при небольших распадах) $k = 27$ см² Дж⁻¹, а в случае зависимости 2 — $k = 70$ см² Дж⁻¹, т.е. значительно больше.

Из рисунка 16 также видно, что если экспериментальные значения ионных сигналов, полученных с кластерами меньшего размера (описываемые кривой 2), параллельно сместить в сторону более высоких плотностей потока энергии (примерно на 0,022 Дж см⁻²), то они очень хорошо совпадут с экспериментальными результатами, полученными с кластерами большего размера (описываемыми кривой 1), которые уже претерпели процесс фрагментации до кластеров меньшего размера. Таким образом, эффективность фрагментации хорошо коррелирует с размером кластеров. Отсюда следует, что небольшие кластеры распадаются быстрее, поскольку энергия связи молекул в кластерах уменьшается с уменьшением размера последних [23, 314, 323].

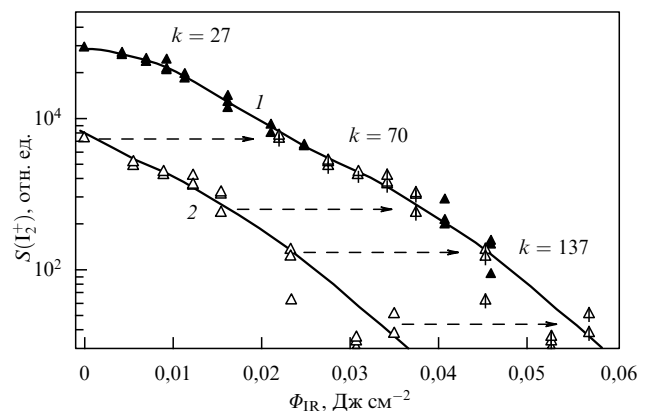


Рис. 16. Зависимости ионного сигнала I_2^+ от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров $(CF_3I)_n$ разного размера, полученные при давлениях газа над соплом $p_0(CF_3I/Ar = 1/15)$, равных 1 атм (1) и 0,5 атм (2). Энергия ионизирующего УФ-излучения 270 мкДж [172].

В отличие от модельного описания однородных молекулярных кластеров, модельное описание лазерной ИК-фрагментации смешанных кластеров на основе полученных в работах [171, 172] экспериментальных результатов проблематично, поскольку в модели должно учитываться много неизвестных параметров (сечения ИК-поглощения кластеров, энергии связи составляющих кластер атомов и молекул, а также точный состав и структура кластеров). Все указанные параметры изменяются с изменением размера кластеров при их фрагментации. Кроме того, для модельного описания фрагментации смешанных кластеров должны быть известны не только число испарившихся из кластера молекул CF_3I , но и число испарившихся атомов Хе. Однако в описываемых экспериментах число испарившихся атомов Хе не измерялось.

В случае кластеров смешанного типа $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ имеется несколько разных значений энергии связи, а именно (в нулевом приближении): для молекул CF_3I между собой, для атомов Хе между собой и для молекул CF_3I с атомами Хе. В результате при ИК-возбуждении кластера сначала будут испаряться преимущественно частицы, имеющие наименьшую энергию связи (в данном случае атомы Хе). Они испаряются при характерной для них температуре T_{ev} . Эта температура недостаточно велика для эффективного испарения молекул CF_3I , число которых в кластере определяется по величине сигнала $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{\text{IR}})$. Очевидно, что в этом случае для отрыва от кластера одной молекулы CF_3I требуется (с учётом энергии, затрачиваемой на испарение части атомов Хе) поглощение большей энергии, чем в случае однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$. В поведении сигнала это отражается более пологими (на начальном участке) зависимостями $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{\text{IR}}) \propto \exp[-k(\Phi - \Phi_0)]$ (с меньшим параметром k).

Однако по мере испарения атомов Хе их роль в испарительном процессе уменьшается, так же как и отток энергии на их испарение. В результате возрастает температура испарения кластера, а вместе с тем и вероятность испарения молекул CF_3I . Эффективность фрагментации увеличивается, стремясь в пределе к эффективности фрагментации однородных кластеров. В поведении сигнала это выражается соответствующим увеличением крутизны спада зависимости $S(\text{I}_2^+ + \text{XeI}^+; \Phi_{\text{IR}})$ (возрастанием $k(\Phi)$) по мере увеличения плотности потока энергии Φ_{IR} (см. рис. 15).

На поведение наблюдаемых зависимостей оказывают влияние, как и в случае УФ-фрагментации кластеров [173], начальные параметры кластера (размер, состав (соотношение m/n), структура, температура), которые зависят от условий формирования кластеров. Описанное выше поведение зависимостей отчётливо проявляется в экспериментах с кластерами среднего размера с соизмеримым соотношением компонентов (см. кривые 2 и 3 на рис. 15). Увеличение числа атомов Хе должно приводить к затруднению фрагментации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ в составе кластеров смешанного типа $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$, особенно при значительном избытке атомов Хе в кластере. Так, небольшие кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$, находящиеся на поверхности больших кластеров Xe_m ($n < m$) при исследуемых плотностях потока энергии ИК-излучения вовсе не испытывают фрагментации: ионный сигнал не уменьшается с увеличением плотности потока энергии (см. рис. 15, кривая 4). Как отмечено выше, это связано с

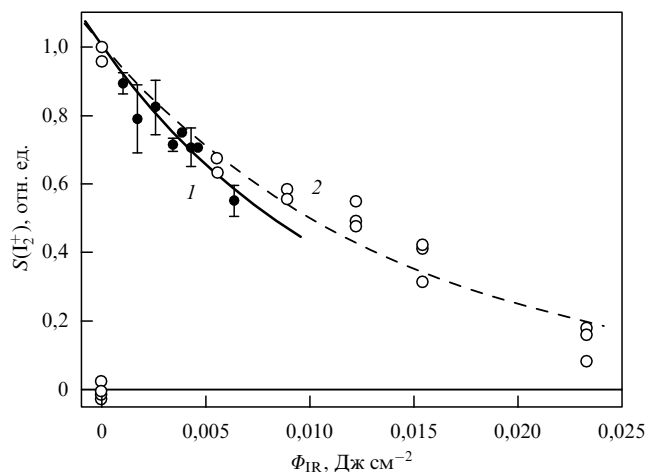


Рис. 17. Зависимости ионного сигнала $S(\text{I}_2^+)$ от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ непрерывным (тёмные кружки и кривая 1) и импульсным (светлые кружки и кривая 2) CO_2 -лазером. Светлыми кружками показаны результаты, представленные кривой 2 на рис. 16. Давление и состав газа над соплом $p_0(\text{CF}_3\text{I}/\text{Ar} = 1/15) = 0,5$ атм в обоих случаях [172].

тем, что поглощённая кластерами $(\text{CF}_3\text{I})_n$ энергия в смешанных кластерах $(\text{CF}_3\text{I})_n\text{Xe}_m$ тратится на испарение атомов ксенона, поскольку их энергия связи в кластере меньше энергии связи молекул CF_3I как между собой, так и с атомами ксенона [169, 316]. Поэтому при используемых плотностях потока энергии процесс не доходит до испарения молекул CF_3I .

Результаты показывают, что при возбуждении смешанных кластеров испарение атомов ксенона (как менее связанных) приводит к релаксации поглощённой энергии и в конечном счёте к изменению характера зависимостей ионных сигналов от плотности потока энергии ИК-излучения, а именно к более пологим зависимостям благодаря более высокой стабильности кластеров.

Сделанное выше предположение о квазистационарном характере распада кластеров в результате резонансного возбуждения входящих в них молекул ИК-лазерным излучением подтверждается экспериментами с непрерывным CO_2 -лазером [172]. На рисунке 17 приведены зависимости ионного сигнала $S(\text{I}_2^+)$ от плотности потока энергии ИК-излучения в случае фрагментации однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ под действием излучения непрерывного и импульсного CO_2 -лазеров. Наблюдается довольно хорошее согласие результатов, полученных в двух указанных случаях. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что при возбуждении кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$ ИК-импульсами длительностью более 10^{-7} нс фрагментацию кластеров можно рассматривать как квазистационарный процесс испарения содержащихся в них атомов и молекул.

Эффективная релаксация энергии в смешанных кластерах вследствие испарения атомов (или молекул), имеющих небольшую энергию связи в кластере, наблюдалась в ряде работ [50–53, 324–328]. Так, в [326] наблюдалось охлаждение смешанных кластеров Ag/CO_2 в результате испарения атомов аргона. В работе [326] установлено, что захват молекул SF_6 кластерами CO_2 наблюдается только тогда, когда кластеры CO_2 охлаждаются вследствие испарения из них атомов газа-носителя. В работе [327] было обнаружено значительное по-

давление лазерной УФ-фрагментации смешанных кластеров воды, генерируемых при расширении молекул воды с газами-носителями (по сравнению с УФ-фрагментацией в случае кластеров, полученных без газа-носителя), и формирование "непротонированных" кластерных ионов из-за быстрого охлаждения кластерных ионов воды вследствие испарения связанных с ними атомов газа-носителя. Известно также, что именно в результате испарения атомов происходит стабилизация температуры нанокнопель сверхтекучего гелия при захвате ими молекул [50–53]. Испарение слабосвязанных атомов из смешанных молекулярно-атомных кластеров является эффективным каналом релаксации энергии. Это демонстрируют и результаты экспериментов по дезинтеграции слабосвязанных кластеров (аргона, азота, криптона и ксенона) при захвате ими колебательно-высоковозбуждённых молекул SF_6 в пересекающихся пучках [324, 325].

7. Динамика фрагментации молекулярных кластеров

7.1. Некоторые замечания

Исследование внутрикластерной динамики — процессов релаксации поглощённой энергии при возбуждении кластеров и их фрагментации [174, 175] — одно из наиболее важных направлений в рамках проблемы изучения слабых взаимодействий между молекулами. Процессы релаксации колебательной энергии в молекулах и кластерах являются ключевыми вопросами при проведении химических реакций в конденсированных средах, а также в газах. Указанные исследования с кластерами тесно связаны с проблемой внутримолекулярной колебательной релаксации (Intramolecular Vibrational Relaxation, IVR-1), или внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (Intramolecular Vibrational Redistribution, IVR), в свободных молекулах, изучению которой посвящено довольно много обзорных работ и оригинальных статей (см., например, монографии [329, 330], обзоры [331–336] и статьи [337–339]).

Исследования внутримолекулярной динамики свободных молекул во многом мотивированы стремлением исследователей реализовать внутримолекулярную селективность, т.е. возможность селективного возбуждения выделенной колебательной моды или группы мод и последующего нестатистического распада молекулы. Известно [305, 306], что возбуждение молекул мощными ИК-лазерными импульсами длительностью $10^{-8} - 10^{-7}$ с позволяет реализовать высокую межмолекулярную селективность, которая может быть использована для лазерного разделения изотопов и проведения других направленных фотофизических и фотохимических процессов. Однако пределом мечтаний исследователей в развитии селективных методов взаимодействия излучения с веществом является реализация внутримолекулярной селективности.

Внутримолекулярная, или модовая, селективность открывает новые возможности как для фундаментальных исследований (молекулярная динамика, биология, генная инженерия), так и для разработки новых технологий. Принципиальным ограничением для реализации селективного по колебательной моде многофотонного возбуждения молекул является быстрый процесс внутримолекулярного перераспределения колебательной энер-

гии [175, 329, 331, 336], имеющий место в изолированной многоатомной молекуле. В результате этого процесса колебательная энергия из возбуждаемого колебания при превышении некоторой пороговой величины, так называемой энергии стохастизации $E_{st} \approx 3000 - 7000 \text{ см}^{-1}$, перераспределяется между другими колебаниями молекулы в течение характерного времени $10^{-13} - 10^{-11}$ с и первоначальная модовая селективность лазерного возбуждения утрачивается. Поэтому последующие мономолекулярные реакции имеют статистический характер.

Появление мощных фемтосекундных лазерных источников излучения в среднем ИК-диапазоне (4–10 мкм), которые обеспечивают плотности потока энергии $\Phi_{IR} \geq 0,1 \text{ Дж см}^{-2}$ [162–164], открывает принципиальную возможность не только обойти ограничение IVR по временному параметру, но и реализовать высокий уровень возбуждения молекул, достаточный для достижения ими барьера реакции [340, 341].

В случае молекулярных кластеров ситуация является более сложной в связи с тем, что в процессах релаксации (перераспределения) колебательной энергии необходимо учитывать кроме колебательных мод возбуждаемой в кластере молекулы-хромофора колебательные моды других молекул, входящих в состав кластера, а также ван-дер-ваальсовы моды кластера. Поэтому перераспределение колебательной энергии в кластере приобретает многоступенчатый, а иногда и многоуровневый характер [342]. Процессы релаксации энергии в кластере могут проходить как последовательно, так и параллельно. При изучении кластерной динамики необходимо рассматривать внутримолекулярную колебательную релаксацию (IVR-1) — релаксацию энергии внутри возбуждаемой молекулы, межмолекулярную, или внутрикластерную, колебательную релаксацию (Intracluster Vibrational Relaxation, IVR-2) — релаксацию колебательной энергии внутри кластера — и колебательную преддиссоциацию (VP) кластера. Первые два процесса иногда рассматривают как единый процесс и, как и в случае свободных многоатомных молекул, измеряют скорости (времени) внутримолекулярной колебательной релаксации в кластере, имея под этим в виду внутрикластерную колебательную релаксацию, и скорости колебательной преддиссоциации кластера (см. ниже).

В ранних экспериментах в основном измерялись лишь времена (скорости) колебательной преддиссоциации кластеров. Эти времена оценивались также на основе спектральных измерений ширины линий (полос) флуоресценции или ширины спектров ИК-преддиссоциации кластеров (см. раздел 5.1).

Основной целью исследований указанных выше процессов в кластерах является измерение констант скоростей (времен) IVR-1, IVR-2 и VP, выяснение возможности реализации пространственной селективности (site-selectivity) возбуждения кластеров, установление зависимости внутрикластерной релаксации колебательной энергии и колебательной преддиссоциации от целого ряда параметров, характеризующих как сами кластеры, так и возбуждающее излучение. В рамках этих задач исследовались зависимости констант скоростей IVR-1, IVR-2 и VP от энергии возбуждения, от возбуждаемой моды, структуры и силы связей в кластерах, от протон-донорной и протон-акцепторной природы составляющих кластеры молекул, плотности состояний в ван-дер-ваальсовых модах и запасённой в них энергии. Изуча-

лись также каналы распада кластеров, состав продуктов распада и их состояния.

7.2. Динамика фрагментации молекулярных кластеров в электронно-возбуждённом состоянии

Непосредственные измерения времени внутрикластерной релаксации колебательной энергии и времени колебательной преддиссоциации в многоатомных ван-дер-ваальсовых комплексах проводились с кластерами как в электронно-возбуждённом состоянии S_1 [243, 343, 344], так и в основном электронном состоянии S_0 [345–351]. В первом случае благодаря факторам Франка–Кондона в экспериментах можно возбуждать большое число электронно-колебательных (вибронных) мод состояния S_1 . Процессы передачи энергии исследовались с помощью либо метода детектирования лазерно-индуцированной флуоресценции (Laser Induced Fluorescence, LIF) от исходных кластеров и образующихся продуктов [243, 342–344], либо метода резонансно усиленной многофотонной ионизации (REMPI) кластеров и фрагментов лазерным УФ-излучением [49, 170, 345–356]. В последнем случае чаще всего использовались схемы двухфотонной, так называемой 1+1 REMPI или RE2PI, ионизации через состояние S_1 .

Следует отметить, что с помощью метода LIF в ряде работ [243, 342, 350–355] определялись также структура, колебательные частоты, энергии связей, отношения времён различных каналов IVR кластеров, а также фрагменты, формирующиеся в результате их колебательной преддиссоциации. В этих исследованиях установлено, что процессы внутрикластерной релаксации энергии и колебательной преддиссоциации во многих случаях не являются статистическими и, несмотря на большее число энергетически возбуждённых уровней, в процессах распада может участвовать лишь небольшое число состояний.

Первые временные измерения внутрикластерной релаксации колебательной энергии, по-видимому, были выполнены в работе [243] на димере диметилтетразина (DMT)₂ (см. раздел 5.1). Кластеры формировались при сверхзвуковом расширении смеси паров DMT (при температуре 22–40 °С) с гелием (при давлении 2–5 атм) на выходе из щелевого сопла (27 × 270 мкм). Возбуждение кластеров и мономеров (переход в электронное состояние ${}^1B_{3u}$) производилось импульсами (длительностью около 10 пс) перестраиваемого по длине волны излучения лазера на красителе, накачиваемого ионным Ag^+ -лазером. Измерялись времена нарастания фронта флуоресценции от заселяемых в результате перераспределения энергии уровней димера, а также от возбуждаемых лазером мономеров. Возбуждаемые излучением на длине волны 572,2 нм димеры переходили в состояние ba_1^0 , а флуоресценция от них наблюдалась на длине волны 583,4 нм. Мономеры переходили в состояние 0_0^0 на длине волны 571,4 нм, а их флуоресценция наблюдалась из состояния ba_1^0 на длине волны 588,4 нм. Установлено, что флуоресценция от димера запаздывает по времени относительно флуоресценции от мономера, что связано с релаксацией энергии в димере. Для времени внутрикластерной колебательной релаксации энергии в димере получено значение 35 ± 10 пс [243].

В работах [352–355] экспериментально исследовалась временная эволюция комплексов s -тетразин-(Ag)_{1,2} (s -тетразин = $H_2C_2N_4$ (см. вставку на рис. 18)), перед-

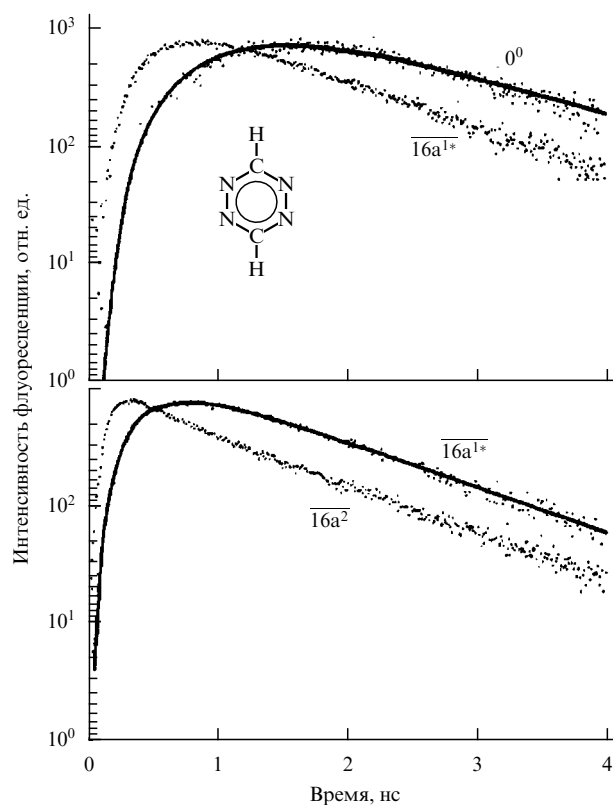


Рис. 18. Разрешённая во времени флуоресценция, зарегистрированная после возбуждения уровня $16a^2$ электронно-возбуждённого состояния S_1 комплекса Ag - s -тетразин. Показаны временные зависимости излучения из первоначально возбуждённого состояния, из заселённого в результате релаксации энергии промежуточного состояния $16a^{1*}$, а также из возбуждённого состояния (0^0) фрагментов — молекул тетразина. Сплошные кривые — аппроксимации экспериментальных данных результатами расчёта на основе модели последовательной релаксации энергии [352].

ших вследствие возбуждения на нижние колебательные уровни состояния S_1 . По разрешённой структуре в спектре индуцированной лазером флуоресценции установлено, что в случае комплекса s -тетразин- Ag_1 атом аргона локализован на оси симметрии C_2 вне плоскости молекулы тетразина. Длина ван-дер-ваальсовой связи 3,4 Å. Полученные в газодинамической струе охлаждённые комплексы возбуждались под действием пикосекундных импульсов лазера на красителе, накачиваемого ионным Ag^+ -лазером. Спектральное разрешение флуоресценции производилось с помощью монохроматора. По величине частотных сдвигов в спектрах флуоресценции определялись условия для селективного возбуждения электронно-колебательных уровней в кластерах, а также селективного детектирования флуоресцирующих продуктов. Временные профили полос флуоресценции детектировались с разрешением около 25 пс.

Для того чтобы определить скорости внутрикластерной релаксации энергии и колебательной преддиссоциации кластеров, в экспериментах детектировались три типа излучения: 1) флуоресценция из первоначально возбуждённых состояний; 2) флуоресценция из других (первоначально не возбуждённых) состояний кластеров; 3) флуоресценция фрагментов диссоциации, т.е. молекул свободного s -тетразина в состоянии S_1 . Наличие излучения третьего типа подтверждало факт колебательной

преддиссоциации кластера. При возбуждении свободных молекул *s*-тетразина флуоресценция наблюдалась только из возбуждаемых состояний.

Временные зависимости флуоресценции указанных выше трёх типов, полученные после возбуждения уровня $16a^2$ состояния S_1 кластера, показаны на рис. 18 [352]. Чертой сверху отмечены уровни комплекса с аргоном, чтобы отличить их от соответствующих уровней в свободном *s*-тетразине. После релаксации наблюдалась флуоресценция из состояния $16a^{1*}$ (звёздочка обозначает, что излучающее состояние включает колебательный квант в ван-дер-ваальсовой моде), а также флуоресценция фрагментов из нулевого колебательного уровня состояния S_1 (0^0) *s*-тетразина. На рисунке 18 отчётливо видны разные времена нарастания флуоресценции в указанных выше трёх случаях. Это демонстрирует процесс перераспределения колебательной энергии внутри кластера.

Проведённые исследования позволили прояснить микроскопическую картину конкурирующих между собой колебательных движений в кластерах, происходящих как параллельно, так и последовательно, и определить скорости следующих за этим процессов, приводящих к преддиссоциации кластеров. В указанных работах были определены конечные продукты диссоциации (*s*-тетразин в состоянии S_1), времена распада возбуждённых состояний кластеров, а также наблюдались появившиеся при этом промежуточные состояния комплексов [352]. Установлено, что времена внутрикластерной релаксации колебательной энергии (IVR-2) и колебательной преддиссоциации (VP) составляют соответственно 2,2 и 1,1 нс [352]. Эти времена такого же порядка, что и времена распада свободного *s*-тетразина, перешедшего в результате возбуждения на эти же электронно-колебательные уровни. Процесс распада свободного *s*-тетразина идёт с образованием продуктов HCN и N_2 . Однако в случае комплекса *s*-тетразин–Ar канал распада тетрамина блокируется. Конкурирующим каналом становится диссоциация комплекса по каналу с наименьшей энергией связи, а именно с отрывом атома аргона (энергия связи $E_b \approx 281 \text{ см}^{-1}$ [355]). Имеет место ИК-колебательная преддиссоциация комплекса.

В исследованиях с комплексами *s*-тетразин–Ar₁ и *s*-тетразин–Ar₂ установлено также [355], что скорости релаксации энергии и колебательной преддиссоциации зависят от избытка колебательной энергии ε_w в ван-дер-ваальсовых модах. В экспериментах величина ε_w изменялась посредством варьирования длины волны возбуждающего лазера в пределах контура полосы поглощения комплекса. Скорости диссоциации для обоих комплексов составляют около 10^9 с^{-1} [355]. Так, в случае комплекса *s*-тетразин–Ar₁ для $\varepsilon_w = 0$ (прямое оптическое возбуждение уровня $16a^2$) константа скорости $k_{VP} = 0,54 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, а для $\varepsilon_w = 175 \text{ см}^{-1}$ и $\varepsilon_w = 250 \text{ см}^{-1}$ получены соответственно $k_{VP} = 2,3 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $k_{VP} = 0,95 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (возбуждалось состояние $6a_0^1$). Уменьшение скорости диссоциации комплекса при $\varepsilon_w = 250 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковой при $\varepsilon_w = 175 \text{ см}^{-1}$ связано, по мнению авторов [355], с наличием энергетической щели для релаксационных переходов в состоянии S_1 тетрамина.

В работах [344, 356] методом лазерно-индуцированной флуоресценции исследовалась колебательная динамика кластеров анилин–Ar, анилин–CH₄ [356] и анилин–N₂ [344] (анилин = C₆H₅NH₂) в электронно-возбуж-

дённом состоянии S_1 . Измерялись скорости внутримолекулярной колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации. Энергии связей указанных комплексов соответственно 450, 515 и 480 см^{-1} [356]. В комплексах анилина с Ar, N₂ и CH₄ плотности ван-дер-ваальсовых состояний ρ_w при фиксированной величине превышения колебательной энергии над энергией диссоциации кластера сильно различаются. Плотность состояний в указанных кластерах возрастает согласно соотношению $\rho_w(\text{анилин–Ar}) < \rho_w(\text{анилин–N}_2) < \rho_w(\text{анилин–CH}_4)$. При колебательной энергии кластеров $E_{\text{vib}} = 700 \text{ см}^{-1}$ $\rho_w(\text{анилин–CH}_4)$ примерно на три порядка больше величины $\rho_w(\text{анилин–Ar})$.

Установлено [344, 356], что в кластерах анилин–Ar первоначально возбуждённые состояния имеют сравнительно большие (наносекундные) времена жизни, а промежуточные (переходные) состояния — очень малые. Наоборот, в кластерах анилин–CH₄ первоначально возбуждённые состояния и промежуточные колебательно-возбуждённые состояния кластера являются короткоживущими ($\leq 100 \text{ пс}$). Эти результаты качественно можно объяснить [344, 356] в рамках последовательного IVR/VP-механизма, суть которого заключается в следующем: 1) вероятности внутримолекулярной колебательной релаксации энергии от хромофора к ван-дер-ваальсовым модам определяются золотым правилом Ферми, а плотность ρ_w ван-дер-ваальсовых колебательных состояний является наиболее важным фактором при определении относительных скоростей IVR; 2) IVR среди ван-дер-ваальсовых мод происходит очень быстро; 3) скорости колебательной преддиссоциации можно рассчитать на основе статистической теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus — RRKM) [357, 358] мономолекулярного распада. Поскольку в кластерах анилин–CH₄ плотность ван-дер-ваальсовых состояний на три порядка больше, чем в кластерах анилин–Ar, модель предсказывает, что в кластерах анилин–Ar медленным является процесс IVR и именно он ограничивает скорость колебательной преддиссоциации кластера, в то время как в кластерах анилин–CH₄ медленным ($\tau_{VP} = 150 \text{ нс}$), ограничивающим скорость релаксации энергии, процессом является колебательная преддиссоциация. Скорости процессов IVR и VP для кластеров анилин–N₂ занимают промежуточное положение между соответствующими скоростями для кластеров анилин–Ar и анилин–CH₄ [344].

7.3. Внутрикластерная динамика в основном электронном состоянии

В работах [350, 351] исследовалась в реальном времени ИК-фотодиссоциация кластеров (NO)₂. Димер (NO)₂ привлекателен для измерений с временным разрешением тем, что он имеет активные в ИК-области фундаментальные колебания (симметричное колебание ν_1 (1869 см^{-1}) связи N–O и антисимметричное колебание ν_4 (1789 см^{-1}) связи N–O), для которых характерно сильное поглощение. Кроме того, продуктами диссоциации кластеров (NO)₂ являются фрагменты NO, которые легко детектируются методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Равновесная геометрия димера (NO)₂ в газовой фазе имеет структуру трапеции симметрии C_{2v}. Длина связи N–N составляет 2,236 Å, угол ONN — 99,6° а длина связи N–O равна 1,161 Å [359]. Энергия слабой ван-дер-ваальсовой связи $E_b = 800 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ [360]. По-

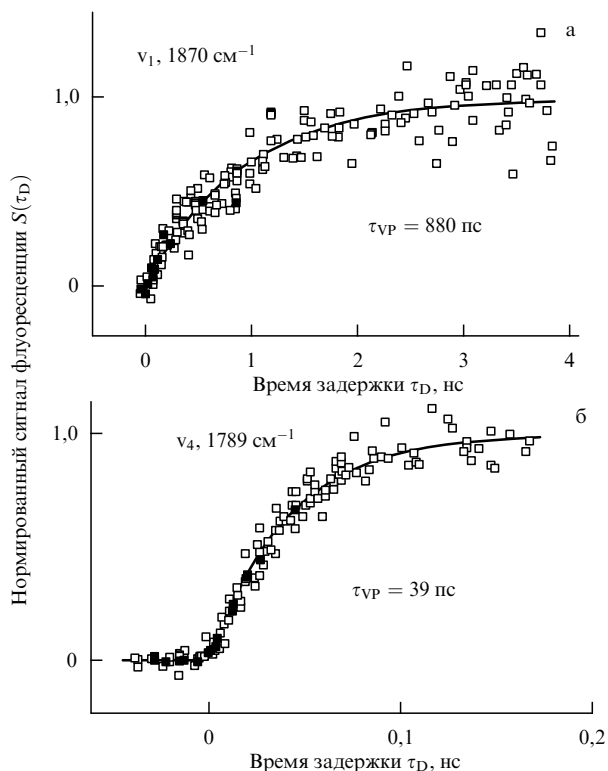


Рис. 19. Разрешённое во времени появление фрагментов NO после возбуждения (а) симметричного (ν_1) и (б) асимметричного (ν_4) валентных колебаний кластеров $(\text{NO})_2$. Сплошные кривые — результаты аппроксимации экспериментальных данных результатами расчёта с использованием соотношения (7.1). Отметим 20-кратную разницу во временах, отложенных по осям абсцисс [174, 351].

скольку при возбуждении любого из указанных колебаний, ν_1 или ν_4 , вложенная в кластер энергия превышает энергию ван-дер-ваальсовой связи, кластер становится метастабильным и в конце концов распадается на фрагменты. Образование колебательно-возбуждённых продуктов NO при распаде кластера не происходит из-за недостатка энергии.

Димеры $(\text{NO})_2$ генерировались при сверхзвуковом расширении смеси NO/He или NO/H₂ в импульсном молекулярном пучке. Они возбуждались пикосекундными ИК-лазерными импульсами (с длительностью $\tau_p = 2$ пс и энергией $E_p = 0,5$ мДж), которые формировались с помощью двух лазеров на красителе, накачиваемых Nd:YAG-лазером с синхронизацией мод, и нелинейных кристаллов. Для возбуждения продуктов диссоциации (молекул NO) использовалось УФ-излучение с длиной волны 226 нм, которое было получено в результате смешивания излучения второй гармоники одного из лазеров на красителе с излучением основной гармоники Nd:YAG-лазера. Время колебательной преддиссоциации кластеров $(\text{NO})_2$ определялось по измерению эволюции интенсивности флуоресценции фрагментов NO, переходящих в состояние $X^3P_{3/2}$, в зависимости от времени задержки τ_D между возбуждающим кластеры ИК-импульсом и зондирующим фрагменты УФ-импульсом (рис. 19). Сигналы флуоресценции аппроксимировались экспоненциальной функцией со скоростью мономолекулярного распада $k_{\text{uni}} = 1/\tau_{\text{VP}}$:

$$S(\tau_D) = S(\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_D}{\tau_{\text{VP}}}\right) \right]. \quad (7.1)$$

Установлено, что фотодиссоциация из более низкоэнергетической, антисимметричной моды ν_4 происходит за время $\tau_{\text{VP}} = 39 \pm 8$ пс, тогда как более высокоэнергетическая симметричная мода ν_1 имеет значительно большее время жизни: $\tau_{\text{VP}} = 880 \pm 260$ пс.

Механизм диссоциации кластеров $(\text{NO})_2$ трудно объяснить в рамках чисто статистических теорий. Столь большое различие в скоростях распада отражает специфическую модовую связь в колебательно-возбуждённом комплексе. По мнению авторов [350, 351] связь колебательного потенциала с зависящими от моды силами может приводить к наблюдаемой зависимости времени колебательной преддиссоциации от возбуждаемой моды. Результаты исследований с кластерами $(\text{NO})_2$ [350, 351] и $(\text{HF})_2$ [237, 238] показывают, что чем больше смещение возбуждаемой частоты колебания в кластере относительно частоты колебания в свободной молекуле, тем меньше время преддиссоциации кластера при возбуждении данного колебания. Как указано в работе [234], для многих кластеров имеет место корреляция между временем распада и смещением частоты ИК-возбуждаемой моды кластера относительно частоты в свободной молекуле. Классическим примером с этой точки зрения является димер $(\text{HF})_2$, для которого измерены уширения хорошо разрешённых вращательных линий в ИК-спектрах, связанные с колебательной преддиссоциацией димера [237, 238]. Ширины ИК-линий показывают, что при возбуждении растягивающего колебания водородной связи H—F (ν_2 , смещение частоты -92 см⁻¹) димер распадается за 0,5 нс, тогда как при возбуждении свободной связи H—F (ν_1 , смещение частоты -32 см⁻¹) димер распадается за 12 нс. Приведённые данные указывают на то, что именно зависимость потенциала взаимодействия от типа колебательного движения существенно влияет на время колебательной преддиссоциации кластера.

Довольно много исследований внутрикластерной динамики было выполнено с охлаждёнными в сверхзвуковом молекулярном пучке кластерами с использованием метода пикосекундной спектроскопии ИК—УФ-возбуждения—зондирования с временным разрешением [49, 345–349]. Пикосекундным ИК-лазерным импульсом возбуждались колебания молекул в кластерах, а временная эволюция населённостей возбуждаемых, а также заселяемых в результате перераспределения энергии уровней регистрировалась методом резонансно-усиленной многофотонной ионизации (REMPI) пикосекундным УФ-импульсом. Ионизация кластеров, а также образующихся продуктов осуществлялась через возбуждённое электронное состояние S_1 . В качестве источника ИК-излучения для колебательного возбуждения кластеров в большинстве из указанных выше работ использовались оптический параметрический генератор (Optical Parametric Generator, OPG) (на основе двух кристаллов LiNbO₃) с оптическим параметрическим усилителем (Optical Parametric Amplifier, OPA) (система OPG/OPA), накачиваемые Nd:YAG-лазером с синхронизацией мод. Перестраиваемое по частоте УФ-излучение в области 33000–36000 см⁻¹ было получено с помощью системы OPG/OPA, накачиваемой Nd:YAG-лазером, и последующего преобразования этого излучения во вторую гармонику. Ширины спектров ИК- и УФ-лазерных импульсов составляли соответственно около 15–20 и 5–7 см⁻¹, а длительности ИК- и УФ-импульсов на полувисоте — около 12 пс в обоих случаях [348, 349].

В работах [49, 345–348] методом пикосекундной спектроскопии исследовалась динамика релаксации колебательной энергии комплексов фенола с водородной связью. В частности, в работе [346] исследовалась зависящая от местоположения (site-dependent) возбуждаемой части кластера релаксация в димере фенола. Установлено, что релаксация колебательной энергии от фенола, являющегося донором протона, происходит быстрее, чем релаксация энергии от фенола-акцептора протона. В работе [347] изучена динамика внутрикластерной релаксации колебательной энергии в кластерах фенола (C_6H_5OH) и частично замещённого дейтерием фенола (C_6D_5OH) с различными молекулами растворителей при колебательном возбуждении связи $O-H$ в кластерах. С целью выяснить влияние силы водородной связи на перераспределение энергии исследовались кластеры двух типов: 1) с сильной, σ -типа, водородной связью, а именно кластеры фенол–диметиловый спирт и димер фенола; 2) со слабой, π -типа, водородной связью — кластеры фенол–этилен.

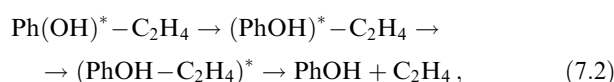
Установлено, что релаксация населённости возбуждённого уровня происходит по экспоненциальному закону с одним показателем. Скорость релаксации возрастает с увеличением силы водородной связи. В то же время индуцированные (переходные) УФ-спектры с заселённых вследствие перераспределения энергии колебательных уровней имеют разную временную эволюцию на различных частотах УФ-излучения. На основе анализа временных профилей переходных УФ-спектров предложена трёхступенчатая схема для описания потока энергии, начиная от возбуждённого уровня до канала диссоциации кластера по водородной связи: 1) перераспределение колебательной энергии внутри фенольной части кластера и образование горячего фенола; 2) перераспределение энергии от горячего фенола между колебательными модами всех молекул кластера; 3) диссоциация кластера по водородной связи.

Скорость первой из указанных ступеней сильно зависит от силы водородной связи, в то время как скорости двух других ступеней практически от неё не зависят. Сопоставление полученных в эксперименте скоростей диссоциации кластеров со скоростями, вычисленными на основе статистической модели RRKM [357, 358] мономолекулярного распада, показало, что диссоциация кластеров по водородной связи происходит намного быстрее, чем процесс полной рандомизации энергии.

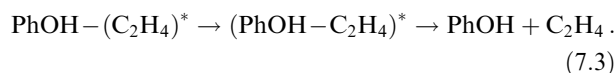
В работах [49, 348] исследовались времена внутримолекулярной и внутрикластерной релаксации колебательной энергии и колебательной преддиссоциации в кластере с водородной связью фенол–этилен ($C_6H_5OH-C_2H_4$). Этот кластер характеризуется тем, что в нём фенол является донором, а этилен — акцептором протона. Поэтому особый интерес представляет изучение каналов и скоростей перераспределения колебательной энергии внутри кластера, а также установление времён колебательной преддиссоциации при возбуждении как протон-донорной, так и протон-акцепторной частей кластера. В первом случае ИК-излучением возбуждались колебания связи $O-H$ (3580 см^{-1}) или связи $C-H$ (3054 см^{-1}) в феноле, а во втором — колебания связей $C-H$ (3104 см^{-1} и 2987 см^{-1}) в этилене.

Показано, что при возбуждении в кластере $C_6H_5OH-C_2H_4$ колебания связи $O-H$ имеет место нижеследую-

щий канал диссипации энергии, начиная со связи $O-H$:



где Ph(OH)^* , $(\text{PhOH})^*$ и $(\text{PhOH} - C_2H_4)^*$ обозначают соответственно возбуждённый ИК-излучением фенол, нагретый фенол и нагретый кластер. А при возбуждении колебаний связей $C-H$ в этилене наблюдается следующий канал диссипации энергии:



Установлено, что энергия из колебаний связей $O-H$ и $C-H$ фенола очень быстро распределяется на банную моду (bath mode) фенола (за 10 пс из колебаний $O-H$ -связи и менее чем за 5 пс из колебаний $C-H$ -связи), после чего энергия перераспределяется по всему кластеру. С другой стороны, энергия из колебаний $C-H$ -связей ν_9 и ν_{11} этилена непосредственно распределяется по всему кластеру. Наличие каналов релаксации энергии этих двух типов обусловлено существованием сильно связанных банных мод в фенольной части кластера и отсутствием таких мод в этиленовой части. Вместе с тем времена колебательной преддиссоциации при возбуждении изученных мод кластера различаются не так сильно: 90 пс при возбуждении связи $O-H$ и 120 пс при возбуждении связей $C-H$ (табл. 1).

Возможность реализации пространственной селективности возбуждения кластеров изучалась в работе [349], где исследовался процесс релаксации колебательной энергии при возбуждении ферми-полиад-колебания связи $C-H$ в димере Bz_2 и тримере Bz_3 бензола с пикосекундным временным разрешением. В случае Bz_2 была достигнута пространственная селективность возбуждения в структуре Т-образной формы при использовании изотопно-замещённого гетеродимера hd , где $h = C_6H_6$, $d = C_6D_6$. Полученный результат был сопоставлен с полученным для гомодимера hh . В гетеродимере hd два изомера: h (ножка) d (верхушка) (h (stem) d (top)) и h (верхушка) d (ножка) (h (top) d (stem)) — показывают заметную пространственную зависимость внутрикластерного перераспределения колебательной энергии. Время IVR части "ножка" (h (ножка) d (верхушка), 140–170 пс) примерно в 2,5 раза меньше времени IVR части "верхушка" (h (верхушка) d (ножка), 370–400 пс).

В индуцированных (transient) УФ-спектрах возникает широкий электронный переход благодаря банным модам, который постепенно исчезает на наносекундном временном масштабе. Индуцированный спектр на раз-

Таблица 1. Времена внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (τ_{IVR-1}), внутрикластерного перераспределения колебательной энергии (τ_{IVR-2}) и колебательной преддиссоциации (τ_{VP}) кластера фенол- d_0 –этилен [49]

Возбуждаемая мода	Частота, см^{-1}	τ_{IVR-1} , пс	τ_{IVR-2} , пс	τ_{VP} , пс
Фенольная связь OH	3580	10 ± 2	20 ± 4	90 ± 10
Этиленовая связь CH (ν_9)	3104	— *	62 ± 8	100 ± 10
Фенольная связь CH	3054	≤ 5	20 ± 3	120 ± 20

* Согласно экспериментальным данным, при возбуждении валентного колебания $C-H$ -связи этилена имеет место релаксация энергии в первой стадии сразу во всём кластере.

Таблица 2. Времена релаксации колебательной энергии в димере и тримере бензола после ИК-возбуждения ферми-полиад (полосы а, б и в) валентного колебания СН [349]

Время релаксации	Полоса а		Полоса б		Полоса в		
	<i>hd</i>	<i>hh</i>	<i>hd</i>	<i>hh</i>	<i>hd</i>	<i>hh</i>	<i>hdd</i>
τ_1 , пс	—*	—*	140 ± 10	120 ± 10	160 ± 10	140 ± 10	$50 \pm 10^{**}$
Ножка	—*	—*	370 ± 20	360 ± 20	400 ± 20	420 ± 30	
Верхушка							
τ_2 , пс			200–700				$300 \pm 100^{**}$
τ_{VP} , пс			2000–6000				$1000 \pm 200^{**}$

* Временные зависимости процесса распада не наблюдаются.
 ** Данные определены из временных зависимостей ионного сигнала dd^+ .

Таблица 3. Подгоночные параметры для описания наблюдаемых сигналов при возбуждении – зондировании комплексов фенол – вода [345]

Комплекс	Валентная мода	Частота, см^{-1}	Избыток энергии, см^{-1}	IVR-1, τ_1 , пс	IVR-2, τ_2 , пс	VP, τ_3 , пс
Фенол- d_0 – H_2O	ν_{OH}	3525	1525	4	6	40
Фенол- d_1 – D_2O	ν_{OD}	2600	600	12	24	100

Таблица 4. Вычисленная плотность колебательных состояний $\rho(E)$, полное число колебательных и вращательных состояний фрагментов W , предсказанные времена диссоциации τ_{RRKM} и измеренные времена колебательной преддиссоциации τ_3 [345]

Комплекс	$\rho(E) \times 10^5$, см	$W(E - E_D) \times 10^5$	τ_{RRKM} , пс	Эксперимент, τ_3 , пс
Фенол- d_0 – H_2O	1,85	4,8	100	40
Фенол- d_1 – D_2O	0,786	1,91	330	100

ных длинах волн имеет различные временные профили, которые описываются трёхступенчатой моделью релаксации колебательной энергии, включая процессы внутримолекулярной и внутрикластерной колебательной релаксации и колебательной преддиссоциации: начальное состояние \rightarrow баня-1 (внутримолекулярная релаксация) \rightarrow баня-2 (межмолекулярная или внутрикластерная релаксация) \rightarrow фрагменты. Эта модель хорошо описывает также временные профили формирования фрагментов, т.е. бензола. Тример Bz_3 тоже проявляет ступенчатый характер релаксации колебательной энергии, хотя на каждой ступени релаксация энергии происходит быстрее, чем в случае Bz_2 (табл. 2) [349].

Зависимость внутрикластерной динамики от энергии возбуждения исследовалась в работе [345], где изучалось влияние энергии возбуждения на времена релаксации колебательной энергии в комплексах, состоящих из водородсодержащих и дейтерозамещённых молекул фенола и воды.

На рисунке 20 показаны схема уровней энергии и схема релаксации колебательной энергии для водородсодержащей системы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, phenol- $d_0 - \text{H}_2\text{O}$) и дейтерозамещённой системы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OD} - \text{D}_2\text{O}$, phenol- $d_1 - \text{D}_2\text{O}$). На вставках в левой части рисунка показаны спектры колебаний фенольной связи $\text{O} - \text{H}$ в области частоты 3525 см^{-1} и фенольной связи $\text{O} - \text{D}$ в области частоты 2600 см^{-1} . В реальном времени исследовалось перераспределение энергии из фенольных колебательных мод OH/OD методом спектроскопии ИК-УФ-возбуждения – зондирования. Схема потенциальной энергии комплексов вдоль координаты водородной связи и возбуждаемые ИК-излучением уровни энергии показаны на рис. 21. Для детектирования населённости возбуждаемых ИК-лазерным импульсом и заселяемых в результате перераспределения энергии уровней использовался метод резонансной двухфотонной ионизации (R2PI) комплек-

сов через возбуждённое электронное состояние S_1 (см. рис. 20). По выходу ионов измерялись временные зависимости индуцированного при колебательном возбуждении комплексов УФ-поглощения на разных длинах волн излучения (рис. 22), из которых определялись времена внутримолекулярной (IVR-1) и внутрикластерной релаксации колебательной энергии (IVR-2) и времена колебательной преддиссоциации комплексов.

Полученные результаты анализировались с учётом трёхступенчатой модели релаксации энергии и сопоставлялись с данными расчёта на основе двух теоретических подходов: ангармонического силового поля и модели RRKM. Оба подхода подтверждают экспериментальные результаты (табл. 3 и 4) и указывают на важность связей между колебательными модами, от которых зависит константа скорости диссоциации комплекса фенол – вода, в котором диссоциация происходит после полной рандомизации энергии. Вычисления на основе ангармонического силового поля показали [345], что число связанных между собой уровней в случае $\text{O} - \text{H}$ связи больше, чем в случае $\text{O} - \text{D}$ связи, что согласуется с экспериментальными результатами. Время жизни относительно диссоциации комплекса по водородной связи можно трактовать в рамках теории RRKM. Модель RRKM описывает также различие времён жизни двух комплексов.

Согласно теории RRKM [357, 358] константа скорости диссоциации выражается в виде

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{W(E - E_D)}{\rho(E)}, \quad (7.4)$$

где $\rho(E)$ — плотность колебательных состояний в модах OH/OD при энергии E комплекса, h — постоянная Планка, E_D — энергия диссоциации комплекса по водородной связи, $W(E - E_D)$ — полное число квантовых состояний комплекса в переходном состоянии с

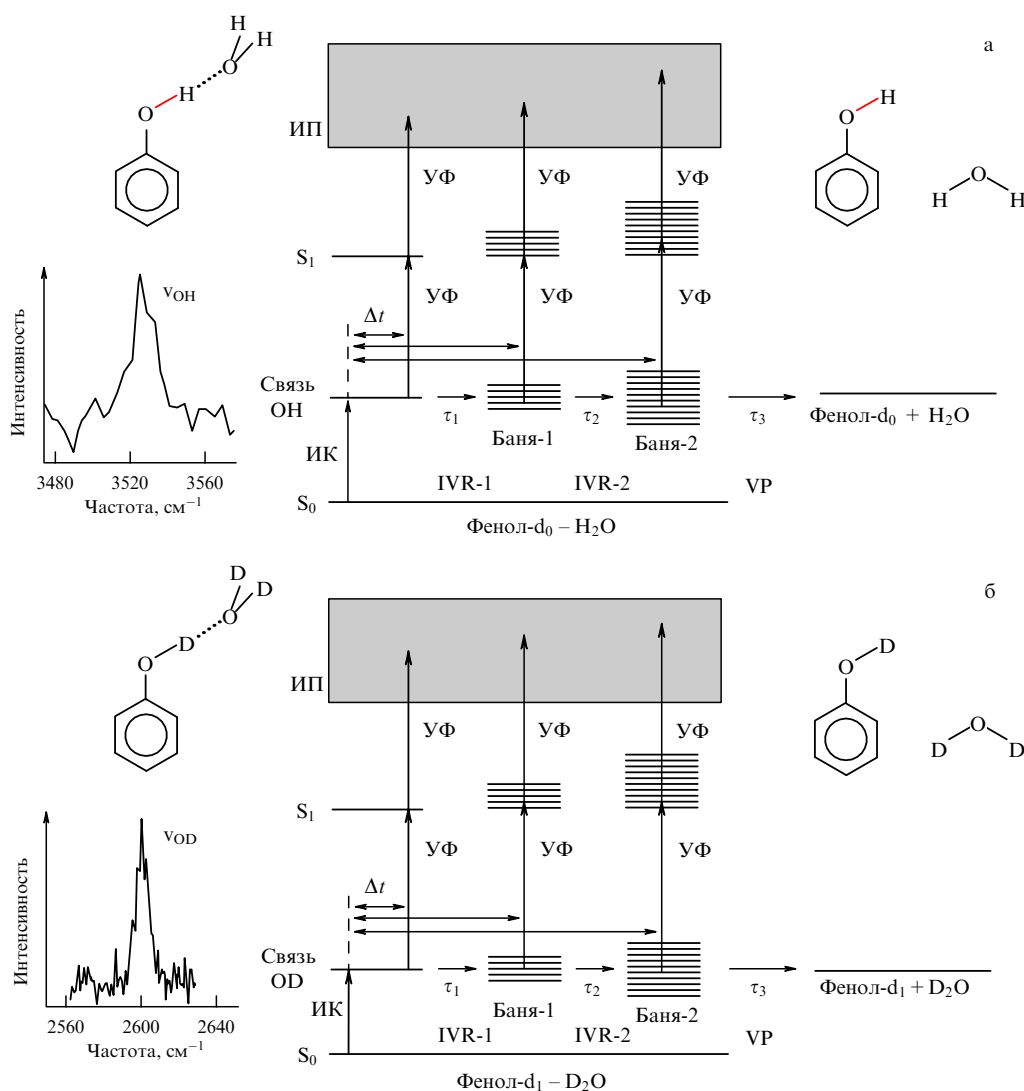


Рис. 20. (а) Схема уровней энергии в модели трёхступенчатой релаксации энергии для комплекса фенол- d_0 - H_2O и его ИК-спектр поглощения в области валентного колебания OH. (б) Схема уровней энергии в модели трёхступенчатой релаксации энергии для комплекса фенол- d_1 - D_2O и его ИК-спектр поглощения в области валентного колебания OD [345].

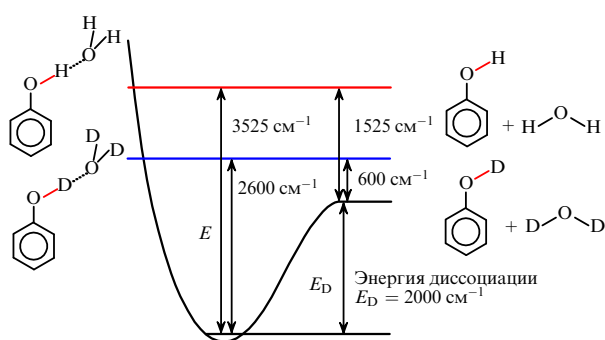


Рис. 21. Схематическая диаграмма потенциальной энергии комплексов фенол- d_0 - H_2O и фенол- d_1 - D_2O вдоль координаты водородной связи [345].

избытком энергии $E - E_D$ (см. рис. 21). Времена преддиссоциации комплексов, полученные в результате расчёта на основе теории RRKM и измеренные экспериментально, хорошо согласуются между собой [345] (см. табл. 3, 4).

В недавней в работе [170] представлены результаты первого экспериментального онлайн-наблюдения диссоциации молекулярных кластеров под действием резонансного фемтосекундного ИК-излучения. Рассмотрим более детально эти результаты. В качестве объекта исследования были выбраны кластеры молекул пентакарбонила железа — $(Fe(CO)_5)_n$. Молекулы $Fe(CO)_5$ имеют сильное поглощение в области длины волны 5 мкм, связанное с валентными колебаниями (моды ν_6 и ν_{10}) $C \equiv O$ -связи. Кластеры $(Fe(CO)_5)_n$ генерировались при газодинамическом расширении смеси молекул $Fe(CO)_5$ с аргоном (соотношение давлений $Fe(CO)_5/Ar = 1/50$) на выходе из импульсного сопла. Средний размер кластеров в пучке $250 \leq \bar{n} \leq 300$ [169, 170].

В экспериментах использовался титан-сапфировый лазер (Spectra-Physics, частота повторения импульсов 1 кГц, длина волны излучения $\lambda = 800$ нм, длительность импульса $\tau_p = 50$ фс). Излучение лазера разделялось на два канала. Излучение одного из них предназначалось для накачки оптического параметрического генератора с усилителем, которые использовались для генерации ИК-импульсов, необходимых для колебательного возбужде-

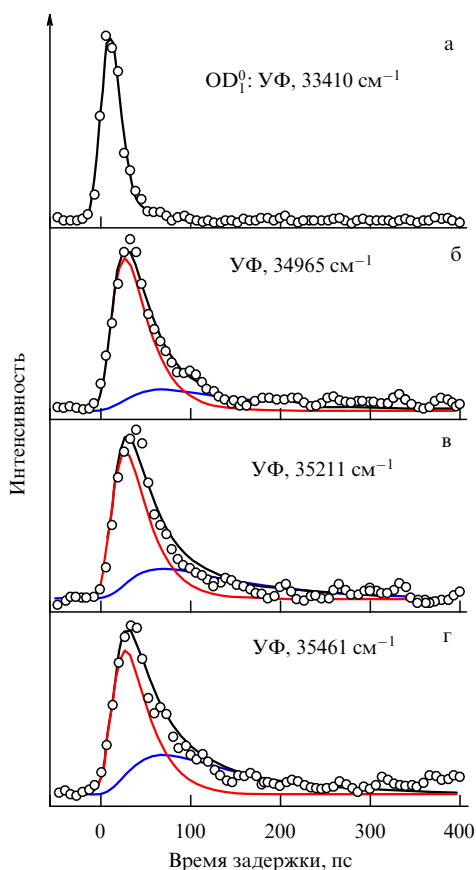


Рис. 22. (В цвете онлайн.) Временная эволюция спектров поглощения комплекса фенол- d_1 - D_2O на четырёх различных частотах УФ-излучения: (а) полоса OD_1^0 и (б–г) банные состояния. Кружки — экспериментально измеренные ионные сигналы в режиме накачка–зондирование. Красные и синие кривые показывают изменение населённости уровней в состояниях баня-1 и баня-2 соответственно (см. текст) [345].

ния кластеров. Излучение другого канала после удвоения частоты с помощью нелинейного кристалла использовалось для детектирования кластеров и образующихся фрагментов методом многофотонной ионизации УФ-излучением с помощью фотоионизационного масс-спектрометра. Были получены ИК-импульсы с частотой около 2000 см^{-1} и энергией до 17 мкДж и импульсы УФ-излучения ($\lambda = 400\text{ нм}$) длительностью около 100 фс. В экспериментах двух разных типов [170] использовались ИК-импульсы с шириной спектра на полувысоте (FWHM) $\approx 105\text{ см}^{-1}$ и $\approx 185\text{ см}^{-1}$. Длительности ИК-импульсов при этом составляли соответственно около 220 и 160 фс.

При многофотонной ионизации молекул $Fe(CO)_5$ фемтосекундными импульсами на длине волны $\lambda = 400\text{ нм}$ в масс-спектре присутствует пик от молекулярного иона (рис. 23а). Это предоставляет возможность детектировать свободные молекулы в пучке.

Типичный масс-спектр ионных продуктов, образующихся при ионизации кластеров $(Fe(CO)_5)_n$ фемтосекундным излучением на длине волны $\lambda = 400\text{ нм}$, показан на рис. 23б. В масс-спектре присутствует "гребёнка" пиков от ионов с массами, превышающими массу молекулярного иона $Fe(CO)_5^+$. Эти ионные пики соответствуют осколкам кластеров. Они имеют структуру

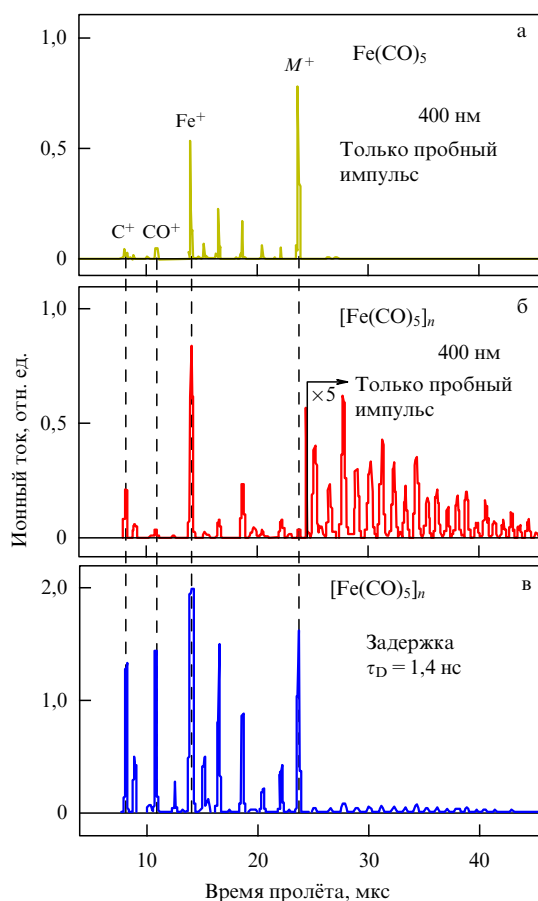


Рис. 23. (а) Времяпролётный масс-спектр молекулярного пучка $Fe(CO)_5$ (длительность импульса пучка 200 мкс), M^+ — молекулярный ион. (б) Масс-спектр кластерного пучка (длительность импульса 300 мкс, для наглядности сигнал для кластеров увеличен в пять раз). (в) Времяпролётный масс-спектр кластерного пучка в режиме ИК-УФ-возбуждения–зондирования. Задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами 1,4 нс [170].

$Fe_x(CO)_y$, и отстоят друг от друга на величину, соответствующую массе одного лиганда CO (28 а.е.м.). Их наличие в масс-спектре позволяет детектировать кластеры в пучке на фоне мономеров. При ионизации самих кластеров на этой длине волны в масс-спектре образуется очень мало молекулярных ионов $Fe(CO)_5^+$, что делает возможным детектирование молекул, формирующихся при распаде кластеров под действием ИК-излучения.

Масс-спектр, полученный при облучении кластеров $(Fe(CO)_5)_n$ фемтосекундным ИК-импульсом, который колебательно возбуждает молекулы в кластере, и УФ-импульсом, показан на рис. 23в. Плотность энергии ИК-импульса $\Phi_{IR} = 32\text{ мДж см}^{-2}$, временная задержка между ИК- и УФ-импульсами 1,4 нс. Наблюдается значительное уменьшение кластерных ионных пиков и увеличение ионных пиков от молекул, в том числе материнского ионного пика $Fe(CO)_5^+$. Именно увеличение сигнала от мономеров является хорошим маркером при изучении процесса распада кластеров.

Кинетические кривые выхода молекулярного иона $Fe(CO)_5^+$ в зависимости от времени задержки между импульсами накачки и зондирования, отражающие появление свободных молекул в результате распада кластеров, индуцированного фемтосекундным ИК-излучением, приведены на рис. 24. Данные получены в двух

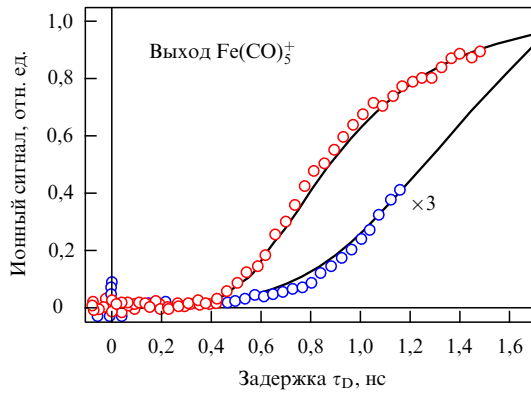


Рис. 24. (В цвете онлайн.) Зависимости выхода молекулярного иона $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами в случае возбуждения кластеров $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n$ ИК-импульсом с шириной спектра 105 см^{-1} при плотности энергии $\Phi_{\text{IR}} = 32 \text{ мДж см}^{-2}$ (красные кружки) и ИК-импульсом с шириной спектра 185 см^{-1} при плотности энергии $\Phi_{\text{IR}} = 25 \text{ мДж см}^{-2}$ (синие кружки, для наглядности сигнал увеличен в три раза). Сплошные кривые — результаты расчёта в рамках двухступенчатой модели релаксации энергии (см. текст) [170].

сериях экспериментов, выполненных с ИК-импульсами с разной шириной спектра излучения. Установлено, что при использовании более узкополосного излучения (красные кружки на рис. 24) наблюдается быстрое увеличение сигнала при задержках начиная с $\tau_D \approx 400 \text{ пс}$, которое переходит к насыщению на временах более 1 нс. В случае излучения с более широким спектром (синие кружки на рис. 24) наблюдается только начальная стадия возрастания сигнала. Характерной особенностью полученных кривых является наличие некоторого "времени индукции". Последнее указывает на то, что процессу фрагментации кластеров с образованием свободных молекул предшествуют релаксационные процессы с характерным временным масштабом около 10^{-10} с . В случае возбуждения кластеров ИК-излучением с более широким спектром "время индукции" больше, чем в случае их возбуждения излучением с менее широким спектром. Это, по мнению авторов [170], может быть связано с различием величин поглощённой кластерами энергии в рассматриваемых двух случаях из-за разной ширины спектров ИК-импульсов и различных плотностей энергии Φ_{IR} : 32 и 25 мДж см⁻² — в случаях импульсов со спектральной шириной 105 и 185 см⁻¹ соответственно.

Анализ полученных результатов позволил авторам [170] сделать вывод о том, что при возбуждении кластеров $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n$ фемтосекундными ИК-лазерными импульсами фрагментацию этих кластеров можно рассматривать как процесс последовательного испарения из них молекул. Испарение молекул происходит в результате нагрева кластера вследствие процессов внутримолекулярной и внутрикластерной (межмолекулярной) релаксации поглощённой энергии из первоначально возбуждённых ИК-излучением молекул кластера. На основе этой идеи авторы [170] разработали модель, которая довольно хорошо описывает наблюдаемое в экспериментах поведение молекулярного ионного сигнала $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ в зависимости от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами.

В принятой модели предполагается [170], что величина ионного сигнала $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ определяется средним

размером кластера \bar{n} , его первоначальной температурой T_0 (оба этих параметра зависят от условий формирования кластеров), энергией ΔE , необходимой для испарения молекулы из кластера в режиме последовательного испарения, эффективным сечением ИК-поглощения кластера и константами скорости релаксации энергии. Внутренняя энергия кластера из n молекул в общем виде выражается как

$$E_{\text{cl}}(T, n) = (3n - 6)k_{\text{B}}T + nE_{\text{vib}}(T), \quad (7.5)$$

где первый член в правой части обозначает колебательную энергию частиц в кластере, а второй — внутреннюю колебательную энергию n индивидуальных молекул, T — температура кластера в состоянии, близком к равновесному. Величина E_{vib} была рассчитана на основе известных частот колебаний молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Поглощённая кластером энергия ИК-излучения определялась из соотношения

$$E_{\text{abs}} = n\sigma\Phi_{\text{IR}}, \quad (7.6)$$

где n — размер кластера, σ — сечение поглощения для одной молекулы. Константы скорости диссоциации k_{diss} кластера рассчитывались на основе предложенной и развитой в работах [310–313] (см. также [314]) концепции "испарительного ансамбля", который формируется охлаждающимися кластерами в результате последовательного испарения частиц.

Как следует из указанных работ, константы скоростей диссоциации (испарения) определяются соотношением вида (6.3). Зависящую от размера кластера предэкспоненциальную константу A , входящую в (6.3), можно оценить из соотношения $A(n) = 3 \times 10^{13} n^{2/3} \times \exp(6,0/n^{1/3})$ [312] ($A = 3,13 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ для $n = 260$). В общем случае ΔE также является функцией размера кластера: $\Delta E(n) = \Delta E f(n)$. Однако выражение для $f(n)$ заметно влияет на ΔE только для малых кластеров [314, 323], поэтому в работе [170] величина ΔE при моделировании была принята постоянной.

Заспённая в колебаниях $\text{C}\equiv\text{O}$ энергия в процессе релаксации переходит в межмолекулярные колебания кластера. Это приводит к возрастанию его температуры согласно соотношению (7.5). Увеличение температуры кластера в свою очередь приводит к возрастанию константы скорости диссоциации k_{diss} , и скорость этого возрастания определяется величиной поглощённой кластером энергии E_{abs} и константами скорости релаксации энергии. Монотонное возрастание температуры кластера продолжается до тех пор, пока величина k_{diss}^{-1} не сравняется со временем, прошедшим с момента ИК-возбуждения. В этот момент испаряется первая молекула из кластера. Каждая испаряющаяся молекула уносит из кластера энергию ΔE , что приводит к его охлаждению. При этом новая температура T' кластера определяется из баланса энергии:

$$E_{\text{cl}}(T', n) = E_{\text{cl}}(T, n - 1) + E_{\text{mol}}(T) + \Delta E, \quad (7.7)$$

где $E_{\text{mol}}(T) = (7/2)k_{\text{B}}T + E_{\text{vib}}(T)$ — энергия испарившейся молекулы. Дальнейшая эволюция температуры кластера на временном масштабе порядка нескольких наносекунд определяется конкуренцией между процессами нагрева вследствие релаксационных процессов и

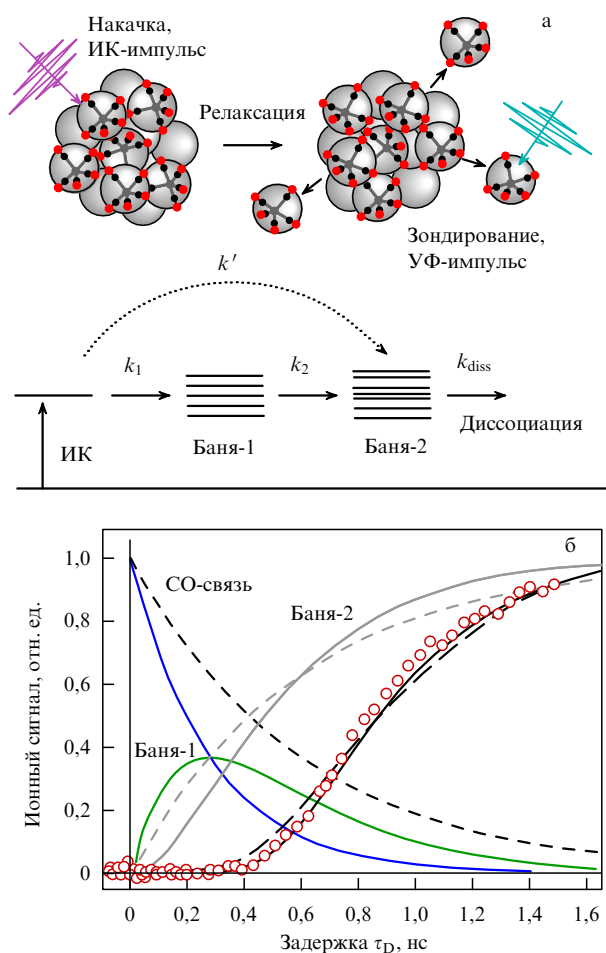


Рис. 25. (В цвете онлайн.) (а) Схематическая диаграмма потока энергии в возбуждённом ИК-излучением кластере $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n$. Показаны две схемы релаксации энергии: в одну банную моду (с константой скорости релаксации k') и последовательно в две банные моды (с константами скорости релаксации k_1 и k_2). (б) Нормированные временные профили, описывающие перераспределение колебательной энергии и выход диссоциации кластеров $(\text{Fe}(\text{CO})_5)_n$. Результаты расчёта для двух- и одноступенчатой моделей релаксации колебательной энергии показаны соответственно сплошными и штриховыми кривыми. Экспериментальные данные, полученные с ИК-импульсом со спектральной шириной 105 см^{-1} (красные кружки), нормированы на максимальную расчётную величину сигнала [170].

охлаждения в результате последовательного испарения молекул.

Взяв за основу приведённые выше соотношения, для описания релаксационных процессов в кластерах авторы [170] использовали приближение скоростных уравнений. Рассматривались модели одно- и двухступенчатой релаксации энергии (рис. 25а). В двухступенчатой модели энергия колебаний связи $\text{C}\equiv\text{O}$ сначала распределяется между низкочастотными модами молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (баня-1) с константой скорости k_1 . Вслед за этим происходит процесс межмолекулярного перераспределения энергии (баня-2) с константой скорости k_2 . Наконец, кластеры, находящиеся в моде баня-2, диссоциируют с константой скорости k_{diss} . В модели одноступенчатой релаксации предполагается, что энергия колебаний связи $\text{C}\equiv\text{O}$ распределяется сразу между всеми внутренними и межмолекулярными модами кластера (баня-2) с константой скорости k' .

Точно определить скорости релаксации k_1 и k_2 авторы [170] не смогли, поскольку в эксперименте не удалось наблюдать эволюцию населённостей низкочастотных мод молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (баня-1 на рис. 24а). По этой причине при модельных расчётах k_1 и k_2 были приняты равными между собой. Данное предположение не следует из эксперимента. Экспериментальные результаты хорошо описываются как моделью одноступенчатой релаксации с временем $(k')^{-1} = 600 \text{ пс}$, так и моделью двухступенчатой релаксации с временами $k_1^{-1} = k_2^{-1} = 280 \text{ пс}$. Тем не менее моделирование именно двухступенчатого механизма релаксации энергии позволило получить наилучшее согласие с экспериментальными данными (рис. 25б). Время 280 пс неплохо согласуется с временем релаксации для молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в растворителе, где релаксационный процесс также проходит в две ступени. Энергия из колебаний связи $\text{C}\equiv\text{O}$ первоначально перераспределяется среди низкочастотных мод молекулы примерно за 150 пс, и лишь затем происходит её релаксация в растворителе [361].

8. Заключение

Основным достижением и главным результатом выполненных в рассмотренных работах исследований являются установление физических закономерностей и измерение времён релаксации поглощённой энергии при лазерном ИК-возбуждении в сложных квантовых системах — кластерах, состоящих из многоатомных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми силами. Важными являются также результаты изучения строения и структуры этих систем. В ходе проведённых в цитируемых работах исследований установлены многие характеристики ИК-фотодиссоциации и ИК-фотофрагментации молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов: характер и эффективность фрагментации, каналы и времена релаксации энергии, а также каналы и времена их распада. Изучена зависимость этих характеристик от параметров возбуждающего лазерного излучения (длины волны, длительности и энергии лазерного импульса), от каналов ввода и релаксации энергии, а также от состава, структуры и окружения самих кластеров.

Рассмотренные методы генерации кластерных пучков (генерация кластеров в газодинамических струях, лазерный метод генерации молекулярных комплексов, содержащих атомы металлов, допирование кластеров атомами и молекулами) позволяют получать однородные и смешанные молекулярные кластеры и атомно-молекулярные комплексы с разными размерами, структурой, строением и элементным составом. Методы селекции кластеров по размерам (масс-спектрометрический метод, метод дифракции кластерами атомами, мечение кластеров молекулами или атомами с низкой энергией ионизации) позволяют получать или селективно детектировать кластеры заданного размера в кластерном пучке с широким распределением кластеров по размерам. Это открывает большие возможности для исследования индуцированных лазером внутрикластерных процессов в кластерах определённого размера.

Показано, что методы лазерной ИК-фотодиссоциации и ИК-фотофрагментации молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов являются мощными спектроскопическими методами исследования взаимодействия излучения с веществом на атомно-молекуляр-

ном уровне. С помощью этих методов получена обширная и ценная информация о строении, структуре и динамике молекулярных кластеров и комплексов, силе связи и каналах релаксации энергии в них, стабильных конфигурациях и координационных числах, а также о каналах фрагментации и влиянии на неё окружения. Изучены спектры фотодиссоциации и фотофрагментации многих молекулярных кластеров и атомно-молекулярных комплексов и распределение энергии в образующихся фрагментах. С помощью метода ИК-фотодиссоциационной спектроскопии наблюдались фазовые переходы в больших молекулярных кластерах воды.

Установлено, что фрагментация молекулярных кластеров при возбуждении лазерными импульсами длительностью около 100 нс носит статистический характер и не зависит от канала ввода энергии. Статистический характер распада кластеров подтверждается экспериментами по возбуждению кластеров непрерывным и импульсным ИК-излучением. Скорость фрагментации существенно зависит от окружения и структуры кластеров. При возбуждении кластеров пикосекундными и фемтосекундными лазерными импульсами поглощённая энергия вначале распределяется внутри возбуждаемых молекул, а затем внутри всего кластера. Получены данные как о скоростях внутримолекулярной и внутрикластерной колебательной релаксации энергии в кластерах, так и о динамике их фрагментации.

Показано, что в молекулярных кластерах релаксация колебательной энергии имеет многоступенчатый характер, а процесс диссоциации характеризуется экспоненциальной зависимостью от плотности энергии возбуждения и хорошо описывается в рамках модели испарительного ансамбля. Фрагментацию кластеров можно рассматривать как процесс последовательного испарения молекул из нагретого лазером кластера. В большинстве случаев распад кластеров хорошо описывается статистической теорией мономолекулярного распада. В то же время в экспериментах наблюдалась и отличная от статистической распада, более быстрая, фрагментация кластеров. Показана возможность реализации пространственной селективности возбуждения в кластерах. В связи с этим большой интерес представляет проведение экспериментов по наблюдению пространственной селективности в кластерах, имеющих несколько ван-дер-ваальсовых связей с разными энергиями (например, в тримерах из разных молекул).

Установлено (на примере кластеров $(CF_3I)_n$), что свободные кластеры и кластеры, локализованные внутри или на поверхности больших кластеров инертного газа, Xe_m , имеют разную устойчивость к фрагментации под действием ИК-излучения и разные зависимости вероятности фрагментации от плотности потока энергии ИК-излучения. Наиболее сильная зависимость вероятности фрагментации от плотности энергии, а также фрагментация при малых плотностях энергии наблюдаются для свободных кластеров, более слабая зависимость присуща кластерам, локализованным внутри кластеров инертного газа, а наиболее слабая зависимость свойственна кластерам, находящимся на поверхности кластеров инертного газа. Основной причиной более высокой стабильности (менее эффективной ИК-фрагментации) кластеров, локализованных внутри или на поверхности кластеров инертного газа, является наличие для них эффективного канала релаксации поглощённой энер-

гии — испарения атомов инертного газа. Различие в характере полученных зависимостей может быть связано также с тем, что кластеры разных типов имеют разную энергетическую структуру из-за различия размеров, температуры и геометрической структуры.

Автор выражает глубокую благодарность В.М. Апатину, В.Н. Лохману, Н.-Д.Д. Огурку, А.Н. Петину, Д.Г. Пойдашеву и Е.А. Рябову за совместную работу и плодотворные обсуждения в ходе проведения исследований по фрагментации кластеров, результаты которых изложены в разделах 6 и 7. А.Н. Петина автор благодарит также за помощь при подготовке рисунков. Автор признателен А.Н. Макаровой и Е.А. Николаевой за помощь над литературой. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 12-02-00401 и 15-02-04927).

Список литературы

1. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams* Vol. 2 *Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Vol. 32) (Berlin: Springer, 2000)
2. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
3. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
4. Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (NATO ASI Series. Ser. C, Vol. 374) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
5. Tagaki T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
6. Billups W E, Ciufolini M A (Eds) *Buckminsterfullerenes* (New York: VCH, 1993)
7. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 52) (Berlin: Springer-Verlag, 1994)
8. Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
9. Kreibitz U, Vollmer M *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer Series in Materials Science, Vol. 25) (Berlin: Springer, 1995)
10. Kondow T, Kaya K, Terasaki A (Eds) *Structures and Dynamics of Clusters: Proc. of the Yamada Conf. XLIII on Structures and Dynamics of Clusters, May 10–13, 1995, Shizuoka, Japan* (Frontiers Science Series, Vol. 16) (Tokyo: Universal Acad. Press, 1996)
11. Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Series. Ser. E, Vol. 313) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
12. Yoshimura S, Chang R P H *Supercarbon: Synthesis, Properties, and Applications* (Springer Series in Materials Science, Vol. 33) (Berlin: Springer, 1998)
13. Hirsch A (Ed.) *Fullerenes and Related Structures* (Topics in Current Chemistry, Vol. 199) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1998)
14. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
15. Campargue R (Ed.) *Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000* (Berlin: Springer, 2001)
16. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии, биологии* (М. – Ижевск: РХД, 2001)
17. Havenith-Newen M *Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters: An Introduction to Intermolecular Forces* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 176) (Berlin: Springer, 2002)
18. Hertel I V, Radloff W *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897 (2006)
19. Макаров Г Н *УФН* **176** 121 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)
20. Popok V N, Campbel E E B *Rev. Adv. Mater. Sci.* **11** 19 (2006)
21. Popok V N *Mater. Sci. Eng. R* **72** 137 (2011)
22. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003); Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)
23. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008); Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)

24. Fennel Th et al. *Rev. Mod. Phys.* **82** 1793 (2010)
25. Popok V N et al. *Surf. Sci. Rep.* **66** 347 (2011)
26. Mesdagh J M et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **16** 215 (1997)
27. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
28. Miller R E, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992) p. 192
29. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
30. Haberland H, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 52, Ed. H Haberland) (Berlin: Springer-Verlag, 1994) p. 374
31. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993); Eletsii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **36** 202 (1993)
32. Buck U, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, Vol. 35, Eds B Bederson, H Walther) (Amsterdam: Elsevier, 1995) p. 121
33. Buck U, Huisken F *Chem. Rev.* **100** 3863 (2000)
34. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995); Eletsii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **38** 935 (1995)
35. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
36. Bačić Z, Miller R E *J. Phys. Chem.* **100** 12945 (1996)
37. Castleman A W (Jr.), Bowen K H (Jr.) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
38. Gspann J, in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (NATO ASI Series. Ser. E, Vol. 313, Ed. T P Martin) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996) p. 443
39. Kohler B et al. *Adv. Chem. Phys.* **101** 83 (1997)
40. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997); Eletsii A V *Phys. Usp.* **40** 899 (1997)
41. Christen W, Even U *J. Phys. Chem. A* **102** 9420 (1998)
42. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
43. Smalley R E *Rev. Mod. Phys.* **69** 723 (1997); Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
44. Curl R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 691 (1997); Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
45. Kroto H *Rev. Mod. Phys.* **69** 703 (1997); Крото Г *УФН* **168** 343 (1998)
46. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000); Eletsii A V *Phys. Usp.* **43** 111 (2000)
47. Раков Э Г *Успехи химии* **69** 41 (2000); Rakov E G *Russ. Chem. Rev.* **69** 35 (2000)
48. Yamada I, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 195 (2005)
49. Yamada Y, Katsumoto Y, Ebata T *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1170 (2007)
50. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
51. Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
52. Lugovoj E et al., in *Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000* (Ed. R Compargue) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
53. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004); Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)
54. Сорокин П Б, Чернозатонский Л А *УФН* **183** 113 (2013); Sorokin P B, Chernozatonskii L A *Phys. Usp.* **56** 105 (2013)
55. Елецкий А В и др. *УФН* **181** 233 (2011); Eletsii A V et al. *Phys. Usp.* **54** 227 (2011)
56. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010); Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)
57. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007); Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)
58. Лозовик Ю Е, Попов А М *УФН* **177** 786 (2007); Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Usp.* **50** 749 (2007)
59. Харламова М В *УФН* **183** 1145 (2013); Kharlamova M V *Phys. Usp.* **56** 1047 (2013)
60. Rubahn H G *Nanophysik und Nanotechnologie* (Stuttgart: Teubner Verlag, 2002)
61. Fahrner W *Nanotechnologie und Nanoprozesse* (Berlin: Springer, 2003)
62. Cao G *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (London: Imperial College Press, 2004)
63. Rao C N R, Thomas P J, Kulkarni G U *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications* (Springer Series in Materials Science, Vol. 95) (Berlin: Springer, 2007)
64. Климов В В *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2010); Klimov V *Nanoplasmonics* (Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014)
65. Макаров Г Н *УФН* **183** 673 (2013); Makarov G N *Phys. Usp.* **56** 643 (2013)
66. Snyder E M, Buzza S A, Castleman A W (Jr.) *Phys. Rev. Lett.* **77** 3347 (1996)
67. Calvayrac F et al. *Phys. Rep.* **337** 493 (2000)
68. Karras G, Kosmidis C *Int. J. Mass Spectrom.* **290** 133 (2010)
69. Badani P M et al. *AIP Adv.* **1** 042164 (2011)
70. Iwan B et al. *Phys. Rev. A* **86** 033201 (2012)
71. Макаров Г Н *УФН* **179** 487 (2009); Makarov G N *Phys. Usp.* **52** 461 (2009)
72. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000); Krainov V P, Smirnov B M *Phys. Usp.* **43** 901 (2000)
73. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
74. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
75. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **57** 369 (1998)
76. Zweiback J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
77. Крайнов В П, Смирнов М Б, Смирнов М Б *УФН* **177** 953 (2007); Krainov V P, Smirnov B M, Smirnov M B *Phys. Usp.* **50** 907 (2007)
78. Ditmire T *Nature* **386** 54 (1997)
79. Last I, Jortner J J. *Phys. Chem. A* **102** 9655 (1998)
80. Springate E et al. *Phys. Rev. A* **61** 044101 (2000)
81. Auguste T et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 147 (2001)
82. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 88 (2002); Skobelev I Yu *JETP* **94** 73 (2002)
83. Maltsev A, Ditmire T *Phys. Rev. Lett.* **90** 053002 (2003)
84. Parra E et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 118 (2003)
85. McPherson A et al. *Nature* **370** 631 (1994)
86. Dobosz S et al. *Phys. Rev. A* **56** R2526 (1997)
87. Стенц К и др. *Квантовая электроника* **30** 721 (2000); Stenz C et al. *Quantum Electron.* **30** 721 (2000)
88. Junkel-Vives G C et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71** 417 (2001)
89. Скобелев И Ю и др. *ЖЭТФ* **121** 1124 (2002); Skobelev I Yu *JETP* **94** 966 (2002)
90. Magunov A I et al. *Laser Part. Beams* **21** 73 (2003)
91. Фукуда Й и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 146 (2003); Fukuda Y et al. *JETP Lett.* **78** 115 (2003)
92. Fukuda Y et al. *Laser Part. Beams* **22** 215 (2004)
93. Kim K Y et al. *Phys. Rev. E* **73** 066403 (2006)
94. Gordienko V M et al. *Eur. Phys. J D* **67** (3) 55 (2013)
95. Gordienko V M et al. *Laser Phys. Lett.* **11** 036003 (2014)
96. Ditmire T et al. *Nature* **398** 489 (1999)
97. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2634 (2000)
98. Zweiback J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3640 (2000)
99. Last I, Jortner J J. *Phys. Chem. A* **106** 10877 (2002)
100. Madison K W et al. *Phys. Rev. A* **70** 053201 (2004)
101. Buerkens F et al. *Phys. Rev. E* **74** 016403 (2006)
102. Zhang H et al. *Appl. Phys. Express* **7** 026401 (2014)
103. Liu J S et al. *Chin. J. Phys.* **52** 524 (2014)
104. Klir D et al. *Phys. Plasmas* **22** 093117 (2015)
105. Farizon B, Farizon M, Gaillard M J *Int. J. Mass Spectrom.* **192** 259 (1999)
106. Campbell E E B et al. *CR Phys.* **3** 341 (2002)
107. Smirnov B M *Письма в ЖЭТФ* **81** 8 (2005); *JETP Lett.* **81** 6 (2005)
108. Beuhler R J, Friedlander G, Friedman L *Phys. Rev. Lett.* **63** 1292 (1989)
109. Beuhler R J et al. *J. Phys. Chem.* **94** 7665 (1990)
110. Vandenbosch R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 116 (1994)
111. Fallavier M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 122 (1994)
112. Fortov V E et al. *Int. J. Impact Eng.* **17** 323 (1995)
113. Christen W, Even U *Eur. Phys. J. D* **9** 29 (1999)
114. Yasumatsu H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 901 (1996)
115. Yasumatsu H, Terasaki A, Kondow T *J. Chem. Phys.* **106** 3806 (1997)
116. Schek I et al. *Chem. Phys. Lett.* **257** 273 (1996)
117. Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem.* **99** 13713 (1995)
118. Raz T, Levine R D *Chem. Phys. Lett.* **246** 405 (1995)
119. Gupta M, Walters E A, Blais N C *J. Chem. Phys.* **104** 100 (1996)
120. Qi L, Sinnott S B *J. Phys. Chem. B* **101** 6883 (1997)

121. Kornweitz H, Raz T, Levine R D *J. Phys. Chem. A* **103** 10179 (1999)
122. Nguen T-N V et al. *J. Chem. Phys.* **119** 7451 (2003)
123. Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **46** 397 (1990)
124. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
125. Takaoka G H, Ishikawa J, Tagaki T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
126. Yamada I, Takaoka G H *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 2121 (1993)
127. Cleveland C L, Landman U *Science* **257** 355 (1992)
128. Haberland H, Insepov Z, Moseler M *Phys. Rev. B* **51** 11061 (1995)
129. Kraft J *Surf. Coat. Technol.* **158-159** 131 (2002)
130. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 887 (1996)
131. Cheng H-P, Landman U *J. Phys. Chem.* **98** 3527 (1994)
132. Bromann K et al. *Surf. Sci.* **377** 1051 (1997)
133. Palmer R E, Pratontep S, Boyen H-G *Nature Mater.* **2** 443 (2003)
134. Melinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
135. Perez A et al. *J. Phys. D* **30** 709 (1997)
136. Mélinon P et al. *CR Phys.* **3** 273 (2002)
137. Perez A et al. *Mater. Transact.* **42** 1460 (2001)
138. Gaudry M et al. *Phys. Rev. B* **67** 155409 (2003)
139. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
140. Habrich W et al. *J. Chem. Phys.* **96** 8104 (1992)
141. Jena P, Khanna S N, Rao B K *Surf. Rev. Lett.* **3** 993 (1996)
142. Rao B K, Khanna S N, Jena P *J. Cluster Sci.* **10** 477 (1999)
143. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
144. Gruber A, Gspann J, Hoffmann H *Appl. Phys. A* **68** 197 (1999)
145. Rattunde O et al. *J. Appl. Phys.* **90** 3226 (2001)
146. Qiang Y et al. *Surf. Coat. Technol.* **101** 27 (1998)
147. Yamaguchi Y, Gspann J, Inaba T *Eur. Phys. J. D* **24** 315 (2003)
148. Yamada I, Matsuo J, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 820 (2003)
149. Insepov Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206** 846 (2003)
150. Xirouchaki C *Vacuum* **73** 123 (2004)
151. Aoki T, Matsuo J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 265 (2007)
152. Zimmermann S, Urbassek H M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** 208 (2007)
153. Popok V N *Rev. Adv. Mat. Sci.* **38** 7 (2014)
154. Yamada I et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **19** 12 (2015)
155. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
156. Geim A K *Science* **324** 1530 (2009)
157. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
158. Rao C N R et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 7752 (2009)
159. Allen M J, Tung V C, Kaner R B *Chem. Rev.* **110** 132 (2010)
160. Geim A K *Rev. Mod. Phys.* **83** 851 (2011); Геїм А К *УФН* **181** 1284 (2011)
161. Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011); Новоселов К С *УФН* **181** 1299 (2011)
162. Rotermund F, Petrov V, Noack F *Opt. Commun.* **185** 177 (2000)
163. Keller U *Nature* **424** 831 (2003)
164. Rullière C (Ed.), *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments* 2nd ed. (New York: Springer, 2005)
165. Winkel J F et al. *J. Chem. Phys.* **103** 5177 (1995)
166. Zhou X et al. *J. Phys. Chem. A* **117** 1514 (2013)
167. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Chem. Phys.* **333** 85 (2007)
168. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А *ЖЭТФ* **135** 835 (2009); Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *JETP* **108** 727 (2009)
169. Apatin V M et al. *Eur. Phys. J. D* **67** 66 (2013)
170. Poydashev D G et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 11177 (2014)
171. Apatin V M et al. *Laser Phys. Lett.* **12** 016002 (2015)
172. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **147** 218 (2015); Apatin V M et al. *JETP* **120** 191 (2015)
173. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **97** 800 (2013); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **97** 697 (2013)
174. Casassa M P *Chem. Rev.* **88** 815 (1988)
175. Nesbitt D J *Chem. Rev.* **88** 843 (1988)
176. Hagena O F, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974) p. 93
177. Mandrich M L, Reents W D (Jr.), Bondebey V E, in *Atomic and Molecular Clusters* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 68, Ed. E R Bernstein) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
178. Dunkan M A *Rev. Sci. Instrum.* **83** 041101 (2012)
179. Hagena O F *Z. Phys. D* **4** 291 (1987)
180. Miller D R, in *Atomic and Molecular Beam Methods* (Ed. G Scoles) Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 14
181. Hagena O F, Obert W J *J. Chem. Phys.* **56** 1793 (1972)
182. Hagena O F *Surf. Sci.* **106** 101 (1981)
183. Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
184. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994); Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 621 (1994)
185. Wörmer J et al. *Chem. Phys. Lett.* **159** 321 (1989)
186. Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
187. Abraham O et al. *Phys. Fluids* **24** 1017 (1981)
188. Grieves G A et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **204** 223 (2001)
189. Foster N R et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 11055 (2000)
190. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)
191. Henkes P R W, Klingelhöfer R *Vacuum* **39** 541 (1989)
192. Gspann J *Microelectron. Eng.* **27** 517 (1995)
193. Gough T E, Knight D G, Scoles G *Chem. Phys. Lett.* **97** 155 (1983)
194. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
195. Harms J, Toennies J P, Dalfovo F *Phys. Rev. B* **58** 3341 (1998)
196. Dietz T G et al. *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
197. Powers D E et al. *J. Phys. Chem.* **86** 2556 (1982)
198. Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
199. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
200. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
201. Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
202. Heath J R et al. *J. Chem. Phys.* **83** 5520 (1985)
203. Dunkan M A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** 63 (1997)
204. Dunkan M A *J. Mol. Spectrosc.* **266** 63 (2011)
205. Guo B C, Castleman A W (Jr.) *Adv. Metal Semicond. Clusters* **2** 137 (1994)
206. Pilgrim J S, Dunkan M A *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9724 (1993)
207. Gough T E et al. *J. Chem. Phys.* **83** 4958 (1985)
208. Goyal S, Schutt D L, Scoles G J *Chem. Phys.* **102** 2302 (1995)
209. Buck U *J. Phys. Chem.* **92** 1023 (1988)
210. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 173401 (2005)
211. Neal C M, Starace A K, Jarrold M F *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18** 74 (2007)
212. Buck U, Meyer H *Phys. Rev. Lett.* **52** 109 (1984)
213. Buck U, Meyer H J *Chem. Phys.* **84** 4854 (1986)
214. Buck U, in *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics* (Eds J Bowman, Z Baeiae) (Stamford: JAI Press Inc., 1998) p. 127
215. Steinbach C, Buck U *J. Phys. Chem. A* **110** 3128 (2006)
216. Bornsen K O et al. *J. Chem. Phys.* **90** 1299 (1989)
217. Jacoby Ch et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4471 (1998)
218. Watanabe T et al. *J. Chem. Phys.* **105** 408 (1996)
219. Diken E G, Robertson W H, Johnson M A *J. Phys. Chem. A* **108** 64 (2004)
220. Bobbert C et al. *Eur. Phys. J. D* **19** 183 (2002)
221. Schutte S, Buck U *Int. J. Mass Spectrom.* **220** 183 (2002)
222. Гурвич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
223. Janda K C *Adv. Chem. Phys.* **60** 201 (1985)
224. Celii F G, Janda K C *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
225. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
226. Klemperer W *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** 128 (1974)
227. Gough T E, Miller R E, Scoles G J *J. Chem. Phys.* **69** 1588 (1978)
228. Легохов В С *Лазерная фотоионизационная спектроскопия* (М.: Наука, 1987); Пер. на англ. яз.: Letokhov V S *Laser Photoionization Spectroscopy* (Orlando: Academic Press, 1987)
229. Ledingham K W D, Singhal R P *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* **163** 149 (1997)
230. Casassa M P et al. *J. Chem. Phys.* **72** 6805 (1980)
231. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Chem. Phys.* **74** 5044 (1981)
232. Morales D A, Ewing G E *Chem. Phys.* **53** 141 (1980)
233. Vernon M F et al. *J. Chem. Phys.* **77** 47 (1982)
234. Miller R E *Science* **240** 447 (1988)
235. Buck U *J. Phys. Chem.* **98** 5190 (1994)
236. Simard B et al. *Chem. Phys. Lett.* **357** 195 (2002)
237. Pine A S, Lafferty W J *J. Chem. Phys.* **78** 2145 (1983)

238. Huang S Z, Jucks K W, Miller R E *J. Chem. Phys.* **85** 3338 (1986)
239. Bohac E J, Marshall M D, Miller R E *J. Chem. Phys.* **96** 6681 (1992)
240. Nesbitt D J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 367 (1994)
241. Buck U *J. Phys. Chem.* **92** 1023 (1988)
242. Haynam C A, Brumbaugh D V, Levy D H *J. Chem. Phys.* **81** 2270 (1984)
243. Smith D D et al. *J. Chem. Phys.* **81** 2295 (1984)
244. Huisken F *Adv. Chem. Phys.* **81** 63 (1992)
245. Huisken F, Kaloudis M, Kulcke A *J. Chem. Phys.* **104** 17 (1996)
246. Frochtenicht R et al. *J. Chem. Phys.* **105** 6128 (1996)
247. Falk M, Whalley E M *J. Chem. Phys.* **34** 1554 (1961)
248. Huisken F et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3924 (1991)
249. Buck U, Siebers J G, Wheatley R J *J. Chem. Phys.* **108** 20 (1998)
250. Gregoire G et al. *J. Phys. Chem. A* **107** 218 (2003)
251. Brathwaite A D, Ricks A M, Duncan M A J. *Phys. Chem. A* **117** 13435 (2013)
252. Odeneye M A, Stace A J *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 998 (2005)
253. Atrill S R, Stace A J *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 823 (2000)
254. Mouhandes A, Stace A J *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* **159** 185 (1996)
255. Jones A B, Lopezmartens R, Stace A J *J. Chem. Phys.* **99** 6333 (1995)
256. Brathwaite A D, Duncan M A J. *Phys. Chem. A* **117** 11695 (2013)
257. Pradzynski C C et al. *Science* **337** 1529 (2012)
258. Zeuch T, Buck U *Chem. Phys. Lett.* **579** 1 (2013)
259. Pradzynski C C et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6859 (2014)
260. Buck U et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 26691 (2014)
261. Zurheide F et al. *J. Phys. Chem. A* **119** 2709 (2015)
262. Vernon M F et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 387 (1982)
263. Fraley P E, Rao K N J. *Mol. Spectrosc.* **29** 348 (1969)
264. Buck U et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 2578 (1998)
265. Bruderman J et al. *J. Chem. Phys.* **110** 10649 (1999)
266. Huisken F, Mohammad-Pooran S, Werhahn O *Chem. Phys.* **239** 11 (1998)
267. Sadlej J et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 4933 (1999)
268. Behrens M et al. *J. Chem. Phys.* **111** 2436 (1999)
269. Huisken F, Stemmler M Z. *Phys. D* **24** 277 (1992)
270. Buck U, Ettischer I J. *Chem. Phys.* **108** 33 (1998)
271. Huisken F et al. *J. Chem. Phys.* **105** 8965 (1996)
272. Steinbach C et al. *J. Phys. Chem. A* **108** 6165 (2004)
273. Buch V et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **23** 375 (2004)
274. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **79** 6196 (1983)
275. Ricks A M, Reed Z E, Duncan M A J. *Mol. Spectrosc.* **266** 63 (2011)
276. Hartwig J *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (Sausalito, CA: Univ. Science Books, 2010)
277. Cotton F A *Advanced Inorganic Chemistry* 6th ed. (New York: Wiley, 1999)
278. Aubke F, Wang C *Coord. Chem. Rev.* **137** 483 (1994)
279. Frenking G, Fröhlich N *Chem. Rev.* **100** 717 (2000)
280. Zhou M, Andrews L, Bauschlicher C W (Jr.) *Chem. Rev.* **101** 1931 (2001)
281. Burgess J *Metal Ions in Solution* (New York: Wiley, 1978)
282. Ricks A M et al. *J. Phys. Chem. A* **113** 4701 (2009)
283. Somorjai G A *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (New York: Wiley, 1994)
284. Nakamoto K *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York: Wiley, 1997)
285. Huber K P, Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand, 1979)
286. Meredith A W, Stone A J *J. Phys. Chem. A* **102** 434 (1998)
287. Goebel S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 6994 (1995)
288. Lee Y T "Isotope separation by photodissociation of Van der Waals molecules", US Patent 4, 032, 306 (1977)
289. Lisy J M et al. "Infrared vibrational predissociation spectroscopy of small molecular clusters", Report LBL-12981 (Berkeley: Lawrence Berkeley Laboratory, 1981)
290. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C J. *Phys. Chem.* **85** 2623 (1981)
291. Philippoz J M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
292. Philippoz J-M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
293. Philippoz J M et al. *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* **89** 291 (1985)
294. Van den Bergh H *Laser Optoelectron.* (3) 263 (1985)
295. Okada Y et al. *J. Mol. Structure* **410–411** 299 (1997)
296. Kim J et al. "Current Status of the MLIS Uranium Enrichment Process", in *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Jeju, Korea, May 22, 2009*
297. Geraedts J et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 375 (1982)
298. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **106** 377 (1984)
299. Melinon P et al. *Chem. Phys.* **84** 345 (1984)
300. Liedenbaum C et al. *Z. Phys. D* **11** 175 (1989)
301. Beu T A, Takeuchi K J. *Chem. Phys.* **103** 6394 (1995)
302. Beu T A, Onoe J, Takeuchi K J. *Chem. Phys.* **106** 5910 (1997)
303. Beu T A, Okada Y, Takeuchi K *Eur. Phys. J. D* **6** 99 (1999)
304. Макаров Г Н *УФН* **185** 717 (2015); Makarov G N *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
305. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
306. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)
307. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
308. Баграгашвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979); Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 1075 (1979)
309. Макаров Г Н и др. *Квантовая электроника* **25** 545 (1998); Makarov G N *Quantum Electron.* **28** 530 (1998)
310. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions. Invited Papers of the XII Intern. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Gatlinburg, Tennessee, 15–21 July 1981* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
311. Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
312. Klots C R Z. *Phys. D* **20** 105 (1991)
313. Klots C E Z. *Phys. D* **21** 335 (1991)
314. Макаров Г Н *УФН* **181** 365 (2011); Makarov G N *Phys. Usp.* **54** 351 (2011)
315. Никольский Б П (Гл. ред.) *Справочник химика* Т. 1 (Л.: Госхимиздат, 1962)
316. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001); Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)
317. Kim S S, Stein G D J. *Appl. Phys.* **51** 6419 (1980)
318. Goyal S et al. *J. Phys. Chem.* **95** 4186 (1991)
319. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
320. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **134** 851 (2008); Makarov G N, Petin A N *JETP* **107** 725 (2008)
321. Vidma K V et al. *J. Chem. Phys.* **122** 204301 (2005)
322. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **139** 5 (2011); Apatin V M et al. *JETP* **112** 1 (2011)
323. Востриков А А, Дубов Д Ю *ЖЭТФ* **125** 222 (2004); Vostrikov A A, Dubov D Yu *JETP* **98** 197 (2004)
324. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **97** 82 (2013); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **97** 87 (2013)
325. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **146** 455 (2014); Makarov G N, Petin A N *JETP* **119** 398 (2014)
326. Jones A V et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* **133** 83 (1994)
327. Jongma R T et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 8847 (1998)
328. Paveda J C et al. *Int. J. Mol. Phys.* **9** 2003 (2008)
329. Letokhov V S (Ed.) *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Bristol: A. Hilger, 1989)
330. Zewil A H *Femtochemistry. Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* Vol. 1, 2 (World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Vol. 3) (Singapore: World Scientific, 1994)
331. Макаров А А, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 77; Пер. на англ. яз.: Makarov A A, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 106
332. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
333. Elsaesser T, Kaiser W *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42** 83 (1991)
334. Elles C G, Cox M J, Crim F F J. *Chem. Phys.* **120** 6973 (2004)
335. Yoo H S, McWhorter D A, Pate B H J. *Phys. Chem. A* **108** 1380 (2004)
336. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *УФН* **182** 1047 (2012); Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Usp.* **55** 977 (2012)
337. Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 955 (2014)
338. Niu Y L et al. *Chem. Phys. Lett.* **586** 153 (2013)
339. Chekalin S V et al. *Chem. Phys. Lett.* **512** 178 (2011)
340. Windhorn L et al. *Chem. Phys. Lett.* **357** 85 (2002)

341. Windhorn L et al. *J. Chem. Phys.* **119** 641 (2003)
342. Hineman M F et al. *J. Chem. Phys.* **96** 4904 (1996)
343. Brumbaugh D V, Kenny J E, Levy D H *J. Chem. Phys.* **78** 3415 (1983)
344. Haynam C A, Brumbaugh D V, Levy D H *J. Chem. Phys.* **81** 2282 (1984)
345. Miyazaki Y et al. *Chem. Phys.* **419** 205 (2013)
346. Ebata T et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 8623 (2001)
347. Kayano M et al. *J. Chem. Phys.* **120** 7410 (2004)
348. Yamada Y et al. *J. Phys. Chem. A* **110** 6250 (2006)
349. Kusaka R, Inokuchi Y, Ebata T *J. Chem. Phys.* **136** 044304 (2012)
350. Casassa M P, Stephenson J C, King D S, in *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes* (NATO ASI Series. Ser. C, Vol. 212, Ed. A Weber) (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1987) p. 513
351. Casassa M P et al. *J. Chem. Phys.* **85** 6235 (1986)
352. Heppener M, Rettschnick R P H, in *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes* (NATO ASI Series. Ser. C, Vol. 212, Ed. A Weber) (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1987) p. 553
353. Heppener M et al. *J. Chem. Phys.* **83** 5341 (1985)
354. Ramaekers J J F et al. *Laser Chem.* **2** 125 (1983)
355. Ramaekers J J F *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **75** 183 (1983)
356. Young M A, Bernstein E R, Kelley D F *J. Chem. Phys.* **91** 5268 (1989)
357. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London: Wiley-Intersci., 1972); Пер. на русск. яз.: Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)
358. Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Wiley, 1980)
359. Kukolich S G *J. Mol. Spectrosc.* **98** 80 (1983)
360. Casassa M P, Stephenson J C, King D S *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82** 251 (1986)
361. Cahoon J F et al. *Science* **319** 1820 (2008)

Laser IR fragmentation of molecular clusters: the role of channels for energy input and relaxation, influence of surroundings, dynamics of fragmentation

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

The results of research into the infrared (IR) laser fragmentation of molecular clusters by resonant vibrational excitation of cluster molecules are presented with special attention given to the role of environment, the energy input and relaxation channels and dynamical aspects. For this purpose, the results of experiments with free homogeneous and heterogeneous molecular clusters and of experiments with clusters inside or on the surface of large inert gas clusters are analyzed, the laser excitation pulses varying in wavelength and duration. The data on the character and rate of cluster fragmentation and on the intramolecular and intracluster vibrational energy relaxation times in clusters are discussed. Results on the formation, structure and dynamics of molecular clusters and atom-molecular complexes obtained by IR-photodissociation spectroscopy and the spectroscopy of photo fragments are analyzed. Methods for generating heterogeneous molecular clusters, for size-selecting clusters and methods for studying the IR dissociation and IR fragmentation of clusters are also briefly considered.

Keywords: atoms, molecules, clusters, nanoparticles, molecular and cluster beams, laser IR-photodissociation and photofragmentation of molecular clusters, intramolecular and intracluster relaxation of vibrational energy in clusters, time dynamics of cluster decay

PACS numbers: 07.77.Gx, 33.80. – b, 36.40. – c, 37.20. + j, 42.62.Fi, 81.07. – b, 82.50.Bc

Bibliography — 361 references

Received 19 April 2016, revised 7 June 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (3) 241–276 (2017)

Physics – Uspekhi **60** (3) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037821>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.06.037821>