

# Возбуждение и распад молекул в газовой фазе и на поверхности под действием лазерного фемтосекундного ИК излучения

В.О.Компанец, В.Б.Лаптев, А.А.Макаров, С.В.Пигульский, Е.А.Рябов, С.В.Чекалин

*Проведен обзор ранних исследований и представлены новые результаты экспериментов по воздействию излучения интенсивных лазерных импульсов фемтосекундной длительности (130–350 фс) ближнего (0.8–1.8 мкм) и среднего (3.3–5.8 мкм) ИК диапазонов на многоатомные молекулы в газовой фазе и на поверхности. Исследована колебательная динамика в девяти молекулах с хромофорной группой C=O, которая иницируется резонансным воздействием фемтосекундного ИК излучения с длиной волны ~5 мкм. Измерены характерные времена внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии. Для молекул с одиночной группой C=O они лежат в диапазоне 2.4–20 пс, а для молекул Fe(CO)<sub>5</sub> и Cr(CO)<sub>6</sub> – в наносекундном диапазоне (~1.0 и ~1.5 нс соответственно). Обнаружен эффект образования углеродных структур, возникающих в результате распада молекул (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ССО на поверхности фторидов металлов под действием фемтосекундного излучения с длиной волны 3.3–5.4 мкм в отсутствие разложения молекул в газовой фазе.*

**Ключевые слова:** фемтосекундное лазерное ИК излучение, молекулы, многофотонное колебательное возбуждение, внутримолекулярная релаксация, распад молекул на поверхности, углеродные структуры.

## 1. Введение

С появлением лазеров, генерирующих излучение фемтосекундной длительности, открылись качественно новые возможности воздействия на атомные и молекулярные системы. Возникло и стало быстро развиваться новое направление современной химической физики – фемтохимия, разработаны прямые методы исследования внутримолекулярной динамики (см. [1] и приведенные там ссылки). Продвижение длины волны фемтосекундного лазерного излучения в ближний и средний ИК диапазоны позволило исследователям воздействовать на колебательные степени свободы молекул в основном электронном состоянии, резонансно возбуждая обертоны [2] или одно из фундаментальных колебаний [3,4]. Появилась возможность преодолеть ограничения, накладываемые внутримолекулярным перераспределением колебательной энергии (intramolecular vibrational redistribution (IVR)) (см., напр., [5]), и инициировать фотохимические превращения в молекулах, селективные по связи или группе связей. Так, в работах [3,4] сообщалось о наблюдении нестатистического характера диссоциации молекул диазометана и карбониллов металлов в результате многофотонного (МФ) ИК возбуждения в этих молекулах колебаний связи C=N=N или C=O соответственно.

Созданный в Институте спектроскопии РАН (в ЦКП «Опτικο-спектральные исследования») фемтосекундный лазерный диагностический комплекс позволил нам провести серию исследований по воздействию фемтосекундного лазерного ИК излучения на молекулы различных соединений в газовой фазе и на поверхности [6–15]. При

этом основной упор делался на резонансное возбуждение выделенных мод колебаний в молекулах с целью осуществления селективных по моде фотохимических реакций.

На первом этапе работы исследовалась возможность фотодиссоциации молекул в газовой фазе при резонансном воздействии на их обертоновые (CF<sub>2</sub>HCl) или валентные колебания ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ССО и C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>COI) лазерным ИК излучением фемтосекундной длительности. При облучении молекул CF<sub>2</sub>HCl на длинах волн 0.8–1.8 мкм лазерными импульсами с интенсивностью более  $4 \times 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> был обнаружен распад этих молекул, конечным газообразным продуктом которого был CF<sub>3</sub>H [6,7]. Это существенно отличало распад CF<sub>2</sub>HCl под действием фемтосекундного излучения от результатов его термического пиролиза и диссоциации под действием лазерных наносекундных импульсов ИК или УФ диапазона. Однако оказалось, что резонанс частоты фемтосекундного излучения с частотами колебательных обертоновых переходов моды колебания C–H на длинах волн  $\lambda_{0 \rightarrow 2} = 1.69$  и  $\lambda_{2 \rightarrow 4} = 1.82$  мкм практически не влияет на процесс распада CF<sub>2</sub>HCl. Исследования показали, что основным механизмом распада является нерезонансная полевая ионизация молекул CF<sub>2</sub>HCl с последующей их фрагментацией.

Затем с помощью фемтосекундного ИК излучения с длиной волны  $\lambda \sim 5$  мкм и гораздо меньшей интенсивностью была предпринята попытка осуществить селективные по моде фотохимические реакции, инициированные МФ ИК возбуждением молекул бис(трифторметил)кетена (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ССО и иодистого перфторвалерила C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>COI при резонансном воздействии на валентные колебания связей C=C=O и C=O соответственно [8]. Однако изомеризации или распада этих молекул и образования продуктов реакций обнаружено не было вплоть до интенсивности излучения  $\sim 2.5 \times 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Указанные молекулы имеют энергию активации свыше 18000 см<sup>-1</sup>, что существенно больше, чем у молекул диазометана и карбониллов металлов, имеющих порог реакций 12000–14000 см<sup>-1</sup> [3,4]. Отсутствие фотопревращений в молекулах (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ССО и

В.О.Компанец, В.Б.Лаптев, А.А.Макаров, С.В.Пигульский, Е.А.Рябов, С.В.Чекалин. Институт спектроскопии РАН, Россия, Москва, 142190 Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: kompanetsvo@isan.troitsk.ru, chekalin@isan.troitsk.ru, laptev@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г.

$C_4F_9COI$  под действием фемтосекундного ИК излучения вероятнее всего связано с недостаточной степенью возбуждения молекул. Поэтому возникла необходимость исследования внутримолекулярных процессов, происходящих после сверхбыстрого ( $\sim 100$ – $200$  фс) МФ возбуждения выделенных мод колебаний в свободных молекулах. Особое внимание было уделено измерению характерного времени  $\tau_{IVR}$  для разных молекул, т.е. времени бесстолкновительного процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии между возбуждаемой модой и другими колебательными модами молекулы. В качестве объектов исследования были отобраны молекулы различных классов соединений с хромофорной молекулярной группой  $C=O$ , на которую можно воздействовать фемтосекундным излучением с длиной волны  $\lambda \sim 5$  мкм.

Исследования динамики внутримолекулярных релаксационных процессов были начаты с молекул карбониллов металлов  $Fe(CO)_5$  и  $Cr(CO)_6$ , в которых моды колебаний связи  $C=O$  с  $\nu_6 = 2034$   $cm^{-1}$  и  $\nu_{10} = 2013$   $cm^{-1}$  в  $Fe(CO)_5$  и с  $\nu_6 = 2000$   $cm^{-1}$  в  $Cr(CO)_6$  возбуждались резонансным фемтосекундным лазерным ИК излучением. Наблюдаемый после колебательного возбуждения этих молекул быстрый ( $250$ – $500$  фс) релаксационный процесс, как выяснилось, вызван дефазировкой квантовых биений на колебательно-вращательных переходах в ветвях P, Q и R [14]. Поскольку процесс IVR в этих молекулах оказался весьма длительным и протекал в наносекундном диапазоне, он был идентифицирован позже (см. ниже). В экспериментах с карбонилами металлов мы столкнулись с интересным когерентным эффектом – так называемым когерентным артефактом, который потом исследовали отдельно. Этот процесс наблюдается в области отрицательных временных задержек между импульсами накачки и зондирования и обычно интерпретируется как прерванный распад свободной индукции. С подробным анализом закономерностей когерентного артефакта для случая ИК накачки и ИК зондирования ангармонического осциллятора можно ознакомиться в работах [12, 13].

Затем были проведены подробные исследования колебательной динамики для различных мод молекулы  $(CF_3)_2CCO$ , индуцированной резонансным возбуждением моды с  $\nu_1 = 2194$   $cm^{-1}$  колебания связи  $C=C=O$  фемтосекундным ИК излучением [11, 15]. Было показано, что имеет место селективное МФ возбуждение резонансной колебательной моды вплоть до уровня с  $v = 7$  ( $\sim 15000$   $cm^{-1}$ ) [11]. Последующая релаксация возбуждения из этой моды, связанная с IVR, происходила с характерным временем  $\tau_{IVR} = 5 \pm 0.3$  пс. При возбуждении моды  $\nu_1$  мы впервые обнаружили также появление «мгновенного» ( $\tau \ll \tau_{IVR}$ ) сигнала наведенного поглощения  $\Delta OD$  в нерезонансных модах  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  [15]. Вид последующей эволюции сигнала  $\Delta OD$ , а также соответствующие характерные времена, оказались различными для разных мод, что, по нашему мнению, связано с различными путями и характером миграции колебательной энергии в этой молекуле. В дальнейшем исследовании колебательной динамики были продолжены для других молекул с одиночной хромофорной связью  $C=O$ :  $(CF_3)_2CO$ ,  $C_4F_9COI$ ,  $ICF_2COF$ ,  $HCOOC_2H_5$ ,  $CH_3COOC_2H_5$ ,  $H_2CCHCOOC_2H_5$  (подробнее см. ниже).

Исследования фотодиссоциации и внутримолекулярной динамики были направлены на реализацию селективных по выделенной колебательной моде фотохимических процессов и изучение сопутствующих им процессов перераспределения и миграции колебательной энергии в сво-

бодных молекулах, находящихся в газовой фазе. В ходе этих экспериментов отмечалось, что на границе раздела газовой фазы и поверхности входных окон газовых кювет непосредственно в зоне прохождения интенсивного лазерного пучка протекают не только фотохимические, но и другие процессы. Так, при резонансном колебательном возбуждении газообразных карбониллов железа  $Fe(CO)_5$  и хрома  $Cr(CO)_6$  фемтосекундным лазерным ИК излучением с длиной волны  $\sim 5$  мкм мы обнаружили появление структурированных металлосодержащих пленок [9, 10]. При этом в случае  $Fe(CO)_5$  процесс сопровождался выпадением микрокристаллов высших карбониллов железа –  $Fe_2(CO)_9$  и  $Fe_3(CO)_{12}$ . Пленки состояли из одинаково ориентированных филаментов толщиной порядка длины волны или кратной ей величины. В работе [9] нами был предложен возможный механизм образования таких пленок, который начинался с МФ ИК диссоциации карбониллов металлов в газовой фазе.

В экспериментах по внутримолекулярной динамике с молекулой бис(трифторметил)кетена  $(CF_3)_2CCO$  был отмечен более интересный эффект. Как уже упоминалось, при резонансном воздействии лазерного фемтосекундного ИК излучения с интенсивностью  $I \approx 2.5 \times 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> на колебание связи  $C=C=O$  распада молекул в газовой фазе не наблюдалось [8]. Вместе с тем при плотности энергии (и интенсивности), на порядок меньшей, на поверхности окон кюветы в зоне прохождения лазерного пучка мы обнаружили образование структур, которые (по результатам анализа методом когерентной рамановской спектроскопии (КРС)) состояли из аморфного углерода. Таким образом, оказалось, что распад молекул  $(CF_3)_2CCO$  под действием фемтосекундного лазерного ИК излучения вплоть до элементарного углерода и последующее образование углеродных структур на поверхности диэлектрика не связаны с диссоциацией в газовой фазе, как у карбониллов металлов [9], а имеют существенно иную природу.

В настоящей работе приводятся новые результаты исследований внутримолекулярной колебательной динамики для молекул с хромофорной связью  $C=O$ , находящихся в газовой фазе, а также результаты экспериментов по изучению процесса образования углеродных структур на поверхности диэлектрических подложек при воздействии фемтосекундного лазерного ИК излучения на  $(CF_3)_2CCO$  и другие органические соединения.

## 2. Методика эксперимента

Экспериментальная установка подробно описана в наших предыдущих работах [6–15], поэтому здесь мы ограничимся ее кратким описанием. В качестве источников ИК излучения использовались два нелинейных преобразователя на основе оптических параметрических усилителей TOPAS-C с последующей генерацией разностной частоты в приставке DFG-1 (Light Conversion Ltd.) на кристалле  $AgGaS_2$ . Частота излучения преобразователей могла перестраиваться независимо. Один из них применялся в качестве источника накачки, другой – для зондирования. Синхронная накачка этих усилителей проводилась фемтосекундным Ti:сапфировым лазером (Spectra-Physics) ( $\lambda = 800$  нм). Для исследования колебательной динамики использовалась методика ИК накачки–ИК зондирования со спектральным анализом состава зондирующего излучения, позволявшая измерять сигнал наведенного поглощения  $\Delta OD$  в зависимости от задержки между импульсами

накачки и зондирования  $\Delta t$ . Основные параметры установки были следующими. Частота повторения фемтосекундных импульсов составляла 1 кГц, энергия импульса накачки на длине волны 5 мкм – до 14 мДж, длительность по полувысоте – 150 фс внутри кюветы, спектральная ширина излучения – 240  $\text{см}^{-1}$ . В большинстве измерений спектральная полоса пропускания монохроматора была равна 3–5  $\text{см}^{-1}$ . Плотность энергии накачки внутри кюветы не превышала 80 мДж/см<sup>2</sup>. Эксперименты по ИК фотохимии и внутримолекулярной динамике проводились в газовой фазе при давлении 0.1–100 Тор. При таких давлениях возмущения, связанные с межмолекулярным взаимодействием, практически отсутствуют.

Для исследования процессов возникновения и роста углеродных пленок был выбран метод фиксации видеоизображения при различных временах облучения. Структуры образовывались при фокусировке излучения линзой ( $f = 15$  см) на внутреннюю поверхность входного окна газовой кюветы длиной 4.8 мм с рабочим диаметром 32 мм. Класс оптической чистоты полированных поверхностей окон, которые служили подложкой для образующихся углеродных структур, был не хуже РIII (шероховатость поверхности менее 10 нм). Изображения структур с помощью микроскопа МБС-10 с увеличением 100 передавались на ССD-матрицу Видеоскан-285-USB (НПК «Видеоскан», Россия) и фиксировались через определенные промежутки времени с экспозицией 0.4 с. Максимальное разрешение системы составляло  $\sim 2$  мкм. Полученные трехмерные изображения оцифровывались и интегрировались по объему. После соответствующей обработки строились зависимости объема  $V$  растущих пленок от времени экспозиции  $t$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Эксперименты по внутримолекулярной динамике

В качестве объектов исследования использовались молекулы различных классов соединений, таких как  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{COI}$ ,  $\text{ICF}_2\text{COF}$ ,  $\text{H}(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ . Все они имеют сильное и достаточно изолированное колебание связи(ей)  $\text{C}=\text{O}$  (или  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  для  $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$ ), в резонанс с которым настраивалось фемтосекундное излучение накачки. В экспериментах исследовалась колебательная динамика резонансной моды после первоначального возбуждения. Спектры импульсов накачки и зондирования совпадали. Измерялся сигнал наведенного поглощения  $\Delta\text{OD}$  в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования  $\Delta t$ .

Все зависимости  $\Delta\text{OD}(\Delta t)$  при  $\Delta t > 0$  имеют вид спадающих кривых с выходом на некоторый постоянный уровень, который для разных молекул составляет 10%–45% от максимума сигнала. Аналогичные кинетические зависимости для некоторых молекул были получены и для более высоколежащих колебательных переходов. Участки спада большинства зависимостей аппроксимировались функцией  $F = A_0 + B \exp(-t/\tau_{\text{IVR}})$ , где  $A_0$  и  $B$  – константы аппроксимации. Для молекул этилацетата ( $\text{H}_3\text{C}-(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ) и этилакрилата ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ) использовалась аппроксимация двумя экспонентами:  $F = A_0 + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$ . Полученные таким образом характерные времена  $\tau_{\text{IVR}}$  для всех изученных молекул приведены в табл.1.

По расположению хромофорной группы  $\text{C}=\text{O}$  в молекуле все исследованные соединения можно разбить на три

Табл.1. Характерные времена внутримолекулярной релаксации  $\tau_{\text{IVR}}$  на колебательном переходе  $0 \rightarrow 1$  для исследованных молекул при возбуждении в них колебания связи  $\text{C}=\text{O}$ .

| Молекула                                               | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$<br>( $\text{см}^{-1}$ ) | $\tau_{\text{IVR}}$ (пс)                     | Примечания                                               |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $\text{C}_4\text{F}_9\text{COI}$                       | 1793                                              | $2.4 \pm 0.3$                                |                                                          |
| $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$                             | 1804                                              | $3.5 \pm 0.5$                                |                                                          |
| $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$                            | 2194                                              | $5.0 \pm 0.3$                                | Колебание связи $\text{C}=\text{C}=\text{O}$             |
| $\text{ICF}_2\text{COF}$                               | 1880                                              | $6.8 \pm 0.2$                                |                                                          |
| $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$                             | 1750                                              | $20 \pm 1$                                   |                                                          |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$           | 1756                                              | $\tau_1 = 6 \pm 1$<br>$\tau_2 = 75 \pm 20$   | Биекспоненциальный распад ( $B_1 \approx (2.4-3.2)B_2$ ) |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | 1751                                              | $\tau_1 = 8 \pm 1.5$<br>$\tau_2 = 80 \pm 20$ | Биекспоненциальный распад ( $B_1 \approx (0.7-0.9)B_2$ ) |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$                               | 2014                                              | $(1.0 \pm 0.3) \times 10^3$                  | Оценка                                                   |
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$                               | 2000                                              | $(1.5 \pm 0.5) \times 10^3$                  | Оценка                                                   |

типа. Соединения первого типа – это молекулы либо с единичной группой  $\text{C}=\text{O}$  на конце ( $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ ), либо с группой  $\text{C}=\text{O}$  на конце, к которой подсоединен один атом ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{COI}$ ,  $\text{ICF}_2\text{COF}$ ,  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ ). Соединения второго типа – это молекулы с единичной группой  $\text{C}=\text{O}$ , находящейся «внутри» молекулы ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$  и  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ ). И наконец, соединения третьего типа – молекулы с несколькими группами  $\text{C}=\text{O}$ , окружающими центральный атом ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Отметим, что молекулы последнего типа заметно отличаются от молекул двух первых типов более высокой симметрией ( $D_{3h}$  и  $T_{1u}$ ) и донорно-акцепторным типом связи групп  $\text{C}=\text{O}$  с центральным атомом. Из табл.1 видно, что у разных типов молекул наблюдается и разная внутримолекулярная динамика.

Так, для карбониллов железа и хрома времена  $\tau_{\text{IVR}}$  лежат в наносекундном диапазоне и почти на два-три порядка отличаются от времен внутримолекулярной релаксации остальных молекул. В силу определенных причин кинетические зависимости для этих молекул были получены на относительно коротком временном участке – 200 пс. Поэтому была сделана оценка только характерного времени процесса IVR, которая дает  $\tau_{\text{IVR}} = 1.0 \pm 0.3$  нс для  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $1.5 \pm 0.5$  нс для  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Эти значения согласуются с литературными данными ( $\tau_{\text{IVR}} = 1.3$  нс), измеренными для похожей молекулы  $\text{W}(\text{CO})_6$  [16].

Кинетические зависимости сигнала  $\Delta D(\Delta t)$  для этилацетата  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$  и этилакрилата  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$  имеют ярко выраженную особенность по сравнению с зависимостями для других молекул, поскольку представляют собой биекспоненциальную кривую с двумя сильно различающимися характерными временами (рис.1). Почти все зависимости, полученные для этих молекул на разных частотах в пределах полосы поглощения связи  $\text{C}=\text{O}$ , также имеют биекспоненциальный характер. Наличие двух различающихся характерных времен IVR может быть связано с существованием двух каналов перераспределения возбуждения из связи  $\text{C}=\text{O}$  в остальную молекулу. В настоящее время проводится теоретический анализ этих результатов.

Молекулы первого типа с единичной группой  $\text{C}=\text{O}$  на конце отличаются относительно простым характером IVR и достаточно малыми временами  $\tau_{\text{IVR}}$ .

Экспериментально измеренные времена  $\tau_{\text{IVR}}$  (табл.1) можно сопоставить с физическими характеристиками молекулы. Известно, что процесс IVR возникает в результате перемешивания (стохастизации) колебательной энер-

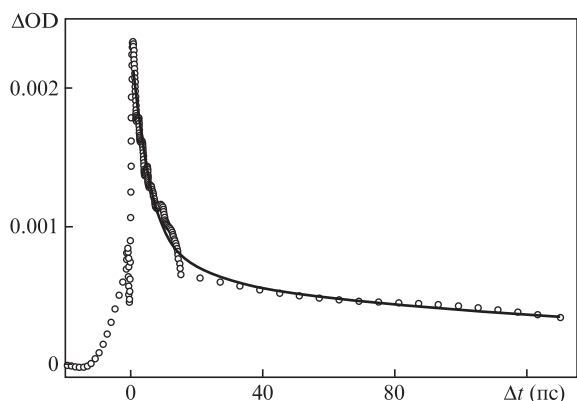


Рис.1. Зависимости сигнала  $\Delta OD$  на колебательном переходе  $0 \rightarrow 1$  от времени задержки  $\Delta t$  для молекулы этилацетата  $H_3C(CO)OC_2H_5$  при плотности энергии излучения  $40 \text{ мДж/см}^2$  и давлении этилацетата  $40 \text{ Тор}$ . Сплошная кривая – аппроксимация.

гии, и для этого необходимо достичь состояний с определенной пороговой плотностью колебательных уровней (см., напр., [17, 18] и приведенные в [18] ссылки). В нашем случае при селективном возбуждении высокочастотной колебательной моды связи  $C=O$  молекула попадает в область с высокой плотностью состояний  $\rho_{C=O}$ . В результате ангармонического взаимодействия происходит перемешивание близких состояний и уход энергии из возбужденной моды [5]. Таким образом, при определенных условиях может существовать корреляция между временем внутримолекулярной релаксации и плотностью колебательных состояний вблизи возбужденного уровня. Для проверки этого предположения была построена зависимость  $\tau_{IVR}$  от плотности колебательных состояний. Плотность колебательных состояний  $\rho_{C=O}$  каждой молекулы рассчитывалась для полной колебательной энергии, равной сумме средней колебательной энергии  $\langle E \rangle$  данной молекулы при комнатной температуре и энергии одного колебательного кванта возбуждения  $h\nu_{C=O}$  на переходе  $0 \rightarrow 1$ . Средняя энергия  $\langle E \rangle$  добавлялась из тех соображений, чтобы спектр возбуждающего излучения полностью перекрывал полосу ИК поглощения молекулы, т.е. с излучением взаимодействовали все начальные колебательно-вращательные уровни. Энергия  $\langle E \rangle$  рассчитывалась по выражению, приведенному в [19]. Частоты колебаний молекул  $Fe(CO)_5$ ,  $Cr(CO)_6$ ,  $(CF_3)_2CCO$ ,  $(CF_3)_2CO$  и  $HCOOC_2H_5$  были взяты из литературы, а молекул  $H_3C-COOC_2H_5$ ,  $C_4F_9COI$  и  $ICF_2COF$  – из измеренных нами ИК спектров и квантово-механических расчетов. Расчеты проводились с помощью программы GAUSSIAN 98 методом DFT-B3LYP с базисами aug-cc-pVTZ для  $H_3C-COOC_2H_5$  и DEF2-TZVPPD для  $C_4F_9COI$  и  $ICF_2COF$ .

Зависимость  $\tau_{IVR}$  от плотности колебательных состояний  $\rho_{C=O}$  приведена на рис.2. Она имеет отчетливый монотонный характер для группы соединений с единичным хромофором  $C=O$ . Можно с достаточной определенностью утверждать, что время  $\tau_{IVR}$  тем меньше, чем сложнее молекула и чем больше ее молекулярный вес, а значит и чем больше число низкочастотных колебаний. По-видимому, для молекул с единичным хромофором  $C=O$  существует связь между  $\rho_{C=O}$  и плотностью резонансов Ферми, благодаря которым, по имеющимся теоретическим представлениям, происходит внутримолекулярное перераспределение энергии в случае ангармонического характера межмодового взаимодействия [5]. Данные для молекул  $Fe(CO)_5$  и  $Cr(CO)_6$  выпадают из наблюдаемой для других

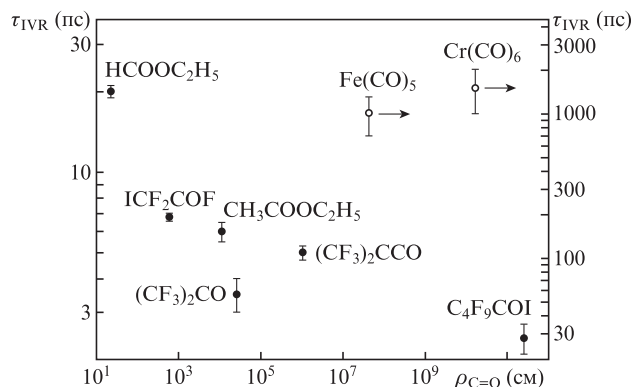


Рис.2. Связь характерных времен  $\tau_{IVR}$  для разных молекул с плотностью колебательных состояний  $\rho_{C=O}$  на уровне  $\langle E \rangle + h\nu_{C=O}$  (см. текст).

молекул корреляционной зависимости, что может быть связано с особенностями их колебательного спектра, а именно со значительным различием между частотой колебаний возбуждаемой моды и частотами остальных мод молекулы. Возможно, именно по этой причине затруднена передача энергии колебаний из связей  $C=O$  в остальные колебания молекулы.

Плотность колебательных состояний и вместе с ней плотность резонансов Ферми растут и в отдельной молекуле при увеличении ее колебательной энергии, поэтому скорость IVR должна возрастать для более высоких колебательных состояний [5]. Данный вывод подтверждается нашими экспериментами с молекулой  $ICF_2COF$ , для которой наблюдалось уменьшение времени  $\tau_{IVR}$  при увеличении степени ее колебательного возбуждения. По мере увеличения колебательной энергии моды до  $7400 \text{ см}^{-1}$  время  $\tau_{IVR}$  уменьшалось от  $8.4 \text{ пс}$  для колебательного перехода  $1 \rightarrow 2$  до  $3.0 \text{ пс}$  для перехода  $3 \rightarrow 4$ .

Таким образом, на данном этапе исследования были определены характерные времена IVR для девяти многоатомных молекул, что позволило обнаружить корреляцию между временем  $\tau_{IVR}$  и плотностью колебательных состояний, степень которой, в свою очередь, зависит от сложности строения молекулы.

### 3.2. Эксперименты по исследованию эффекта образования углеродных структур на поверхности диэлектрических подложек

Изображения углеродных пленок, образующихся на поверхности диэлектрических подложек при воздействии фемтосекундного лазерного ИК излучения на молекулы  $(CF_3)_2CCO$ , представлены на рис.3. Весьма интересной оказалась мелкомасштабная структура пленки. На рис.3,б приведено изображение края одной из пленок на начальной стадии формирования, полученное с помощью атомного силового микроскопа «Интегра Прима» (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Видно, что углерод в области, облучаемой лазерным пучком, собирается в виде конусов или игл высотой до  $1.5 \text{ мкм}$  и более (в центральной части) и диаметром  $\sim 300 \text{ нм}$  на полувысоте. Сами иглы имеют более мелкую структуру с характерными размерами неоднородностей  $\sim 10 \text{ нм}$ .

Первые эксперименты с  $(CF_3)_2CCO$  показали, что эволюция углеродной структуры по мере облучения проходит три качественно различающиеся стадии, которые определяются различными физическими процессами, иногда протекающими одновременно. Первая стадия – это стадия скрытого роста, когда в течение нескольких минут

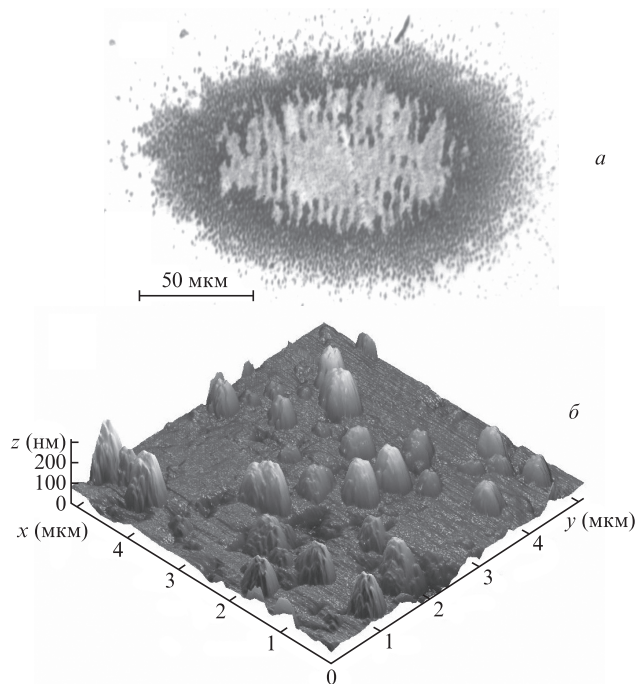


Рис.3. Углеродная структура, возникающая при облучении  $(CF_3)_2CCO$ : вид через оптический микроскоп (а) и изображение края структуры, полученное на атомном силовом микроскопе с разрешением 10 нм (плоскость рисунка – поверхность  $VaF_2$ ) (б).

после начала облучения визуально структуры не обнаруживаются. Затем наступает стадия появления и быстрого роста пленки, который при определенных условиях сопровождается абляцией вещества, особенно заметной в центральной части пятна. Одновременно на пленке возникают нитевидные структуры, параллельные вектору поляризации, с периодом порядка длины волны излучения или кратной ей величины. Вторая стадия роста наиболее полно иллюстрируется рис.3,а. И наконец, в случае, когда абляция в процессе роста пленки была незначительной, возможна стадия, на которой за один импульс происходят срыв и разрушение центральной, самой плотной части пленки и разброс ее фрагментов.

Мы сосредоточили свое внимание на исследовании наиболее интересных, на наш взгляд, первых двух стадий процесса, т.е. на выяснении причин и механизмов распада молекул и роста углеродных структур на поверхности диэлектрической подложки. Основная часть исследований проводилась с молекулой  $(CF_3)_2CCO$ . Но в дальнейшем этот эффект был обнаружен и для других органических молекул, в частности для ксилола  $C_6H_4(CH_3)_2$ , толуола  $C_6H_5CH_3$  и ацетона  $(CH_3)_2CO$ .

Как уже говорилось выше, молекула  $(CF_3)_2CCO$  содержит группу  $C=O$ , валентное колебание с  $\nu_1 = 2194 \text{ см}^{-1}$  которой может быть возбуждено в высокие колебательные состояния при резонансном воздействии фемтосекундного лазерного ИК излучения [15]. На первом этапе регулярных измерений фемтосекундное излучение было резонансно колебанию связи  $C=O$ .

Вначале были проведены эксперименты по получению углеродных пленок на подложках из различных материалов:  $CaF_2$ ,  $VaF_2$ ,  $LiF$ ,  $KCl$ ,  $ZnSe$ ,  $Al_2O_3$ . Условия облучения в этих экспериментах были следующими: частота  $2170 \text{ см}^{-1}$ , плотность энергии  $40 \text{ мДж/см}^2$ , давление  $(CF_3)_2CCO$  в кювете 10 Тор, время экспозиции до 150 мин. Образования пленок на окнах из  $KCl$ ,  $ZnSe$ ,  $Al_2O_3$  при максимальной экспо-

зиции зарегистрировано не было. Поверхностные структуры появлялись только на фторсодержащих материалах –  $CaF_2$ ,  $VaF_2$ ,  $LiF$ . Причины такой избирательности пока не ясны, и для их установления необходимы дополнительные исследования. В дальнейших экспериментах в качестве основного материала для подложек использовались  $VaF_2$  и  $CaF_2$ .

Затем был исследован процесс появления и роста углеродных структур в зависимости от давления газа  $(CF_3)_2CCO$  и добавляемого к нему буферного газа (азота). Результаты представлены на рис.4. Оказалось, что состав газовой фазы и ее наличие влияют на процесс в основном количественно. Так, при увеличении на порядок давления как буферного газа, так и  $(CF_3)_2CCO$  скорость роста структур снижается в 4–10 раз. Однако и в отсутствие газообразного  $(CF_3)_2CCO$  в кювете (после 10–20-минутной вакуумной откачки) все равно наблюдается эффективное образование пленок. Аналогичные эффекты, обусловленные давлением, наблюдались и для других исследованных соединений, например для толуола (см. кривую 4 на рис.5). Появление пленок в отсутствие газовой фазы свидетельствует о том, что процесс происходит на поверхности диэлектрической подложки в физически адсорбированном слое вещества. Это подтверждается значительным уменьшением объема образующихся структур при длительной откачке газовой кюветы (см. кривую 5 на рис.4). В дальнейшем эксперименты со всеми соединениями проводились при давлении в кювете  $\sim 10$  Тор, которое было необходимо для поддержания динамического равновесия между молекулами в газовой фазе и на поверхности и для обеспечения постоянной толщины адсорбированного слоя.

Кроме того, с целью обеспечения постоянства условий адсорбции при переходе от одного соединения к другому, выполнялись определенные процедуры очистки поверхности окон, позволявшие избежать влияния адсорбированного слоя предыдущего вещества. Это контролировалось по отсутствию пленок при длительном облучении очищенной поверхности пустой откачанной кюветы. Для обеспечения примерно одинакового состояния поверхности подложки во всех экспериментах процедура откачки кюветы и напуска исследуемого вещества также сохранялась одинаковой.

Обнаруженный нами эффект является сложным многостадийным процессом, включающим в себя распад мо-

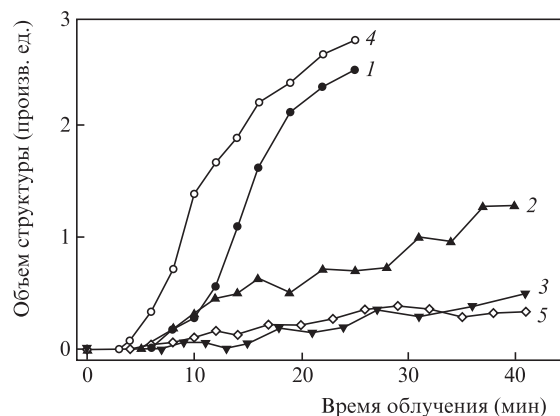


Рис.4. Зависимости объема образовавшейся пленки от времени облучения при частоте облучения (резонансной)  $2170 \text{ см}^{-1}$ , плотности энергии  $40 \text{ мДж/см}^2$  и разных составе и давлении газа: 1 –  $(CF_3)_2CCO$  (10 Тор); 2 –  $(CF_3)_2CCO$  (10 Тор) +  $N_2$  (100 Тор); 3 –  $(CF_3)_2CCO$  (100 Тор); 4 и 5 – пустая кювета после 15-минутной и пятичасовой откачки соответственно.

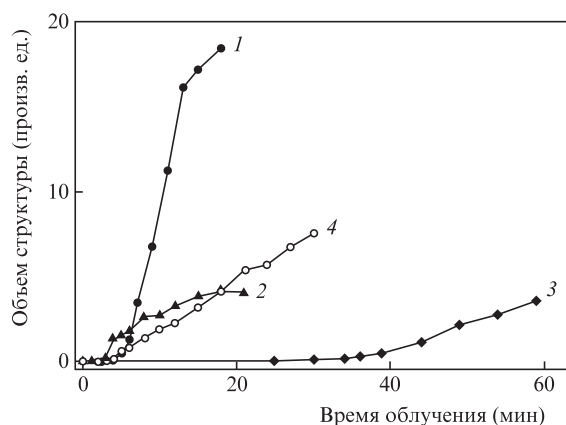


Рис.5. Зависимости объема образовавшейся пленки от времени облучения при частоте облучения (нерезонансной)  $2500\text{ см}^{-1}$ , плотности энергии  $32\text{ мДж/см}^2$  и разных составе и давлении газа: 1 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (10 Тор); 2 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (10 Тор) +  $\text{N}_2$  (750 Тор); 3 –  $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$  (10 Тор) +  $\text{H}_2\text{O}$  (2 Тор); 4 – пустая кювета после 20-минутной откачки.

лекул на поверхности, сложные химические реакции в адсорбированном слое и на поверхности образующихся углеродных структур, их рост и взаимодействие с лазерным излучением. Поэтому столь значительное влияние оказывает состояние поверхности подложки и, в частности, наличие адсорбированной воды. Это подтверждено результатами двух экспериментов. В одном из них к толуолу были добавлены пары воды при давлении 2 Тор, что привело к резкому снижению эффективности образования и роста углеродной структуры, т. е. к увеличению времени ее появления и уменьшению скорости роста (см. кривую 3 на рис.5). В эксперименте с этанолом мы вообще не обнаружили образования пленок, что, на наш взгляд, также было связано с наличием паров воды, поскольку использовался не абсолютный продукт, а ректификат с содержанием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , равным 96%. Именно поэтому при проведении экспериментов уделялось особое внимание процедуре подготовки поверхности подложки.

В настоящее время проводятся эксперименты с  $(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$  по исследованию роста углеродных структур в зависимости от параметров лазерного излучения – частоты, плотности энергии, интенсивности и длительности лазерных импульсов. Сразу отметим, что образование пленок наблюдается не только при резонансной частоте излучения, но и при нерезонансных частотах. Однако резонанс частоты излучения с частотой колебания связи  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  заметно увеличивает эффективность процесса. Кроме того, при всех частотах наблюдается резкое снижение эффективности роста пленок при уменьшении интенсивности лазерных импульсов и постоянной плотности энергии излучения. Новые результаты будут опубликованы в нашей следующей статье.

#### 4. Заключение

В настоящей статье дан обзор наших работ и представлены результаты новых экспериментов по воздействию фемтосекундных лазерных ИК импульсов на многоатомные молекулы в газовой фазе и на поверхности. Методом ИК накачки и ИК зондирования исследована колебательная динамика в группе молекул с хромофорной связью  $\text{C}=\text{O}$ , которая возбуждалась резонансным фемтосекундным лазерным ИК излучением с длиной волны  $4.6\text{--}5.8\text{ мкм}$ . Измерены характерные времена  $\tau_{\text{IVR}}$  на колебательном переходе  $0 \rightarrow 1$ , которые для молекул с единич-

ной связью  $\text{C}=\text{O}$  составили  $2.4\text{--}20\text{ пс}$ . Для таких молекул обнаружена корреляция между временем  $\tau_{\text{IVR}}$  и плотностью колебательных состояний в окрестности первого возбужденного колебательного уровня. Оцененные времена  $\tau_{\text{IVR}}$  в молекулах  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  составили 1.0 и 1.5 нс соответственно. Наблюдается уменьшение  $\tau_{\text{IVR}}$  при увеличении степени колебательного возбуждения молекулы  $\text{ICF}_2\text{COF}$ , что согласуется с предсказаниями теории. Обнаружен эффект образования углеродных структур, возникающих в результате распада ряда органических молекул на поверхности диэлектрических подложек из  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LiF}$ , под действием лазерного фемтосекундного ИК излучения. Разложения молекул в газовой фазе при этом не наблюдаются. Процессы распада молекул и роста углеродных структур происходят в физически адсорбированном слое вещества. Эффект наблюдается для всего исследованного диапазона длин волн ( $3.3\text{--}5.4\text{ мкм}$ ).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБНУ ТИСНУМ А.С.Усеинову и К.С.Кравчуку за измерения на атомном силовом микроскопе, В.Н.Денисову и Н.В.Кузьмину за анализ состава пленок методом КРС, а также сотруднику ИХКиГ СО РАН П.В.Кошлякову за квантово-механические расчеты молекулярных спектров. Авторы признательны своим коллегам, сотрудникам Института спектроскопии, В.Г.Миногину, Ю.Е.Лозовику и С.А.Асееву за внимание к работе и полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (грант № 11-02-00754).

- Zewail A.H. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (1999).
- Charvat A., Abmann J., Abel B. *J. Chem. Phys.*, **105**, 641 (2001).
- Windhorn L., Yeston J.S., Witte T., Fuss W., Motzkus M., Proch D., Kompa K.L., Moore C.B. *J. Chem. Phys.*, **119**, 641 (2003).
- Windhorn L., Witte T., Yeston J.S., Proch D., Motzkus M., Kompa K.L., Fuss W. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 85 (2002).
- Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул*. Под ред. В.С.Летохова (М.: Наука, 1990, с. 67, 129).
- Апатин В.М., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Матвеев Ю.А., Рябов Е.А., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **80**, 104 (2004).
- Апатин В.М., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Матвеев Ю.А., Рябов Е.А., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 76 (2005).
- Апатин В.М., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Матвеев Ю.А., Рябов Е.А., Чекалин С.В., Летохов В.С. *Химическая физика*, **26**, 18 (2007).
- Компанец В.О., Лаптев В.Б., Пигульский С.В., Рябов Е.А., Чекалин С.В. *Письма в ЖТФ*, **35**, 71 (2009).
- Компанец В.О., Лаптев В.Б., Пигульский С.В., Рябов Е.А., Чекалин С.В. *Перспективные материалы*, спец. выпуск № 8, 141 (2010).
- Компанец В.О., Лаптев В.Б., Макаров А.А., Пигульский С.В., Рябов Е.А., Чекалин С.В. *Письма в ЖЭТФ*, **92**, 157 (2010).
- Антонова К.А., Макаров А.А. *Ученые записки Казанского гос. ун-та. Сер. физ.-мат. науки*, **152**, 20 (2010).
- Antonova K.A., Makarov A.A. *Laser Phys.*, **21**, 112 (2011).
- Чекалин С.В., Компанец В.О., Лаптев В.Б., Макаров А.А., Пигульский С.В., Рябов Е.А. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **75**, 163 (2011).
- Chekalin S.V., Kompanets V.O., Laptev V.B., Pigul'sky S.V., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Chem. Phys. Lett.*, **512**, 178 (2011).
- Stromberg C., Myers D.J., Fayer M.D. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3540 (2002).
- Kim H.L., Kulp T.J., McDonald J.D. *J. Chem. Phys.*, **87**, 4376 (1987).
- Yoo H.S., DeWitt M.J., Pate V.H. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1348 (2004).
- Робинсон П., Холбрук К. *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975, с. 163).