

На правах рукописи

ЕРШОВ Кирилл Сергеевич

**ФОТОИНДУЦИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСАХ
ИЗОПРЕН-КИСЛОРОД И СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА И
ВОЛЬФРАМА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный
руководитель**

Бакланов Алексей Васильевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

**Официальные
оппоненты**

Центалович Юрий Павлович
доктор химических наук, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института “Международный
томографический центр” Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Игуменов Игорь Константинович
доктор химических наук, профессор Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, г.
Новосибирск

**Ведущая
организация**

Самарский филиал Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физического института
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ
ФИАН), г. Самара

Защита диссертации состоится “26” апреля 2023 года в 15-00 часа на заседании Диссертационного совета Д 003.014.02 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Д 003.014.02; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2023 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Изопрен является вторым по распространенности в атмосфере Земли биогенным органическим соединением, играющим важную роль в фотохимии атмосферы. В литературе предполагалось, что изопрен выделяется листьями растений для защиты поверхности листьев от реакционноспособных состояний кислорода, включая синглетный кислород. В тоже время, имеющиеся литературные данные указывают на возможность противоположного по знаку влияния изопрена, а именно: генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении солнечным излучением столкновительных комплексов изопрена с кислородом. Изучение этого процесса и оценка его вклада в условиях атмосферы Земли является актуальной задачей.

Изучение природы фотохимических и фотофизических процессов на поверхности фотокатализаторов окисления представляет собой большой интерес для фотохимического преобразования солнечной энергии, фотоэлектрохимии, фотокаталитического расщепления воды и производства водорода, фотохимического разложения нежелательных веществ в воздухе и воде. Фотогенерация окислов титана и вольфрама, являющихся фотокатализаторами, а также их комплексов в молекулярном пучке дает возможность использовать наиболее информативные газофазные методы исследования первичных фотоиндуцированных процессов в молекулах и молекулярных комплексах. В связи с этим актуальной является задача генерации этих окислов в молекулярном пучке.

Изопропоксид титана используется для газофазного синтеза диоксида титана TiO_2 при окислении в пламени и при химическом осаждении из газовой фазы (CVD) с термическим или фотоиндуцированным разложением. Знание механизма разложения изопропоксида титана необходимо для моделирования образования TiO_2 в пламени или в условиях CVD. Изучение механизма фотодиссоциации этого вещества в условиях молекулярного пучка позволяет установить первичные процессы его мономолекулярного распада, что является актуальной задачей.

Изучение механизма фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ представляет практический интерес, поскольку

фоторазложение этого соединения используется для лазерно-индуцированного осаждения вольфрама из газовой фазы, для синтеза ультрадисперсных металлических частиц, генерации тонких пленок оксида вольфрама, а также в качестве прекурсора координационно ненасыщенных карбониллов переходных металлов.

Разработанность темы

Образование синглетного кислорода в результате фотовозбуждения Ван-дер-Ваальсовых и столкновительных комплексов кислорода с изопреном было обнаружено ранее при возбуждении излучением с длиной волны меньше 300 нм. Представляет интерес изучение этих процессов, протекающих под действием излучения с длиной волны >300 нм, что соответствует спектральному диапазону солнечного излучения, достигающего поверхности Земли. В практическом плане данный диапазон представляет интерес для фотохимии атмосферы Земли.

Представления о механизме фотокаталитических реакций основаны преимущественно на анализе продуктов фотокаталитического окисления различных веществ и являются в значительной мере гипотетическими. Значительного продвижения в понимании этих процессов можно было бы достичь, используя методы, разработанные для изучения элементарных фотофизических и фотохимических процессов в молекулах и молекулярных комплексах, и реализуемые в условиях молекулярного пучка. Эти методы могут реализоваться в условиях молекулярного пучка. Поэтому для изучения элементарных процессов фотокатализа необходимо генерировать кластеры молекул фотокатализаторов, а также их комплексы с кислородом в молекулярном пучке.

Цель работы – одной из целей данной работы являлось изучение процессов фотогенерации синглетного кислорода при возбуждении столкновительных комплексов кислорода с изопреном излучением в широком спектральном диапазоне, а также оценка роли этих процессов в фотогенерации синглетного кислорода в атмосфере. Также целью данной работы являлось исследование процессов фотогенерации атомов титана, вольфрама и их окислов при фоторазложении изопророксида титана и гексакарбонила вольфрама, а также при лазерном испарении этих металлов и их окислов.

Задачи:

1. С использованием люминесцентной спектроскопии исследовался процесс фотогенерации синглетного кислорода при УФ-возбуждении столкновительных комплексов изопрен-кислород в газовой фазе. Выполнена количественная оценка вклада этого процесса в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.
2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследовался механизм УФ-фотодиссоциации изопропоксида титана в молекулярном пучке.
3. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов исследовался механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама, а также его кластера с кислородом, в молекулярном пучке.
4. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии исследовалась генерация атомов металлов в молекулярном пучке при лазерном испарении вольфрама и титана, а также их окислов при лазерном испарении этих металлов в присутствии кислорода.

Научная новизна

Обнаружено образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ в газовой фазе при возбуждении в спектральных диапазонах УФ-А и УФ-В, что указывает на протекание этих процессов в атмосфере Земли. Следует отметить, что ранее в литературе рассматривался лишь противоположный по знаку эффект влияния изопрена, а именно: полагалось, что выделение листьями растений изопрена, реагирующего с синглетным кислородом, обеспечивает защитный механизм от повреждения листьев синглетным кислородом. Выполнена количественная оценка роли фотогенерации синглетного кислорода из комплексов в атмосфере.

Показано, что с помощью фотодиссоциации летучих соединений титана и вольфрама и лазерном испарении вольфрама, титана, монооксида и двуокиси титана можно генерировать атомы металлов и их окислы в молекулярном пучке, что может быть использовано для изучения первичных фото процессов в окислах этих металлов и их комплексах.

В результате изучения фоторазложения изопророксида титана было обнаружено отличие механизма мономолекулярного распада от ранее предложенного в литературе. Этот вывод был подтвержден результатами квантово-химического расчета детального механизма этого процесса.

Для изучения механизма фотогенерации атомов вольфрама из гексакарбонила вольфрама использовалась техника измерения карт скоростей фотофрагментов, что позволило обнаружить отличия в механизме фоторазложения гексакарбонила от предложенного в литературе ранее.

Теоретическая и практическая значимость

Обнаружено образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ в газовой фазе под действием излучения УФ-А и УФ-В спектральных диапазонов, что указывает на протекание этого процесса в атмосфере Земли. Идентифицирован механизм образования синглетного кислорода и выполнена количественная оценка вклада этого процесса в условиях земной атмосферы.

Показано, что с помощью фотодиссоциации летучих соединений титана и вольфрама и при лазерном испарении вольфрама, титана, монооксида и двуокиси титана можно генерировать атомы металлов и их окислы в молекулярном пучке, что может быть использовано для изучения первичных фотопроцессов в окислах этих металлов и их комплексах.

Результаты изучения фоторазложения изопророксида титана позволяют сделать вывод о том, что при использовании этого соединения для получения пленок двуокиси титана, молекулы TiO_2 образуются не при разложении изопророксида, как предполагалось ранее, а в результате реакций продуктов разложения изопророксида с кислородом, который также присутствует при химическом осаждении двуокиси титана.

Методология и методы исследования

В качестве экспериментальных методов в работе использованы методы люминесцентной спектроскопии в газовой фазе, времяпролетной масс-спектрометрии и визуализации карт скоростей фотофрагментов.

Метод люминесцентной спектроскопии комплексов изопрен-кислород состоит в детектировании синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$

по его люминесценции в ближнем ИК-диапазоне в полосе а-Х (0-0) с максимумом на 1,27 мкм, которая регистрируется широкополосным фотоприемником ближнего ИК-диапазона. Важной особенностью используемого подхода является проведение экспериментов при повышенном давлении кислорода, что существенно увеличивает сигнал люминесценции. Используемая экспериментальная установка состоит из лазерного источника УФ-излучения, ячейки высокого давления, детектора ИК-люминесценции, УФ-фотодиода и цифрового осциллографа.

Для получения масс-спектров используется широко известный метод времяпролетной масс-спектрометрии, в котором масса регистрируемых ионов атомов и молекул определяется по времени их прилета на детектор. Основной частью установки является высоковакуумная камера, откачиваемая турбомолекулярным насосом с азотной ловушкой. Внутри камеры находится импульсный электромагнитный клапан, два скиммера, формирующие узкий молекулярный пучок, и времяпролетный масс-спектрометр.

Для более детального исследования механизма фотодиссоциации веществ использовался метод визуализации карт скоростей. Этот метод отличается от времяпролетной масс-спектрометрии использованием электронной оптики для фокусировки ионов и двумерного детектора, который позволяет регистрировать место прилета фотоиона на детектор. Это позволяет измерять распределение фотофрагментов по скоростям и направлениям разлета по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм образования синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом.
2. Механизм УФ-фотодиссоциации изопропоксиды титана в молекулярном пучке.
3. Механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке.

Достоверность работы

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о фотопроцессах, происходящих в исследуемых веществах. Значимость полученных результатов и сделанных в работе выводов была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

Апробация работы

Результаты и материалы диссертации обсуждены на 11 международных и российских конференциях, в том числе: III Всероссийской молодежной конференции “Успехи Химической Физики” (Черноголовка, Россия, 2016), IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Новосибирск, Россия, 2017), International School on Laser Physics and Photonics for Young Scientists (Новосибирск, Россия, 2018), Конференция “Современная химическая физика” XXX (Туапсе, Россия, 2018), Конференция “Современная химическая физика” XXXIV (Туапсе, Россия, 2022), X International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Новосибирск, Россия, 2022).

Личный вклад соискателя

Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, усовершенствовании экспериментальных установок, проведении экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии. Подготовка статей и тезисов докладов проводилась автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 101 странице машинописного текста, содержит 42 рисунка и 2 таблицы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания методики исследования, описания результатов экспериментальных исследований и их анализа,

заклучения, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы, состоящего из 135 пунктов.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 2 «Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» и п. 5 «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена литературному обзору, который состоит из двух частей.

Раздел 1.1 содержит литературный обзор, в котором рассматривается влияние слабосвязанного окружения на фотофизику и фотохимию кислорода в столкновительных комплексах кислорода $X-O_2$, а также в Ван дер Ваальсовых комплексах $X-O_2$. Известно, что в таких комплексах на порядки величины растет сечение поглощения фотона кислородом, а также реализуются фотопроцессы супрамолекулярной природы, которые приводят к образованию синглетного кислорода 1O_2 [1,2]. Описывается ранее наблюдавшаяся генерация синглетного кислорода через возбуждение молекул кислорода в столкновительных комплексах с изопреном $C_5H_8-O_2$ в состоянии Герцберга III (УФ-С) [3]. Также обсуждается возможность образования синглетного кислорода на переходе двойной спин-флип (диапазон УФ-В) в комплексе $C_5H_8-O_2$, при котором одновременно меняется электронный спин молекул-партнеров по комплексу при сохранении полного спина. Такой процесс детектировался ранее при возбуждении целого ряда Ван дер Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$ [1]. Кроме того, представляет интерес возможность генерации синглетного кислорода на усиленном $T_1 \leftarrow S_0$ переходе изопрена (УФ-А) в комплексе $C_5H_8-O_2$. Последние два механизма представляют интерес для фотохимии атмосферы, поскольку могут быть инициированы излучением УФ-А,В диапазонов, которое достигает поверхности Земли.

В *разделе 1.2* отмечается важность изучения фотопроцессов, происходящих на поверхности фотокатализаторов диоксида титана и триоксида вольфрама и связанная с этим задача генерации комплексов кислорода с этими оксидами в молекулярном пучке. В главе рассматриваются возможные методы генерации этих нелетучих оксидов. В *разделе 1.2.1* обсуждается возможность генерации оксидов из летучего соединения изопропоксид титана $Ti(OC_3H_7)_4$. Это соединение было выбрано в соответствии с имеющимися литературными данными, указывающими на образование двуокиси титана TiO_2 при его мономолекулярном распаде [4]. В *разделе 1.2.2* обсуждаются возможности генерации атома вольфрама и его оксидов из летучего соединения гексакарбонил вольфрама. Рассматривается возможность использования фоторазложения $W(CO)_6$ с помощью четвертой гармоники Nd:YAG лазера с длиной волны 266 нм. Обсуждается

работа Венкатарамана и др. [5], в которой предложен механизм фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама под действием излучения KrF лазера на длине волны 248 нм. *Раздел 1.2.3.* посвящён обзору результатов по генерации атомов и оксидов титана в результате лазерного испарения с поверхности металлов и оксидов. В *разделе 1.2.4* обсуждается возможность генерации атомов и оксидов вольфрама при лазерном испарении нелетучих соединений вольфрама разными гармониками твердотельного неодимового лазера.

Вторая глава посвящена детальному описанию экспериментальных методов, используемых в представленной работе. В *разделе 2.1.* описывается используемый экспериментальный подход для регистрации люминесценции синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрен-кислород. Описывается экспериментальная установка (Рис. 1), детали эксперимента, а также технические характеристики использующихся приборов и других элементов установки. Важной особенностью используемого экспериментального подхода, который был предложен ранее [6], было проведение экспериментов при повышенном (до 100 атм) давлении кислорода. Это увеличивает концентрацию столкновительных комплексов $C_5H_8-O_2$, а также значительно

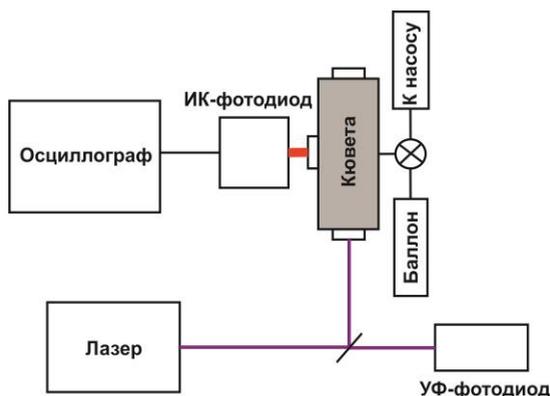


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для регистрации люминесценции синглетного кислорода в комплексах изопрен-кислород.

увеличивает сигнал за счет столкновительно-индуцированной люминесценции синглетного кислорода.

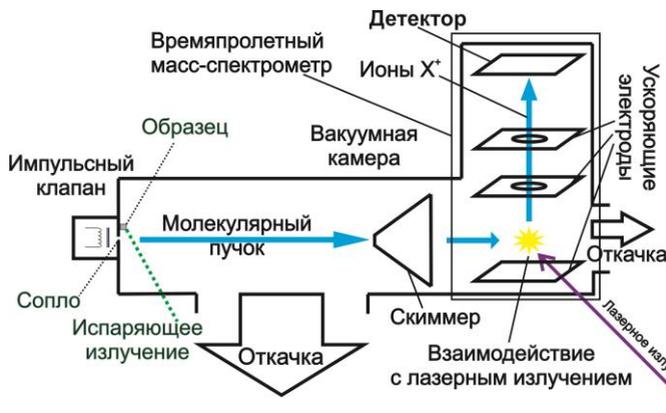


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки для получения времяпролетных масс-спектров и карт скоростей при фотодиссоциации летучих соединений (черный шрифт) и лазерном испарении (черный и зеленый шрифт).

В *разделе 2.2.* описываются экспериментальные методы и экспериментальные установки, используемые для изучения фотодиссоциации изопророксида титана, гексакарбонила вольфрама и лазерного испарения вольфрама, титана и их оксидов. В *разделе 2.2.1* приводится описание регистрации спектров поглощения изопророксида титана в газовой фазе. Далее в *разделах 2.2.2* и *2.2.3* описаны технические аспекты методов времяпролетной масс-спектрометрии и визуализации карт скоростей в применении к исследованию фотодиссоциации летучих соединений изопророксида титана и гексакарбонила вольфрама, лазерного испарения металлов и оксидов титана и вольфрама. Экспериментальная установка для этих методов показана на Рис.2. Подробно описан метод регистрации карт скоростей фотофрагментов, предложенный ранее Эппинком и Паркером [7], и процедура преобразования карт скоростей в распределение по скоростям фотофрагментов. В *разделе 2.2.4* обсуждается метод формирования молекулярного пучка. В *разделе 2.2.5* описываются детали экспериментов по лазерному испарению. Затем в *разделе 2.2.6* описываются эксперименты и их результаты по калибровке масс-спектров и карт скоростей.

Третья глава посвящена результатам экспериментальных исследований и их анализу.

В *разделе 3.1* описываются результаты детектирования люминесценции синглетного кислорода, образующегося при возбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом излучением УФ-А,В,С диапазонов. На Рис. 3 показаны временные профили ИК-люминесценции на 1.27 мкм, возникающие после импульсного возбуждения чистого кислорода и газовой смеси изопрена с кислородом при повышенном давлении O₂.

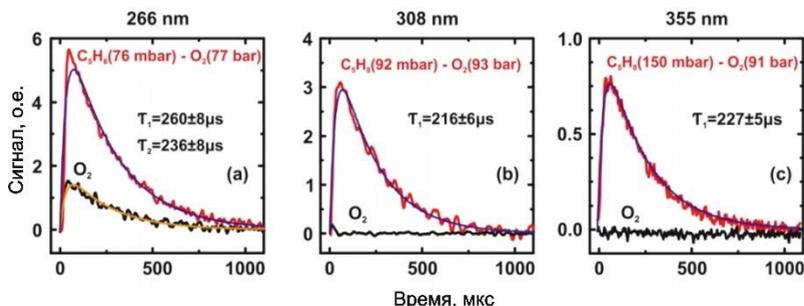


Рисунок 3. Временные профили люминесценции ближнего ИК-диапазона, наблюдаемые после возбуждения газовой смеси изопрена и кислорода на длинах волн 266, 308 и 355 нм. Также представлены аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных временных профилей биэкспоненциальными кривыми. Значение времени спада τ_1 на рисунках (а)-(в) принадлежит профилю для смеси C₅H₈-O₂, τ_2 на рисунке (а) – для чистого O₂.

Сигналы люминесценции, регистрируемые в чистом кислороде, были значительно меньше, чем сигналы в изопрен-кислородной смеси во всем используемом диапазоне давления кислорода и всей спектральной области. Таким образом, столкновительные комплексы изопрен-кислород вносят основной вклад в образование синглетного кислорода в условиях эксперимента. Измеренные кинетики сигнала люминесценции хорошо описываются биэкспоненциальными временными профилями, также показанными на Рис. 3.

На Рис. 4 представлены измеренные зависимости амплитуды люминесценции синглетного кислорода от энергии лазерного импульса. Значения тангенса угла наклона, близкие к единице, указывают на то, что образование синглетного кислорода является однофотонным процессом на всех трех длинах волн возбуждения.

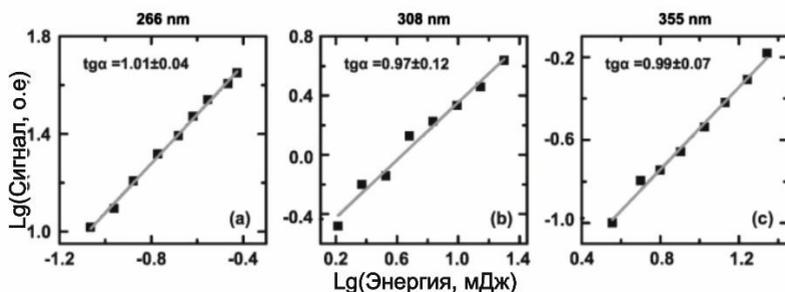


Рисунок 4. Зависимость амплитуды люминесценции синглетного кислорода от энергии лазерного импульса, наблюдаемого после УФ-фотовозбуждения смеси $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ при повышенном давлении кислорода. Линейная аппроксимация данных получена методом наименьших квадратов.

В работе обсуждаются механизмы генерации синглетного кислорода в комплексе $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ при возбуждении на разных длинах волн. Так, при возбуждении на 266 нм (УФ-С) генерация синглетного кислорода протекает через возбуждение молекул кислорода в комплексах в состоянии Герцберг III. При возбуждении на 308 нм (УФ-В), реализуется переход двойной спин-флип, в результате которого происходит одновременное изменение электронного спина в молекулах партнерах по комплексу с образованием триплетного изопрена и синглетного кислорода. И при возбуждении на 355 нм (УФ-А) реализуется усиленный $\text{T}_1 \leftarrow \text{S}_0$ переход в молекуле изопрена комплекса $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$, и далее триплетный изопрен служит сенситизатором образования синглетного кислорода.

Полученные результаты указывают на то, что наличие изопрена в атмосфере приводит к образованию синглетного кислорода. Следует отметить, что ранее в литературе рассматривался лишь противоположный по знаку эффект, а именно: полагалось, что выделение листьями растений изопрена, реагирующего с

синглетным кислородом, обеспечивает защитный механизм от повреждения листьев синглетным кислородом [8].

Результаты работы позволили также оценить влияние фотохимии столкновительных комплексов на время жизни изопрена в атмосфере, а также интегральный вклад этих процессов в образование синглетного кислорода в условиях тропосферы. Оценка скорости генерации синглетного кислорода в результате фотовозбуждения комплексов $C_5H_8-O_2$ дала значение, составляющее около 10^{-5} от величины суммы вкладов установленных к настоящему времени источников синглетного кислорода в тропосфере.

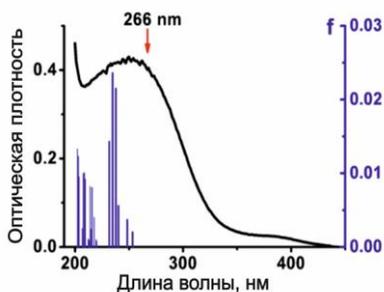


Рисунок 5. Спектр поглощения газообразного тетраизопророксида титана (ТТИР). Синими линиями

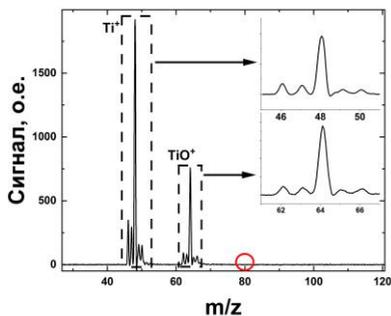
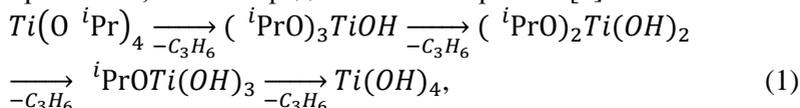


Рисунок 6. Масс-спектр фотофрагментов изопророксида титана.

В разделе 3.2. приведены результаты изучения фотодиссоциации изопророксида титана. На Рис. 5 приведен измеренный спектр поглощения данного вещества, а также результаты расчета положения и сил осциллятора электронных переходов в изопророксиде титана (ТТИР) в этой спектральной области, выполненного Киселевым В. Г. [9]. Согласно результатам этого расчета, полоса с максимумом на 255 нм возникает в результате суперпозиции нескольких электронных переходов. Для изучения фотодиссоциации ТТИР использовалось возбуждение на длине волны 266 нм излучением 4-ой гармоники Nd-YAG лазера, что лежит в пределах

интенсивной полосы поглощения ТТИР (Рис. 5, красная стрелка).

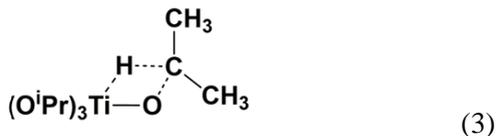
На Рис. 6 изображена часть масс-спектра с пиками титан-содержащих ионов. Изотопная структура пиков соответствует природному содержанию изотопов титана. Для термического разложения ТТИР в литературе принят механизм с брутто-уравнением термического разложения ТТИР $Ti(O^iPr)_4 \rightarrow TiO_2 + 4C_3H_6 + 2H_2O$ [4]. Поэтому ожидалось, что TiO_2 станет продуктом фотодиссоциации, однако, пиков, соответствующих диоксиду титана на 80-ой массе не обнаружено. Полученные результаты позволили предположить, что реальный механизм распада ТТИР отличается от предлагаемого в литературе, и он должен позволить объяснить образование наблюдаемых атомов Ti и молекул TiO в качестве фотофрагментов. Указанный выше механизм разложения реализуется в результате промежуточного образования $Ti(OH)_4$ путем ступенчатого последовательного удаления 4 молекул пропилена, как это предполагалось в работе [4]



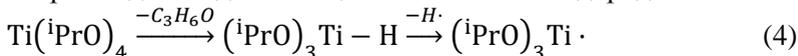
с дальнейшим отщеплением молекул воды от $Ti(OH)_4$



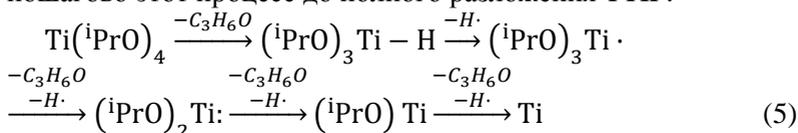
Сочетание этих элементарных процессов в любом порядке не дает атом Ti и его оксид TiO . Мы предположили, что первичным процессом распада может быть 4-хцентровый распад с образованием $Ti-H$ связи и молекулы ацетона, показанный на схеме (3).



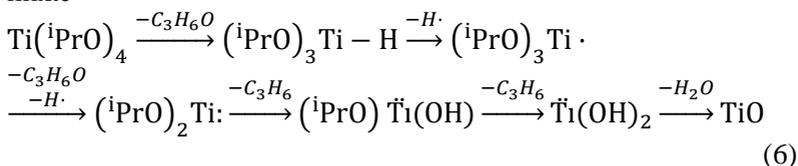
Для проверки этого предположения, Киселевым В. Г. [9] были выполнены квантово-химические расчеты, которые показали, что этот процесс с отщеплением ацетона и является более выгодной энергетически первичной стадией распада ТТИР, которая сопровождается далее отщеплением атома водорода



Этот результат согласуется с детектированием ацетона в качестве одного из продуктов термического разложения ТТИР [10]. Чтобы объяснить образование атома титана, можно экстраполировать пошагово этот процесс до полного разложения ТТИР:



Образование оксида титана TiO, также наблюдаемое в экспериментах данной работы, можно объяснить комбинацией удаления ацетона и пропилена. Одна из нескольких возможных последовательностей, приводящих к образованию TiO, приведена ниже



Таким образом, полученные результаты позволили сделать вывод, что механизм термического разложения ТТИР отличается от предложенного ранее в литературе.

В *разделе 3.3* приводятся результаты, полученные при лазерном испарении титана и его оксидов. Показано, что с помощью лазерного испарения титана, монооксида и двуокиси титана можно генерировать атомы титана и его низший оксид TiO в молекулярном пучке, что может быть использовано для изучения первичных фотопроцессов в окислах этих металлов и их комплексах, являющихся структурными элементами фотокатализаторов на основе двуокиси титана. Тот факт, что не наблюдаются пики диоксида титана, возможно, связан с разложением диоксида титана под действием используемого излучения. По-видимому, для детектирования двуокиси титана необходимо использовать схемы резонансной ионизации, в которых нет необходимости использовать лазерное излучение высокой интенсивности.

В случае масс-спектров TiO и TiO₂ наблюдается увеличение пика легкого изотопа титана ⁴⁶Ti. Объяснение этого эффекта обсуждается далее в *разделе 3.6*.

В разделе 3.4 описывается фоторазложение гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Приведен масс спектр фотоионов (Рис. 7), полученных при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама на длине волны 266 нм. В спектре обнаружены только пики W^+ и W^{2+} . На Рис. 8 представлены интегралы W^+ и W^{2+} как

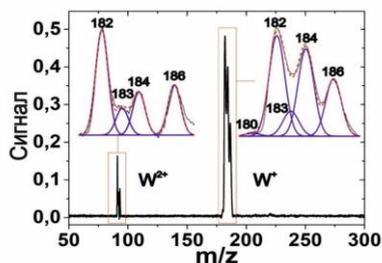


Рисунок 7. Масс-спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама. На вставках показана изотопная структура пиков.

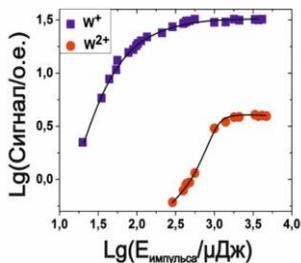


Рисунок 8. Выход W^+ и W^{2+} ионов как функция от энергии лазерного импульса E_{pulse}

функция энергии лазерного импульса. Порог насыщения дважды ионизованного иона сдвинут в сторону более высоких значений энергии импульса. Обе зависимости выходят на насыщение по энергии.

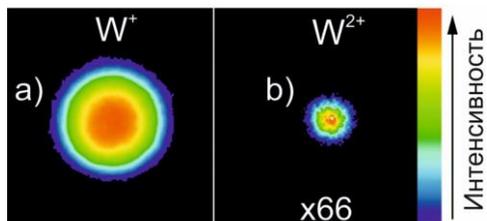


Рисунок 9. Карты скоростей W^+ и W^{2+} .

Были получены карты скоростей для одноионизованного и дважды ионизованного атома вольфрама (Рис. 9). Оба иона имеют изотропное по углу распределение. Инверсия этих карт скоростей использовалась для получения распределения ионов W^+ и W^{2+} по кинетической энергии. На Рис. 10 приведены распределения, полученные при нескольких значениях энергии лазерного импульса. Результаты измерения карт скоростей позволили показать, что функция распределения атомов вольфрама по кинетической энергии (см. Рис. 10а) формируется из более чем двух механизмов,

предполагавшихся в работе [5], и включающих последовательности из 3-х и 4-х однофотонных процессов. Дополнительными механизмами могут быть последовательности 5-ти и 6-ти

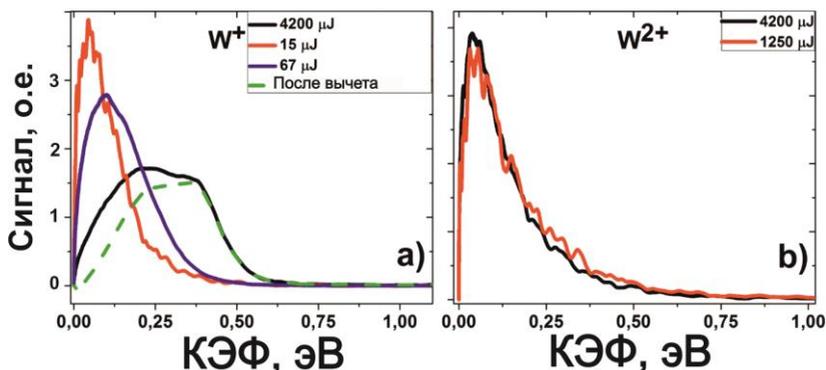


Рисунок 10. Распределение по кинетической энергии фотофрагмента (КЭФ), полученное в результате инверсии изображений карт скоростей (а) W^+ и (б) W^{2+} ионов, образующихся при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама при нескольких значениях энергии импульса E_{pulse} . Зеленая пунктирная линия на рис. а) соответствует результату вычитания вкладов функций распределения, полученных при энергии импульса 67 мкДж и 15 мкДж, из функции, измеренной при энергии 4200 мкДж.

однофотонных процессов, где поглощение каждого фотона сопровождается разрывом только одной $W-CO$ связи.

При использовании кислорода в качестве газа-носителя в масс-спектре фотофрагментов наблюдаются пики, соответствующие W^+ и WO^+ , которые показаны на Рис. 11. Воздействие слабосвязанного кислорода на фотодиссоциацию определенно имеет место, потому что наблюдается новый канал с появлением иона оксида вольфрама вместе с W^+ .

Появление оксида вольфрама WO^+ указывает на появление новых путей химической трансформации в кластере $W(CO)_6-(O_2)_n$ с образованием $W-O$ -связи после расщепления связей $W-CO$. По-

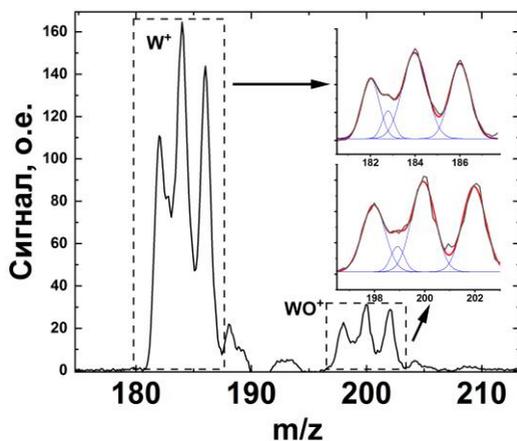


Рисунок 11. Масс-спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама (газовый поток – O_2)

видимому, образующиеся при фотодиссоциации фрагменты $W(CO)_n$ ($n \geq 0$) реагируют с кислородом с образованием окислов вольфрама. На это указывает и противоположное по знаку изменение сигналов W^+ и WO^+ при увеличении давления кислорода в исходной газовой смеси, а значит и увеличении количества молекул кислорода в кластерах $W(CO)_6-(O_2)_n$. Это подтверждает, что W^+ и WO^+ являются продуктами конкурирующих каналов. То, что наблюдается только монооксид вольфрама, возможно связано с фоторазложением высших оксидов вольфрама используемым излучением большой интенсивности.

Следует отметить, что в экспериментах с фотодиссоциацией гексакарбонила вольфрама наблюдалось сильное изменение изотопной структуры масс-пиков ионов вольфрама по сравнению с природным соотношением изотопов. Причем эта изотопная структура зависела от параметров эксперимента. На Рис. 12 приведены несколько масс спектров, которые демонстрируют зависимость изотопической структуры масс пиков вольфрама от энергии лазерного импульса. Причины этого эффекта обсуждаются в разделе 3.6.

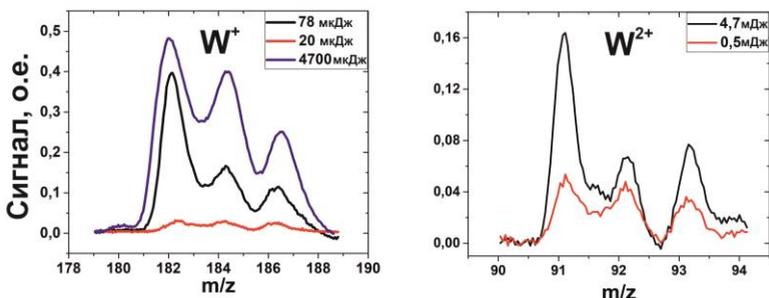


Рисунок 12. Изотопическая структура масс пиков ионов W^+ и W^{2+} , наблюдаемых при разных величинах $E_{\text{млсе}}$.

В разделе 3.5 описываются эксперименты по генерации атомов вольфрама при лазерном испарении металлического вольфрама. В ходе эксперимента при разных энергиях фотовозбуждения был также обнаружен «псевдоизотопный эффект», который наблюдался и для фотодиссоциации молекул гексакарбонила вольфрама.

Раздел 3.6 посвящён описанию эффекта насыщения коэффициента вторичной эмиссии при регистрировании времяпролетных масс-спектров ионов вторичным электронным умножителем на основе микроканальных пластин. Установлено, что наблюдаемые отличия изотопной структуры для пиков ионов вольфрама и титана от природного соотношения изотопов связаны с этим эффектом. После регистрации масс-пика сработавшие каналы МКП оказываются заряженными, что приводит к изменению распределения потенциала в канале и, как следствие, к уменьшению чувствительности детектора [11] к позднее прилетающим более тяжелым ионам. Таким образом, после регистрации каждого пика масс-спектра существует некоторое «мертвое» время, необходимое для восстановления чувствительности детектора. В связи с этим сигналы ионов, прилетающих на детектор в течение этого времени, имеют меньшую амплитуду, что искажает вид масс-спектра.

Подобный «псевдоизотопный» эффект наблюдался также в работах [12, 13], где регистрировались ионы Ag^+ , Si^+ и C^+ . Однако, в отличие от этих работ, в экспериментах, представленных в этой работе, данный эффект был выражен гораздо сильнее.

Важно, что имеется большая вероятность проявления «псевдоизотопного эффекта» в экспериментах с молекулярно-пучковым отбором проб. Дело в том, что в молекулярном пучке поперечная поступательная температура атомов и молекул составляет единицы К. Из-за небольшой поступательной температуры ионов ионное облако не сильно увеличивается в размере за время движения ионов к детектору. В результате ионы попадают на детектор в область небольшого размера, что приводит к достаточно высокой плотности прилетающих ионов. Как результат, насыщение чувствительности детектора реализуется локально в этой области детектора. Поэтому при молекулярно-пучковом отборе проб этот эффект может проявляться уже при небольших уровнях сигнала. В работе выполнены оценки величины «мертвого» времени и пороговой плотности ионов, приводящей к проявлению этого инструментального эффекта. Для контроля наличия этого эффекта следует проверять неизменность отношения изотопных пиков, или других близко расположенных по массе пиков, при переключении чувствительности детектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено образование синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ в газовой фазе в спектральной области УФ-А и -В. Сделан вывод, что в УФ-В области (308 нм) спектра появление $^1\text{O}_2$ обусловлено возбуждением комплекса на переходе двойной спин-флип (ДСФ). В УФ-А области (355 нм) образование $^1\text{O}_2$ происходит в результате возбуждения изопрена в триплетное состояние на переходе $T_1 \leftarrow S_0$, усиленном в комплексе с кислородом, и далее триплетный изопрен является сенситизатором образования $^1\text{O}_2$. Выполнена количественная оценка вклада этих процессов в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.

2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследован механизм УФ-фотодиссоциации изопропоксиды титана в молекулярном пучке. Показано, что предполагавшийся в литературе механизм мономолекулярного распада изопропоксиды титана, включающий последовательное отщепление молекул пропилена и

воды с образованием двуокиси титана является энергетически менее выгодным, чем механизм, первой стадией которого является отщепление молекулы ацетона, что далее приводит к образованию окиси титана и атома титана.

3. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов исследован механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Показано, что механизм генерации атомов вольфрама при фотодиссоциации отличается от предложенного ранее в литературе: помимо ранее рассматриваемых каналов распада, соответствующих последовательности трех и четырех однофотонных процессов с отщеплением молекул CO, не менее существенный вклад дают последовательности из пяти и шести однофотонных процессов.

Публикации автора по теме диссертации

1. **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Kiselev, V.G., Baklanov, A.V. Decomposition Pathway of Titanium Isopropoxide $Ti(OiPr)_4$: New Insights from UV-Photodecomposition Experiments and Quantum Chemical Calculations // Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Т. 122 – №4. – С. 1064-1070. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10396;

2. **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Baklanov, A.V. Tungsten Isotope-Specific UV-photodecomposition of $W(CO)_6$ at 266 nm // Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 123. - №36. – С. 7751-7757. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06793;

3. Pyryaeva, A.P., **Ershov, K.S.**, Kochubei, S.A., Baklanov, A.V. Singlet Oxygen Generation via UV-A, -B, and -C Photoexcitation of Isoprene-Oxygen ($C_5H_8-O_2$) Encounter Complexes in the Gas Phase // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. –Т. 124. - №41. – С.8469 – 8477. DOI: 10.2021/acs.jpca.0c07509;

4. **Ершов К.С.**, Кочубей С.А, Бакланов А.В. Эффект насыщения коэффициента вторичной эмиссии в умножителях на основе микроканальных пластин // ПТЭ. – 2022. - №6. – С. 46-52. DOI: 10.1134/S0020441222060033;

Также результаты работы опубликованы в 14 тезисах докладов, представленных на Российских и международных научных конференциях.

Список литературы

1. Baklanov A.V. Singlet oxygen photogeneration from X-O₂ van der Waals complexes: double spin-flip vs. charge-transfer mechanism/ A.V. Baklanov et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 28565–28573.
2. Baklanov A.V. Weakly bound environment of molecular oxygen as a catalyst of photooxidation/ A.V. Baklanov, D.H. Parker // *Kinet. Catal.* – 2020. – Vol. 61. – P. 174–197.
3. Pyryaeva A.P. Singlet oxygen O₂(a¹Δ_g) formation via UV-excitation of isoprene-oxygen C₅H₈-O₂ encounter complexes in gas phase/ A.P. Pyryaeva et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 610-611. – P. 8–13.
4. Buerger P. et al. A kinetic mechanism for the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide // *Proc. Combust. Inst.* – 2017. – Vol. 36, №1. – P. 1019 – 1027.
5. Venkataraman B. A molecular beam of the 1-photon, 2-photon, and 3-photon photodissociation mechanism of the group-VIB (Cr, Mo, W) hexacarbonyls at 248 nm/ B. Venkataraman et al.// *J.Chem.Phys.* – 1990. – Vol. 92, № 9. – P. 5338–5362.
6. Trushina A.P. UV-photoexcitation of encounter complexes of oxygen O₂-O₂ as a source of singlet oxygen O₂(¹Δ_g) in gas phase/ A.P. Trushina et al.// *Chem.Phys.Lett.* – 2010. – Vol. 485. – P. 11–15.
7. Eppink A.T.J.B. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen/ A.T.J.B. Eppink, D.H. Parker// *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – Vol. 68., № 9. – P. 3477–3484.
8. Affek, H.P. Protection by isoprene against singlet oxygen in leaves / H.P. Affek, D. Yakir// *Plant Physiol.* - 2002. - Vol. 129. -P. 269-277.
9. Ershov K.S. et al. Decomposition Pathway of Titanium Isopropoxide Ti(OiPr)₄: New Insights from UV-Photodecomposition Experiments and Quantum Chemical Calculations/ K.S. Ershov, S.A. Kochubei, V.G. Kiselev, A.V. Baklanov // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – V. 122, №4. – P. 1064-1070.
10. Filatov E.S. Thermal properties of some volatile titanium (IV) precursors / E.S. Filatov et al.// *Eurocvd./Cvd* 17. – 2009. – V. 25. – P. 557-560.
11. Cho. D.J. Local dead-time effects in microchannel-plate imaging detector / Cho. D.J., G.M. Morris // *SPIE.* – 1988. – Vol. 976. – P. 172–177.
12. Sharma. A. Paralyzable and nonparalyzable deadtime analysis in spatial photon counting/ Sharma. A., J.G. Walker // *Rew. Sci. Instrum.* – 1992. – Vol. 63, №12. – P. 5784-5793.
13. Stephan T. Correction of dead-time effects in time-of-flight mass spectrometry / T. Stephan, J. Zehnpfenning, A. Benninghoven // *J. Vac. Sci. Technol. A.* - 1994. - Vol. 12, №2. - P. 405-410.