

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БОГОМОЛОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО
КИСЛОРОДА ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА $X-O_2$
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КАРТ СКОРОСТЕЙ
ФОТОФРАГМЕНТОВ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
А.В. Бакланов

Новосибирск 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. УФ-фотохимия молекулы кислорода	10
1.1.1. Состояния Герцберга и Шумана-Рунге	10
1.1.2. Усиление поглощения при образовании комплексов	12
1.1.3. Фотодиссоциация кислорода при образовании комплексов	12
1.1.4. Фотогенерация синглетного кислорода в комплексах	13
1.1.5. Супрамолекулярные полосы поглощения и фотогенерация синглетного кислорода	14
1.2. Фотопроцессы в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода	15
1.2.1. Увеличение выхода атомов кислорода при фотодиссоциации Ван-дер- Ваальсовых комплексов кислорода	16
1.2.2. Применение техники измерения карт скоростей фотофрагментов для исследования фотодиссоциации молекул и Ван-дер-Ваальсовых комплексов	17
1.2.3. Фотохимия Ван-дер-Ваальсовых комплексов	21
1.2.4. Механизм генерации синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода	27
1.2.5. Методы регистрации синглетного кислорода	28
1.3. Заключение	29
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1. Генерация холодных молекул и Ван-дер-Ваальсовых комплексов	32
2.2. Лазерное возбуждение и ионизация	34
2.3. Резонансно усиленная многофотонная ионизация	35
2.4. Регистрация образовавшихся ионов	38
2.5. Техника измерения карт скоростей	40
2.6. Описание установок	44
2.7. Калибровка экрана	47

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	51
3.1. Фотодиссоциация Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом $C_2H_4-O_2$	51
3.1.1. Подтверждение образования комплексов и их состава.....	51
3.1.2. Карты скоростей атомов кислорода $O(^3P_2)$	53
3.1.3. Карты скоростей атома кислорода $O(^3P_0)$	57
3.1.4. Обсуждение механизма образования синглетного кислорода.....	61
3.1.5. Карты скоростей атома водорода	66
3.2. Фотодиссоциация комплекса кислорода с циклогексаном $C_6H_{12}-O_2$	70
3.3. Фотодиссоциация комплексов кислорода с иодметаном CH_3I-O_2	72
3.3.1. Разработка метода резонансной ионизации атомов иода в области 225 нм.....	73
3.3.2. Карты скоростей атомов иода $I(^3P_{3/2})$	76
3.4. Прямое детектирование синглетного кислорода и его распределение по состояниям.	82
3.4.1. Спектр РУМФИ	82
3.4.2. Карты скоростей синглетного кислорода.....	86
3.4.3. РУМФИ основного состояния молекулы кислорода.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	95
БЛАГОДАРНОСТИ.....	97
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

Фотохимия молекулярного кислорода является определяющей для фотохимии атмосферы, а также представляет большой интерес для фотобиохимии, процессов фотоокисления в органической химии и для других научных направлений [1-3]. При этом молекула кислорода имеет очень низкие сечения поглощения фотона в спектральном диапазоне от инфракрасной области до ближнего ультрафиолета. Однако, при наличии слабого взаимодействия кислорода с молекулами окружения в газе или конденсированной среде, сечения переходов в молекуле кислорода возрастают на несколько порядков величины [4]. Кроме того, при появлении окружения рядом с молекулой кислорода, происходит появление новых полос поглощения, не свойственных ни для молекулы кислорода, ни для молекул окружения и, соответственно, новых фотопроцессов. Одним из таких процессов является процесс фотогенерации синглетного кислорода $O_2 (^1\Delta_g)$ при фотовозбуждении кислорода в слабосвязанном окружении. Этот процесс был обнаружен при фотовозбуждении органических растворителей, насыщенных кислородом [5-7]. Образование синглетного кислорода было интерпретировано авторами как возбуждение состояния с переносом заряда в контактных комплексах молекул кислорода и растворителя, и предиссоциация этого состояния с образованием синглетного кислорода. Позже образование синглетного кислорода наблюдалось при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$ [8, 9]. Авторы предложили альтернативный механизм образования синглетного кислорода, включающий супрамолекулярное возбуждение комплекса с одновременным изменением электронного спина в молекулах-партнерах с сохранением полного спина системы.

Учитывая важную роль реакционноспособных молекул синглетного кислорода в разнообразных химических процессах, в том числе имеющих практическое приложение, большой интерес представляет механизм этого супрамолекулярного фотопроцесса. Исследованию механизма фотогенерации

синглетного кислорода из слабосвязанных комплексов кислорода и посвящена представленная работа. Очень удобной моделью для изучения фотопроцессов в слабосвязанных комплексах являются Ван-дер-Ваальсовы комплексы, которые могут быть получены с помощью техники импульсных молекулярных пучков. Условия молекулярного пучка позволяют применять для исследования механизма фотопроцессов наиболее «мощные» методы исследования, такие как метод измерения карт скоростей фотофрагментов. В представленной работе этот подход был реализован.

Актуальность темы

Синглетный кислород $O_2(a^1\Delta_g)$ – метастабильное, реакционноспособное состояние молекулы кислорода. Синглетный кислород играет важную роль в различных фотофизических и фотохимических процессах, участвует в метаболизме живых организмов. Фотопроцессы с участием синглетного кислорода широко применяются на практике [10], в том числе в широко применяемом в медицинской практике методе фотодинамической терапии [11, 12]. В связи с этим процессы его фотогенерации представляют большой интерес. Синглетный кислород в настоящее время генерируют с помощью мощных ИК-лазеров [13], в качестве продукта химической реакции [14] и процессов фотосенсибилизации [10, 14]. Все эти способы не лишены недостатков, что ограничивает область их применения. По этой причине изучение механизма генерации синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ при фотовозбуждении слабосвязанных комплексов кислорода $X-O_2$ имеет не только фундаментальный, но и практический интерес. Процесс образования синглетного кислорода при фотовозбуждении слабосвязанных комплексов открывает новые возможности практических применений. Этот процесс не требует специальных добавок в среду, где должен генерироваться синглетный кислород – возбуждение происходит в комплексе кислорода с молекулой среды. Кроме того, исследование фотохимии слабосвязанных комплексов кислорода позволит понять механизмы фотопревращений не только молекулы кислорода, но и фотопроцессов в слабосвязанных комплексах других молекул.

Таким образом, исследование процесса образования синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода $X-O_2$ представляет не только фундаментальный интерес, но и важно с практической точки зрения. Результаты, полученные для Ван-дер-Ваальсовых комплексов, могут быть в дальнейшем экстраполированы на фотопроцессы с участием кислорода в газовой, жидкой и твердой фазах.

Цели работы

Целью данной работы было установление механизма фотогенерации синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода $X-O_2$. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Создание усовершенствованной установки для измерения карт скоростей фотофрагментов
2. Экспериментальный подбор оптимальных условий генерации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$.
3. Экспериментальное измерение карт скоростей фотофрагментов, образовавшихся в процессе диссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$.
4. Обработка и анализ полученных экспериментальных данных.
5. Развитие методов регистрации синглетного кислорода

Научная новизна

Результаты исследования фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом $C_2H_4-O_2$ позволили сделать однозначный выбор между имеющимися в литературе гипотезами о механизме фотогенерации синглетного кислорода в пользу механизма с участием однофотонного супрамолекулярного возбуждения комплекса с одновременным изменением электронного спина молекул-партнеров (двойной спин-флип процесс). Этот механизм подтверждается и результатами проведенного в работе исследования фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов иодметана с кислородом CH_3I-O_2 .

Зарегистрирован канал фотогенерации триплетных молекул этилена, образующихся при супрамолекулярном фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов $C_2H_4-O_2$.

Реализована новая модификация резонансно усиленной многофотонной ионизации атомов и молекул РУМФИ $((1+1')+1)$, использованная в работе для регистрации атомов иода и молекул синглетного кислорода.

Впервые реализована прямая регистрация синглетного кислорода, образующегося в процессе фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные о механизме генерации синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода могут быть экстраполированы на процессы фотогенерации синглетного кислорода в газовой фазе и в конденсированных средах. Эти данные позволяют однозначно предсказывать положение полосы супрамолекулярного поглощения слабосвязанных комплексов кислорода, соответствующей фотогенерации синглетного кислорода. Это дает возможность целенаправленно генерировать синглетный кислород в условиях, где прямое измерение полосы супрамолекулярного поглощения невозможно.

Полученные результаты и использованные подходы для комплексов кислорода могут быть экстраполированы и применены для изучения подобных фотопроцессов в слабосвязанных молекулярных комплексах других молекул. Например, это относится к такому практически важному процессу, как деление синглетного экситона в полиаценах.

Реализованная новая схема РУМФИ расширяет возможности экспериментального исследования фотопроцессов с участием синглетного кислорода. Эта схема потенциально применима и для регистрации других атомов и молекул.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования механизма образования синглетного кислорода при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$.
2. Результаты исследования механизма образования атомов водорода при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов этилена с кислородом.
3. Новый метод прямого детектирования синглетного кислорода.
4. Результаты измерения распределения по энергии молекул синглетного кислорода, образующихся при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов $X-O_2$.

Апробация результатов

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, обсуждались на следующих международных конференциях и симпозиумах: XLIX международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2011); XXIVth International Symposium on Molecular Beams (Бордо, Франция, 2011); 50-я юбилейная международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2012); VIII International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Новосибирск, Россия, 2012); Конференция «Современная химическая физика» XXIV (Туапсе, Россия, 2012); XXV International Symposium on Molecular Beams (Прага, Чешская республика, 2013); International Conference on Quantum Fluid Clusters QFC2013 (Регенсбург, Германия, 2013); Конференция «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Новосибирск, Россия, 2014); Conference «Stereodynamics 2014» (Санкт-Петербург, Россия, 2014); Conference «Chemistry and Physics at Low Temperatures» (Суздаль, Россия, 2014); XXVII International symposium on molecular beams (Наймеген, Нидерланды, 2017).

Публикации

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах [15-18] и 12 тезисов конференций.

Личный вклад соискателя

Автором работы были получены все представленные в работе экспериментальные данные. Автор участвовал в постановке задач, обработке полученных экспериментальных данных, обсуждении результатов работы, подготовке к публикации работ по теме диссертации.

Автор участвовал в разработке, сборке, наладке и запуске одной из двух использовавшихся экспериментальных установок.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 1 таблицу. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов и подходов (глава 2), результатов (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы из 104 пунктов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. УФ-фотохимия молекулы кислорода

Кислород – одна из важнейших молекул для нашей планеты и ее жизни. Кислород участвует во многих фотохимических, фотофизических и фотобиологических процессах в природе. Фотопроцессы с участием молекулярного кислорода применяются в различных областях жизни человека: фотоокисление в органическом синтезе, при фотодинамической терапии, в фотобиохимии, и других областях.

1.1.1. Состояния Герцберга и Шумана-Рунге

Фотоиндуцированные переходы в индивидуальной молекуле кислорода в области от ИК до ближнего УФ запрещены по спину и/или орбитальной симметрии [3]. Так, поглощение O_2 в УФ-области определяется переходами из основного электронного состояния ($X^3\Sigma_g^-$) в состояния Герцберг I ($A^3\Sigma_u^+$), Герцберг II ($c^1\Sigma_u^-$) и Герцберг III ($A'^3\Delta_u$), показанные на рисунке 1 [1]. Для этих переходов имеет место частичное снятие запрета за счет спин-орбитального взаимодействия с вышележащими состояниями, переходы в которые разрешены [10, 19]. Это взаимодействие обеспечивает слабое поглощение в полосе Герцберга, главным образом в состояние Герцберг I, с величиной сечения $5 \cdot 10^{-24} - 2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$ [1, 19]. Эта величина очень мала, для сравнения сечения поглощения разрешенных переходов составляют порядка $10^{-16} - 10^{-18} \text{ см}^2$ [1, 20]. В сторону коротких длин волн ($\lambda < 242 \text{ нм}$) от полосы Герцберга находится, так называемый континуум Герцберга, который соответствует возбуждению состояний Герцберга выше первого порога диссоциации. Возбуждение в континуум Герцберга приводит к диссоциации молекулы на два атома в 3P состоянии [1, 3]:



Состояние атома кислорода $O(^3P_2)$ является основным. Энергия возбужденных атомов 3P_1 и 3P_0 составляет 0,0196 эВ и 0,0281 эВ, соответственно [21]. Энергия связи в молекуле кислорода составляет 5,1167 эВ [22].

Выше состояний Герцберга по энергии располагается состояние $B^3\Sigma_u^-$, называемое состоянием Шумана-Рунге. Спектр поглощения в это состояние состоит из отдельных полос (200–176 нм) и континуума (176–100 нм) [1]. При возбуждении молекулы кислорода в континуум Шумана-Рунге происходит ее диссоциация на два атома $O(^3P)$ и $O(^1D)$:



Энергия 1D состояния атома кислорода равна 1,9674 эВ [21].

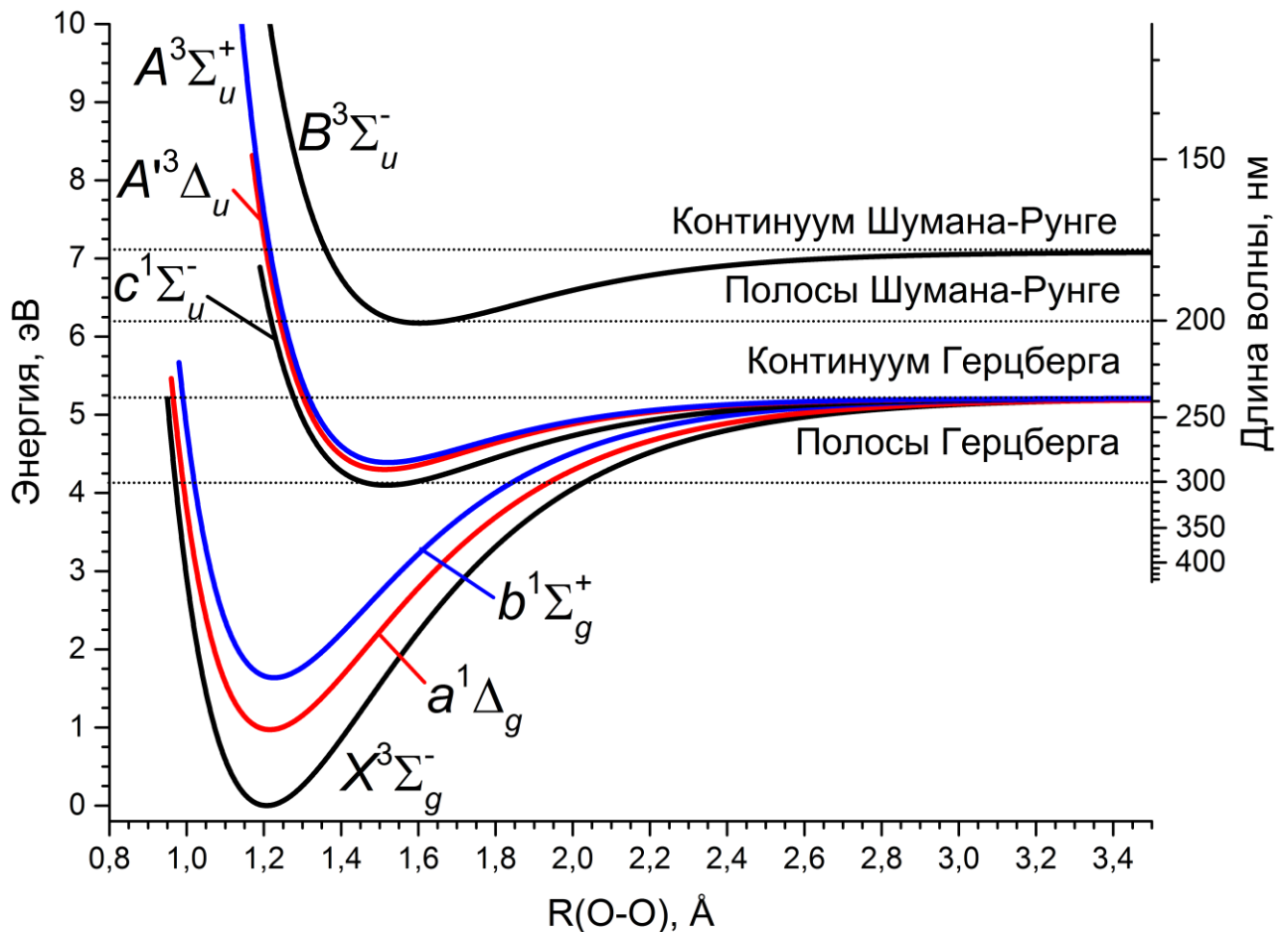


Рисунок 1. Схема состояний молекулы кислорода. Заимствовано из работы [1].

1.1.2. Усиление поглощения при образовании комплексов

Столкновительно-индуцированное поглощение в области полос Герцберга впервые наблюдалось в 1920х-1930х при высоком давлении в газе и в жидком кислороде [23, 24]. Авторы работ наблюдали образование новых широких полос поглощения с триплетной структурой на фоне слабых дискретных полос Герцберга. Вульф [24] впервые сопоставил новые «полосы высокого давления», названные позже полосами Вульфа, с образованием димеров молекул кислорода. Позднее, несколько работ было посвящено измерению зависимости поглощения в полосе Вульфа от давления как в чистом кислороде, так и в среде других газов, таких как N_2 , Ar , CO_2 [19, 25-32]. В этих экспериментах интенсивность полосы Вульфа демонстрировала квадратичную зависимость от давления. Триплетная структура полосы Вульфа объяснялась нарушением симметрии молекулы кислорода в стабильных димерах кислорода. Позднее поглощение в полосе Вульфа связали со столкновительно-индуцированным поглощением вследствие частичного снятия запрета для перехода $A'^3\Delta_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ [4, 33-37].

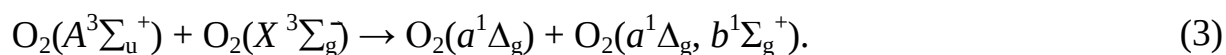
1.1.3. Фотодиссоциация кислорода при образовании комплексов

Как уже было описано выше, при образовании столкновительных комплексов в молекуле кислорода наблюдаются новые полосы поглощения – полосы Вульфа. При возбуждении комплексов в этих полосах молекула кислорода переходит в $A'^3\Delta_u$ состояние. Усиление поглощения в столкновениях происходит не только в области дискретных полос Герцберга, но также и в области континуума Герцберга [30, 34]. При возбуждении столкновительного комплекса кислорода в области континуума Герцберга происходит диссоциация молекулы кислорода на два атома 3P , также как и в случае возбуждения индивидуальной молекулы кислорода [8].

1.1.4. Фотогенерация синглетного кислорода в комплексах

Молекула кислорода имеет два метастабильных синглетных состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Обычно, в том числе и в этой работе, под синглетным кислородом подразумевается $a^1\Delta_g$ состояние молекулы кислорода. Синглетный кислород $a^1\Delta_g$ – это первое возбужденное состояние молекулы кислорода с энергией 0,977 эВ [20]. Процесс излучательной релаксации синглетного кислорода происходит с высвечиванием кванта света длиной волны около 1270 нм [10]. В индивидуальной молекуле синглетного кислорода переход в основное состояние запрещен по спину и орбитальной симметрии, поэтому синглетное состояние имеет большое излучательное время жизни, равное 72 минутам [10]. Однако, если молекула синглетного кислорода находится под возмущающим влиянием молекул окружения, то переход частично разрешается, и излучательное время жизни существенно укорачивается. Кроме того, и безызлучательная релаксация при этом протекает быстрее. В результате время жизни синглетного кислорода в различных растворителях не превышает 1 секунды, а в воде равно 3,1 мкс [38].

Генерация синглетного кислорода в результате возбуждения состояния Герцберг I ($A^3\Sigma_u^+$) впервые наблюдалась в работе [39]. Авторы работы предполагали, что есть некий механизм столкновительной релаксации из состояния Герцберга в синглетные состояния кислорода. В работе Трушиной с коллегами [40] была измерена зависимость сигнала люминесценции синглетного кислорода, образующегося при возбуждении кислорода в полосе Вульфа, от давления. Авторы работы наблюдали образование синглетного кислорода в двух процессах: с возбуждением индивидуальной молекулы кислорода в состояние Герцберг III и с возбуждением столкновительных комплексов кислорода. В обоих случаях образуется кислород в состоянии Герцберга. Дальнейшая столкновительная релаксация происходит по схеме:



В процессе релаксации образуются две молекулы синглетного кислорода, что было подтверждено измерением квантового выхода люминесценции в

следующей работе авторов [41]. В случае возбуждения индивидуальной молекулы кислорода сигнал люминесценции синглетного кислорода квадратично зависел от давления. В случае возбуждения столкновительных комплексов зависимость от давления имеет третью степень. Наблюдаемая в работе [40] зависимость сигнала от давления имела как квадратичный так и кубический члены, что говорит о наличии обоих процессов.

1.1.5. Супрамолекулярные полосы поглощения и фотогенерация синглетного кислорода

Кроме усиления поглощения в полосах Герцберга при образовании столкновительных комплексов кислорода $X-O_2$ наблюдаются новые супрамолекулярные полосы поглощения. Впервые наличие супрамолекулярных полос поглощения, не свойственных ни для кислорода, ни для партнеров по комплексу, было обнаружено в спектрах органических растворителей, содержащих растворенный кислород в работе Эванса (Evans) [42]. Появление супрамолекулярных полос поглощения было зарегистрировано для алифатических и ароматических углеводородов, спиртов, простых эфиров, аминов, воды [42-45]. Супрамолекулярные полосы поглощения были интерпретированы Цубомурой и Малликоном (Tsubomura and Mulliken) [43] как возбуждение состояния с переносом заряда в контактном комплексе кислорода с молекулой растворителя X:



Позднее, Скарлок (Scurlock) и Огилби (Ogilby) возбуждали эти полосы в жидкостях, насыщенных кислородом, и наблюдали образование синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ по его люминесценции [5-7]. Примерно в то же время аналогичный эксперимент был проведен и в России Дарманием и Шариповым для толуола, насыщенного кислородом [46]. Скарлок и Огилби [6] предположили, что синглетный кислород образуется в результате релаксации состояния с переносом заряда (смотри схему на рисунке 2).

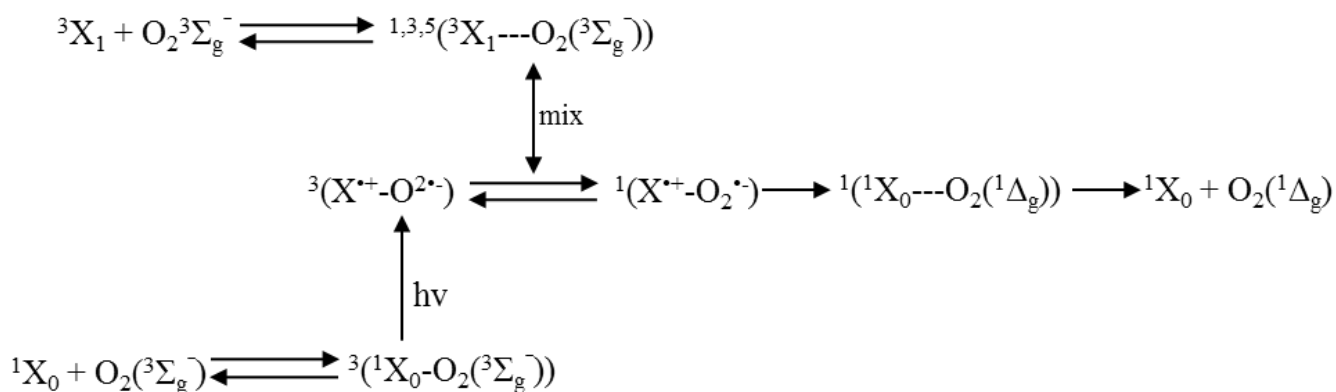


Рисунок 2. Механизм образования синглетного кислорода через состояние с переносом заряда, предложенный в работе [6]. После возбуждения состояния с переносом заряда происходит спиновая конверсия состояния с переносом заряда. Состояние с переносом заряда со спином равным нулю распадается с образованием синглетного кислорода и молекулы партнера по комплексу в основном состоянии.

Дийграаф и Хойтинк (Dijkgraaf and Hoijtink) обратили внимание на то, что профиль супрамолекулярных полос поглощения раствора нафталина, насыщенного кислородом, повторяет форму спектра синглет-триплетного перехода в нафталине и сдвинут на 1 эВ в синюю область [47]. Авторы объяснили наблюдаемые супрамолекулярные полосы «одновременным кооперативным переходом» в комплексе нафталин-кислород:



Энергия сдвига супрамолекулярной полосы относительно синглет-триплетной полосы в нафталине соответствует энергии вертикального возбуждения молекулы кислорода в синглетное состояние [47].

1.2. Фотопроцессы в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода

Ван-дер-Ваальсовы комплексы являются хорошим модельным объектом для детального исследования влияния межмолекулярного взаимодействия на фотопроцессы в молекуле кислорода. Ван-дер-Ваальсов комплекс – это комплекс из двух и более молекул, удерживаемых вместе за счет сил Ван-дер-Ваальса. Энергия связи в Ван-дер-Ваальсовом комплексе, как правило, не превышает 0,1 эВ, поэтому они стабильны только при температуре до нескольких десятков

кельвин. Ван-дер-Ваальсовы комплексы имеют фиксированную геометрию (один или несколько энергетических минимумов). Структура и энергия связи этих комплексов могут быть рассчитаны методами квантовой химии. Ван-дер-Ваальсовы комплексы можно генерировать в сверхзвуковых молекулярных пучках. Температура в молекулярных пучках составляет единицы кельвин. При такой температуре возможно образование и существование Ван-дер-Ваальсовых комплексов. Подробное описание техники молекулярных пучков приведено в разделе 2.1.

1.2.1. Увеличение выхода атомов кислорода при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода

Впервые увеличение выхода фотопродуктов при образовании Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с бензолом в молекулярном пучке было зарегистрировано Книи (Knee) с соавторами в 1982 году [48]. Авторы работы возбуждали большие кластеры бензола с одной молекулой кислорода лазером на длине волны 193 нм и наблюдали увеличение выхода фрагментов бензола и атомов кислорода в масс-спектре при образовании комплексов, а также образование новых частиц, включающих в себя как фрагменты молекулы бензола, так и атомы кислорода.

ДеБур и Янг (DeBoer и Young) [49] исследовали образование атомов $O(^3P_j)$ из молекулы кислорода при возбуждении комплекса кислорода с одной молекулой бензола $C_6H_6-O_2$. Атомы кислорода детектировались в масс-спектре с использованием Резонансно Усиленной МногоФотонной Ионизации РУМФИ (2+1). Авторы работы наблюдали большой сигнал от атомов кислорода при добавке незначительного количества бензола (<0,05%) в молекулярном пучке, при полном отсутствии сигнала в исходной газовой смеси (2% кислорода в гелии). Таким образом, авторы наблюдали увеличение сечения поглощения фотона молекулой кислорода в комплексе с молекулой бензола более чем на три порядка по сравнению с поглощением изолированной молекулой в континууме Герцберга.

Увеличение выхода атомов объяснялось преддиссоциацией состояния с переносом заряда, которая приводит к образованию атомов кислорода и невозбужденной молекулы бензола. Позднее было зарегистрировано увеличение выхода атомов кислорода при возбуждении комплексов молекулярного кислорода с циклогексаном [50], целым рядом алкенов [51] и ароматических углеводородов [52]. В качестве механизма увеличения выхода атомов кислорода в этих работах, как и прежде, предполагалось возбуждение состояния с переносом заряда и его преддиссоциация.

1.2.2. Применение техники измерения карт скоростей фотофрагментов для исследования фотодиссоциации молекул и Ван-дер-Ваальсовых комплексов

Для понимания механизма фотохимических реакций важна не только идентификация образующихся фрагментов. Важную информацию дают также распределение по энергии и направлениям вылета фотофрагментов. Эти данные позволяют определить механизм образования фотофрагментов, сделать вывод о том, какое электронное состояние ответственно за диссоциацию.

При возбуждении молекулы в некоторое состояние вероятность поглощения фотона пропорциональна квадрату косинуса угла между вектором поляризации возбуждающего излучения и вектором дипольного момента перехода. Если возбуждаемое состояние приводит к диссоциации молекулы, то важное значение имеет взаимная ориентация дипольного момента перехода и оси разрываемой связи. Например, если дипольный момент перехода в двухатомной молекуле параллелен связи атом-атом, то с наибольшей вероятностью возбуждаться будут молекулы, направленные по поляризации возбуждающего излучения. Если диссоциация происходит сразу после возбуждения, то образующиеся фрагменты будут разлетаться преимущественно в направлении поляризации возбуждающего излучения (смотри рисунок 3).

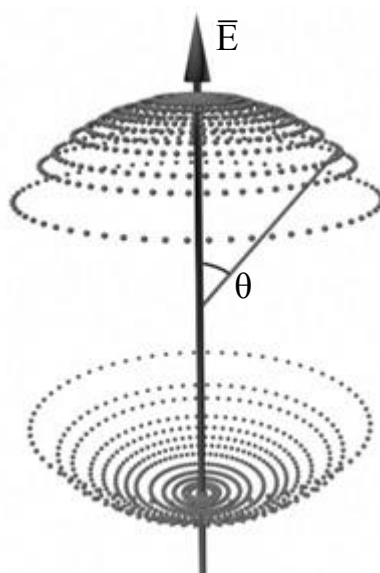


Рисунок 3. Распределение фотофрагментов по направлениям вылета при возбуждении параллельного перехода. θ – угол между вектором электрического поля лазерного излучения и выбранным направлением.

В общем случае для одноквантовых процессов распределение фотофрагментов по углу вылета θ по отношению к направлению электрического поля световой волны возбуждающего излучения описывается выражением [53]:

$$I(\theta) = \{1 + \beta \cdot P_2(\cos\theta)\} / 4\pi, \quad (6)$$

где I – это функция плотности вероятности обнаружить фотофрагмент, летящий в данном направлении, θ – угол между вектором электрического поля и направлением вылета фотофрагментов, P_2 – второй полином Лежандра $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$. В выражение входит так называемый параметр анизотропии β . Для параллельного перехода $\beta = 2$ и количество летящих в некотором направлении фрагментов пропорционально $\cos^2\theta$. Для перпендикулярного перехода $\beta = -1$ и количество фрагментов пропорционально $\sin^2\theta$. Для неполяризованного перехода $\beta = 0$.

Впервые данные о распределении по направлениям вылета фотофрагментов относительно вектора электрического поля были получены Соломоном (Solomon) в 1967 году для фотодиссоциации молекулы иода [54]. Автор возбуждал поляризованным светом пары иода, находящиеся в полусферическом сосуде. Атомы иода, образовавшиеся в результате фотодиссоциации молекулы, разлетаются по сторонам и «прилипают» к поверхности полусферы. По

затемнению поверхности полусферы удастся восстановить угловое распределение вылета фотофрагментов.

В 1987 году Чандлер и Хьюстон (Chandler and Houston) представили метод, так называемых, ионных изображений (англ. ion imaging) [55]. Они добавили к времяпролетному масс-спектрометру двухмерный детектор, фиксирующий место прилета каждого иона, а также проводили селективную фотоионизацию исследуемых частиц. За время пролета до детектора ионы, имеющие перпендикулярную оси масс-спектрометра скорость, проходят расстояние, пропорциональное этой скорости. Таким образом, данный метод позволяет получать информацию об углах вылета фотофрагментов и их скоростях. Тем не менее, метод ионных изображений имеет не очень высокое разрешение. В распределение по скоростям ионов вносят искажение два фактора. Во-первых, объем, в котором образуются ионы (объем фокуса лазерного излучения), имеет конечный размер, что приводит к уширению распределения по скоростям. Во-вторых, происходит рассеяние ионов на ускоряющих электродах-сетках. В результате разрешение метода ионных изображений достаточно лишь для качественного различения ионов со значительно отличающимися энергиями [1]. По причине низкого разрешения метод ионных изображений не получил широкого распространения.

Заметно улучшить метод ионных изображений удалось Эппинку и Паркеру (Errpink and Parker) в 1997 году [56]. Они заменили ускоряющие электроды-сетки на простые электростатические линзы (электроды с круглыми отверстиями, смотри рисунок 4). Установка электродов-линз вместо сетчатых электродов позволила не только избавиться от рассеяния на электродах, но и собрать все ионы с одинаковой скоростью и направлением вылета в одной точке на детекторе (сфокусировать на детектор), независимо от места рождения ионов. Ионы с нулевой скоростью собираются в точку в центре детектора. Чем больше поперечная скорость иона, тем дальше от центра детектора он прилетает. Метод, предложенный Эппинком и Паркером, получил название техника измерения

(визуализации) карт скоростей фотофрагментов (англ. velocity map imaging technique).

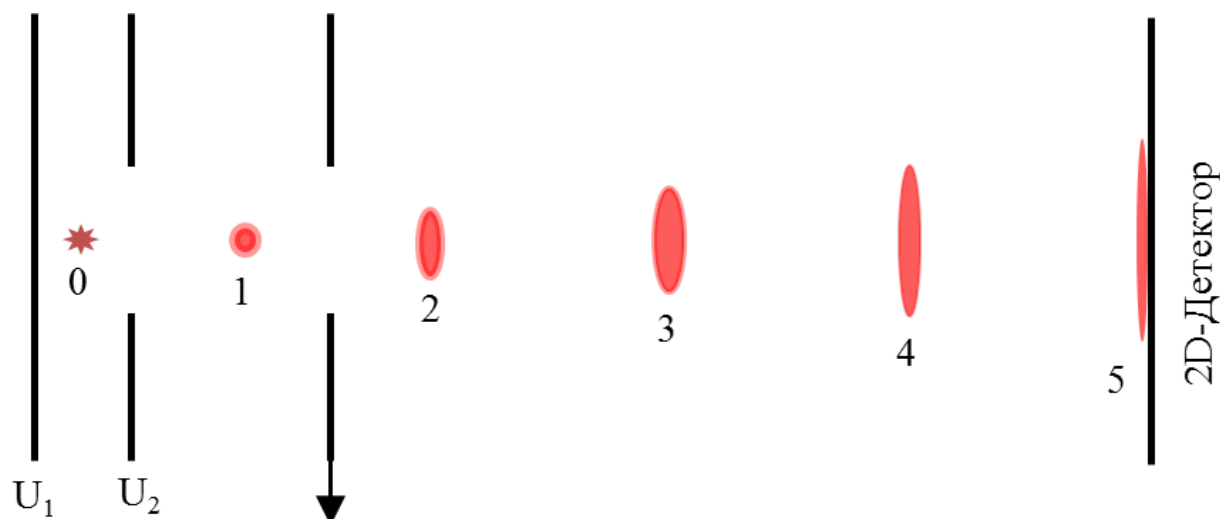


Рисунок 4. Схема движения ионного облака в спектрометре Эппинга и Паркера, красным схематично показано изменение формы облака ионов при его движении в направлении детектора.

Стоит отметить, что установка для измерения карт скоростей работает и как масс-спектрометр – время пролета иона до детектора пропорционально корню из его массы. Для регистрации карт скоростей только ионов с определенной массой используется импульсное включение детектора. В этом случае, детектор включается только во время прилета ионов выбранной массы. При этом регистрируется все облако ионов выбранной массы. Для увеличения разрешения метода измерения карт скоростей регистрируют только центральную часть облака ионов – только ионы с нулевой скоростью перпендикулярно детектору. Такая модификация метода измерения карт скоростей называется «слайсинг» (англ. slicing - срезание) [57].

Следует отметить, что метод измерения карт скоростей фотофрагментов позволяет измерить не только кинетическую энергию фотофрагментов, но и их распределение по углам вылета по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения, что позволяет установить природу возбужденного состояния молекулы, ответственного за процесс диссоциации, приводящий к образованию данного фрагмента. Все эти свойства делают метод измерения карт

скоростей мощнейшим из методов для изучения фотодиссоциации молекул и их комплексов [58].

1.2.3. Фотохимия Ван-дер-Ваальсовых комплексов

Применение техники измерения карт скоростей позволило обнаружить, что фотохимия Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода намного богаче, чем показывали исследования до этого. Так, в работе Бакланова с коллегами [8] исследовались Ван-дер-Ваальсовы комплексы кислорода $X-O_2$ с ксеноном (Xe), иодметаном (CH_3I), пропиленом (C_3H_6) и циклогексаном (C_6H_{12}). Авторы наблюдали в общей сложности пять различных каналов образования атомов кислорода, отличающихся кинетической энергией атомов и угловым распределением по направлениям их вылета (смотри рисунок 5). Два канала образования атомов кислорода были отнесены к возбуждению молекулы кислорода в состояние Герцберг III, остальные каналы были отнесены к возбуждению комплекса в состояние с переносом заряда.

На карте скоростей атомов кислорода, образовавшихся при фотовозбуждении индивидуальной молекулы кислорода, имеется только один канал образования атомов – C0, соответствующий возбуждению молекулы кислорода в состояния Герцберга выше порога диссоциации, в результате образуются два атома $O(^3P_j)$. Поскольку на используемой длине волны резонансно ионизируются только атомы с $j=2$, наблюдаемый канал образования C0 соответствует следующему процессу:



где $j=0,1,2$. Энергия этого канала зависит от уровня возбуждения второго атома j . Для $j=0,1,2$ кинетическая энергия атомов будет равна 0,1748 эВ, 0,1791 эВ и 0,1889 эВ соответственно. Столь небольшая разница в энергиях не различима в эксперименте – каналы с различными j видны как один. Поэтому, в расчетах используется усредненная по j с учетом статвеса состояний энергия этого канала, равная 0,184 эВ. Параметр анизотропии β для канала C0 равен 0,612 [1].

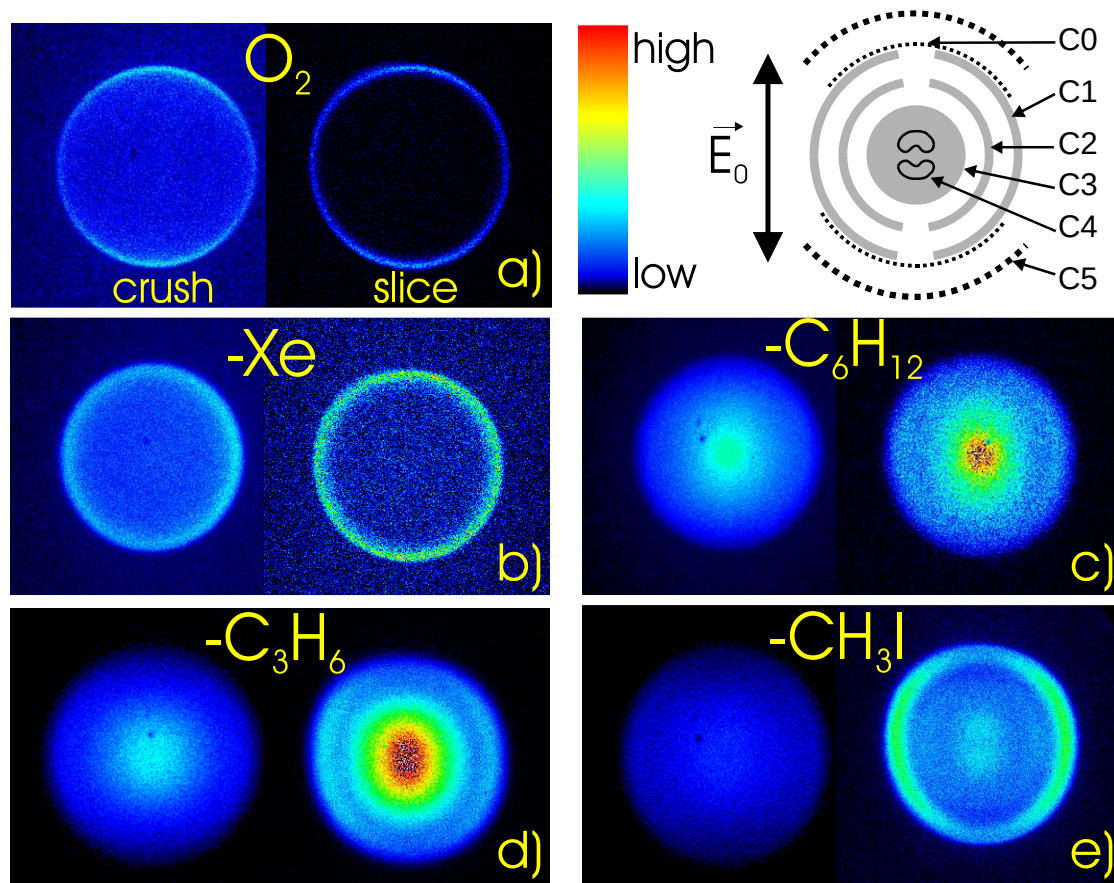


Рисунок 5. Карты скоростей (проекции и срезы) атомов кислорода $O(^3P_2)$, образующихся при фотодиссоциации молекулы кислорода и Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$. В правом верхнем углу приведена схема расположения каналов диссоциации, канал C5 лежит за пределами представленных карт скоростей. Вектор электрического поля $\vec{E}_0$ возбуждающего излучения лежит в плоскости рисунка и показан стрелкой. Для возбуждения комплексов и резонансной ионизации образующихся атомов кислорода $O(^3P_2)$ использовалось излучение с длиной волны $\lambda_{vac}=225,656$ нм. Рисунок предоставлен автором работы [8].

Канал C1 наблюдался для всех комплексов, исследованных в работе [8]. Энергия образующихся атомов немного меньше энергии канала C0. Атомы кислорода с этой энергией образуются при возбуждении молекулы кислорода, находящейся в комплексе в состоянии Герцберга, аналогично возбуждению свободной молекулы кислорода (7).

Большая интенсивность канала C1 по сравнению с каналом C0 свидетельствует о примешивании к возбуждаемому состоянию состояний, переход в которые разрешен. Здесь следует отметить, что карты скоростей

комплексов кислорода включают в себя карту скоростей индивидуальных молекул, поскольку в условиях эксперимента в молекулярном пучке лишь небольшая часть молекул кислорода связана в комплексах. Это означает, что если на карте скоростей каналы образования атомов из комплексов и из молекул имеют равные интенсивности, то сечения фотопроцессов в комплексах заметно больше и компенсируются меньшими концентрациями комплексов. Если же каналы образования атомов из комплексов заметно интенсивнее каналов из молекул, то это свидетельствует о существенно большем сечении фотопроцессов приводящих к образованию атомов в комплексах по сравнению с молекулами.

Направление вылета атомов в канале C1, преимущественно перпендикулярно оси возбуждающего излучения ($\beta < 0$). Отрицательная анизотропия свидетельствует о том, что усиление поглощения в состояние Герцберга связано с примешиванием к нему состояния, дипольный момент перехода в которое перпендикулярен связи кислород-кислород, а именно состояния с переносом заряда.

Канал C2, наблюдаемый для комплекса $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$, имеет ту же угловую анизотропию, что и канал C1, но соответствует меньшей энергии атомов. Это объясняется тем, что оба этих канала имеют одинаковую природу – увеличение поглощения в состояние Герцберг III, но при возбуждении канала C2 часть энергии идет на возбуждение колебания C-I в молекуле CH_3I .

Канал образования атомов C5, наблюдавшийся для комплексов $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$, показан на картах скоростей на рисунке 6. Кинетическая энергия атомов в этом канале примерно равна 0,7 эВ, что было отнесено к диссоциации супероксид аниона O_2^- :



Был сделан вывод, что супероксид анион образуется из состояния с переносом заряда комплексов $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$:



Отсутствие этого канала образования атомов для комплексов Хе-О₂ и С₆Н₁₂-О₂ было объяснено с более высокой энергией ионизации молекул-партнеров по комплексу.

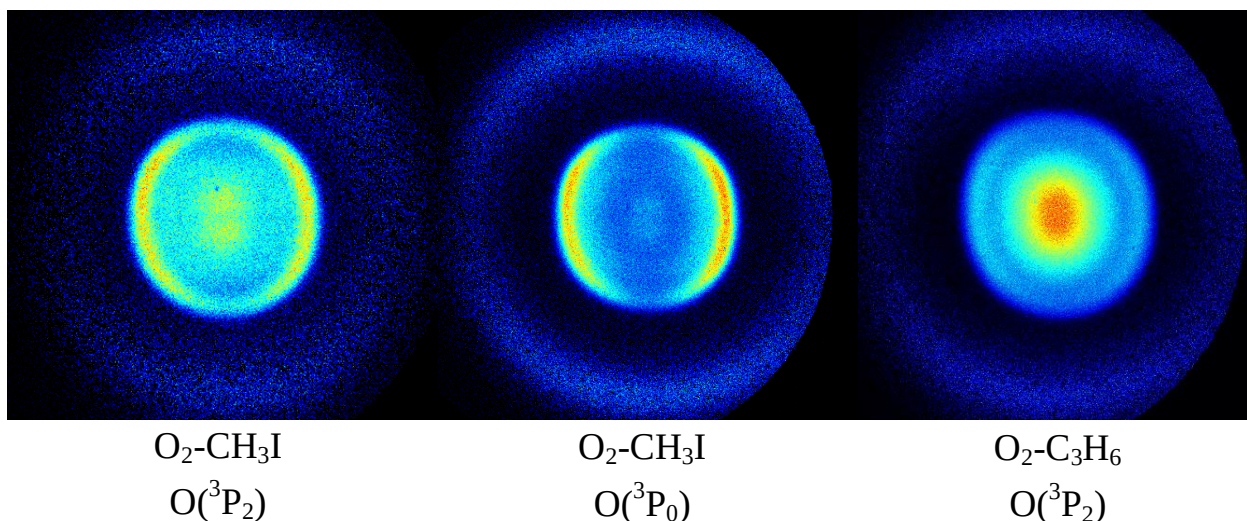


Рисунок 6. Карты скоростей (срезы) атомов кислорода в основном O(³P₂) и возбужденном O(³P₀) состояниях, полученные для Ван-дер-Ваальсовых комплексов CH₃I-O₂ и C₃H₆-O₂. Карты скоростей для основного состояния атомов кислорода O(³P₂) комплексов CH₃I-O₂ и C₃H₆-O₂ те же, что и представлены на рисунке 5, но большего размера, для включения кольца С5. Для резонансной ионизации атомов кислорода O(³P₀) использовалось излучение с длиной волны λ_{vac}=226,233 нм. Рисунок предоставлен автором работы [8].

Еще один канал С4 был отнесен к образованию атомов кислорода из второго синглетного состояния молекулы кислорода O₂(b¹Σ_g⁺) в процессе (11). Образование O₂(b¹Σ_g⁺), в свою очередь, было отнесено к процессу фотоотщепления электрона (10) излучением в течение того же лазерного импульса.



Полная кинетическая энергия образующихся в процессе (11) атомов для j=2 равна 0,037 эВ. Данный канал образования атомов кислорода (С4) наблюдался только для комплекса CH₃I-O₂.

Канал C3, наблюдаемый для комплексов $C_3H_6-O_2$ и $C_6H_{12}-O_2$, был отнесен к процессу преддиссоциации состояния с переносом заряда через возбужденное валентное состояние кислорода:



Данный канал образования атомов не наблюдался для комплексов CH_3I-O_2 .

В более поздней работе в 2012 году авторы исследовали фотопроцессы, протекающие в комплексах кислорода с изопреном $C_5H_8-O_2$ в двухлазерном эксперименте с отдельным перестраиваемым возбуждением комплекса и резонансной ионизацией образующихся атомов [9]. Новые результаты позволили авторам исключить наличие фотогенерации состояния с переносом заряда и пересмотреть интерпретацию соответствующих каналов образования атомов кислорода.

Для комплекса $C_5H_8-O_2$ наблюдались каналы образования атомов, аналогичные каналам C1, C2, C4 и C5, описанным в работе авторов 2007 года [8], а также дополнительный канал C6 (смотри рисунок 7).

Экспериментальные данные, полученные в работе 2012 года, позволили отвергнуть гипотезу о том, что канал C5 соответствует фотодиссоциации супероксид аниона O_2^- (8), поскольку авторы установили отсутствие среди фотофрагментов каких-либо отрицательных ионов (ни O^- , ни исходного O_2^-). В качестве других кандидатов на роль частицы, фотодиссоциация которой приводит к образованию атомов кислорода с энергией около 0,7 эВ (канал C5), были рассмотрены O_2^+ и $O_2(^1\Delta_g)$. При фотодиссоциации иона O_2^+ должен образовываться ион кислорода O^+ , не требующий ионизации для детектирования. Однако, при использовании для возбуждения длин волн, отличных от линий резонансной ионизации атома кислорода, канал образования атомов C5 не наблюдался, что указывает на то, что источником ионов O^+ является резонансная ионизация атомов. Это позволило авторам исключить участие ионов O_2^+ . В результате был сделан вывод, что для комплексов CH_3I-O_2 , $C_3H_6-O_2$ и $C_5H_8-O_2$

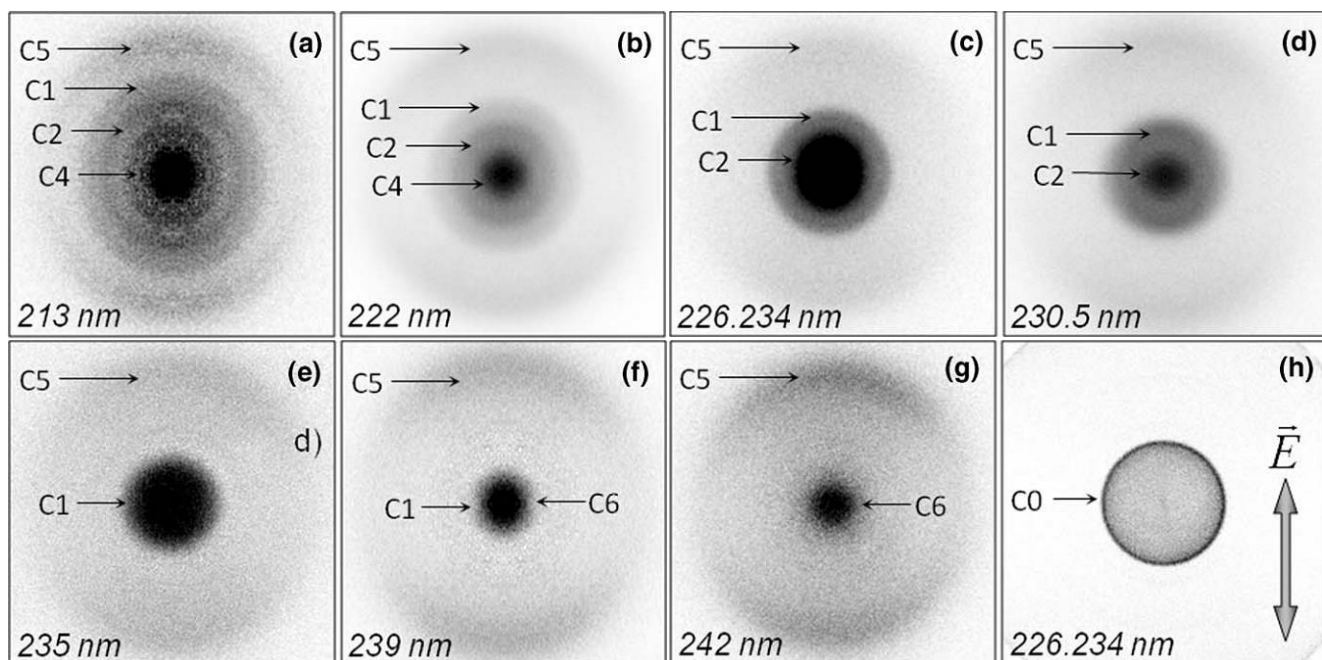
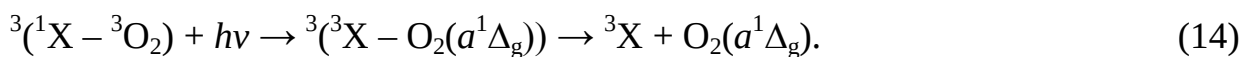


Рисунок 7. а-г: карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов $C_5H_8-O_2$ излучением 213-242 нм (длина волны указана на каждой карте скоростей). Детектирование атомов кислорода $O(^3P_2)$ производилось с помощью РУМФИ (2+1); h: карта скоростей атомов кислорода образующихся из свободной молекулы кислорода. Заимствовано из работы [9].

детектировалось не образование состояния с переносом заряда, а генерация синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$, фотодиссоциация которого приводит к образованию двух атомов канала C5:



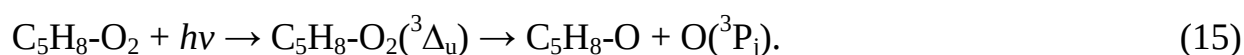
Предполагается, что синглетный кислород генерируются в процессе перехода с одновременным изменением спина двух молекулах:



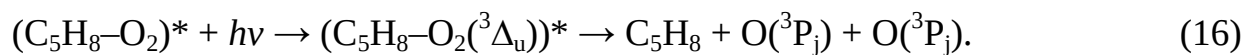
При этом суммарный спин системы не меняется, и такой переход является разрешенным. Такой процесс получил название двойной спин-флип (англ. Double Spin-Flip (DSF)). Аналогичный процесс предложен для образования второго синглетного состояния молекулы кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, детектируемого по наличию канала C4 (процесс (11)). Такой одновременный переход был предложен для объяснения переходов вызванных кислородом, смещенных в синюю область спектра относительно синглет-триплетных переходов в отсутствии кислорода в

ароматических растворителях [47]. Позже, Минаев с коллегами рассчитал силу осциллятора для одновременных переходов различного вида для комплексов $C_2H_4-O_2$ [59] и $C_6H_6-O_2$ [60]. Авторы обнаружили большую силу осциллятора для перехода типа (14) для расстояния 3-4 Å между X и O_2 . Это расстояние соответствует расстоянию в Ван-дер-Ваальсовых комплексах, посчитанному в работе [61].

Для комплексов $C_5H_8-O_2$ при уменьшении энергии кванта возбуждающего излучения ниже порога диссоциации молекулы кислорода, канал C1, соответствующий диссоциации на два атома $O(^3P_j)$, не исчезает полностью. Это означает, что молекула кислорода в комплексе с изопреном возбуждается ниже порога диссоциации состояния Герцберг III и в последующем заимствует для диссоциации энергию других степеней свободы комплекса. Образование атомов с заимствованием энергии после возбуждения ниже порога диссоциации обозначено новым каналом C6. Канал C6, наблюдавшийся для комплексов $C_5H_8-O_2$, может быть интерпретирован двумя способами. В первом случае энергия, недостающая для диссоциации связи кислород – кислород, выделяется при образовании комплекса C_5H_8-O :



Во втором случае, заимствуется энергия низкочастотных колебательных степеней свободы комплекса, не полностью охлажденных в молекулярном пучке:



Оба описанных механизма объясняют образование атомов в канале C6.

1.2.4. Механизм генерации синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода

Как было показано в работе [8, 9], при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов CH_3I-O_2 , $C_3H_6-O_2$ и $C_5H_8-O_2$ происходит образование синглетного кислорода. Наблюдаемая энергия атомов кислорода, образующихся в

канале C5, указывает, что синглетный кислород образуется колебательно невозбужденным. Это соответствует ожидаемому при «вертикальном» возбуждении комплекса в процессе (14). На этом основании в работе [9] делается вывод, что образование синглетного кислорода в исследованных комплексах происходит не в результате возбуждения состояния с переносом заряда, а в результате супрамолекулярного двойного спин-флип перехода (процесс (14)).

1.2.5. Методы регистрации синглетного кислорода

Поскольку данная работа имеет целью определение механизма фотогенерации синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах, важно понимать каким образом можно зарегистрировать образующиеся в результате фотохимической реакции синглетный кислород и другие фотопродукты, а также их уровень возбуждения. Во всех описанных выше экспериментах с Ван-дер-Ваальсовыми комплексами кислорода образование синглетного кислорода детектировалось по наличию атомов кислорода с соответствующей его диссоциации кинетической энергией и угловой анизотропией.

Такие методы как регистрация люминесценции не применимы для детектирования синглетного кислорода, образующегося при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов, в виду слишком низких концентраций комплексов в молекулярном пучке и большого времени жизни люминесценции синглетного кислорода и, как следствие, неизмеримо малых сигналов.

Метод Резонансно Усиленной МногоФотонной Ионизации (РУМФИ) применяется для регистрации как атомарных, так и более сложных нейтральных частиц. Длины волн резонансной ионизации соответствуют переходу в исследуемой частице из исходного состояния в некоторое промежуточное состояние под действием одного или нескольких квантов. Из промежуточного состояния исследуемая частица ионизируется под действием еще одного или нескольких квантов. Наличие промежуточного состояния с энергией кратной энергии кванта увеличивает на несколько порядков вероятность ионизовать

частицу. Положение линий РУМФИ атомов известны с хорошей точностью и позволяют детектировать атомы в заданном электронном состоянии. Для небольших молекул, таких как кислород, известны спектры РУМФИ для основного состояния ($X^3\Sigma_g^-$) [62] и для двух синглетных состояний ($a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$) [63]. Стоит отметить то, что не в любом спектральном диапазоне есть линии РУМФИ для интересующей исследователя частицы. Так, например, для молекулы синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ известны линии РУМФИ на длинах волн только длиннее 303 нм [63]. В то же время, для ранее исследованного комплекса кислорода с изопреном $C_5H_8-O_2$ образование синглетного кислорода наблюдалось только при фотовозбуждении комплекса излучением с длиной волны короче 277 нм [9]. Для комплексов кислорода с другими молекулами, в которых триплетное состояние лежит выше по энергии, ожидается образование синглетного кислорода при еще более коротких длинах волн возбуждения, поскольку синглетный кислород образуется в процессе (14) с одновременным возбуждением двух молекул. Таким образом, невозможно использовать известные в литературе линии РУМФИ для идентификации образующегося при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов синглетного кислорода в однолазерном эксперименте. В данной работе представлен новый метод резонансной ионизации, позволяющий сдвинуть известные линии РУМФИ в область более коротких длин волн. Это позволило использовать РУМФИ для регистрации и идентификации состояний образующегося при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов синглетного кислорода.

1.3. Заключение

Анализ литературы показывает значительное влияние окружения на фотохимию молекулы кислорода. Влияние слабосвязанного окружения приводит к усилению поглощения в полосах молекулы кислорода на порядки величины и соответствующему увеличению выхода фотопродуктов. Кроме того, появляются новые полосы поглощения и соответствующие фотопроцессы, не характерные для отдельных молекул кислорода и соседних молекул. Один из таких процессов –

образование синглетного кислорода, был зарегистрирован сначала в жидкостях, насыщенных кислородом, а позднее в Ван-дер-Ваальсовых комплексах $X-O_2$. Учитывая важную роль синглетного кислорода в природе, этот новый процесс представляет большой интерес. И данная диссертационная работа направлена на изучение механизма фотогенерации синглетного кислорода из слабосвязанных комплексов молекулярного кислорода $X-O_2$. Ранее, для процесса образования синглетного кислорода при возбуждении кислорода, растворенного в жидкостях, был предложен механизм, включающий возбуждение состояния с переносом заряда в «контактных» комплексах $X-O_2$ (X -молекула растворителя) и последующую предиссоциацию этого состояния с образованием синглетного кислорода. В то же время, результаты, полученные при исследовании фотопроцессов в Ван-дер-Ваальсовых комплексах $X-O_2$ ($X=CH_3I$, C_3H_6 и C_5H_8), указывают на то, что состояние с переносом заряда не участвует в процессе образования синглетного кислорода, а синглетный кислород в таких комплексах генерируется в процессе с одновременным возбуждением молекулы кислорода в синглетное состояние, а молекулы-партнера по комплексу – в триплет. Актуальным является изучение механизма фотогенерации в системах, где может быть сделан однозначный выбор между двумя указанными выше механизмами. В процессе (14) с одновременным изменением спина молекул-партнеров по комплексу $X-O_2$ наряду с синглетным кислородом должна генерироваться молекула X в триплетном состоянии с соответствующим уровнем возбуждения. Исследование в указанных направлениях, выполненное в представленной диссертационной работе, позволило сделать выбор между этими гипотезами. Образование триплетного состояния молекулы X также было проверено экспериментально. Также в работе реализована новая схема резонансно-усиленной многофотонной ионизации для детектирования синглетного кислорода, что расширяет экспериментальные возможности изучения процессов с участием синглетного кислорода. Принципиально важной особенностью используемого в представленной работе подхода является применение техники визуализации карт скоростей фотофрагментов, что позволило получить очень

детальную информацию о фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов. В процессе выполнения диссертационной работы также была создана новая версия установки для измерения карт скоростей фотофрагментов с лучшим разрешением по энергии.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения данной работы были использованы следующие методы и подходы:

1. техника сверхзвуковых молекулярных пучков – для генерации холодных молекул или Ван-дер-Ваальсовых комплексов;
2. лазерная техника – для возбуждения исследуемых молекул и их комплексов, и последующей селективной ионизации фотофрагментов;
3. времяпролетная масс-спектрометрия и техника измерения карт скоростей фотофрагментов – для исследования массового состава образующихся фотофрагментов и их кинетической энергии, соответственно.

Далее будет дано подробное описание используемых техник и описание экспериментальных установок

2.1. Генерация холодных молекул и Ван-дер-Ваальсовых комплексов

Для генерации холодных молекул и Ван-дер-Ваальсовых комплексов применялась техника сверхзвуковых молекулярных пучков. Эта техника часто используется в фотохимических исследованиях благодаря тому, что позволяет изучать свойства изолированных молекул и их комплексов при низкой температуре [64]. Кроме того, в сверхзвуковых молекулярных пучках можно генерировать большие комплексы и кластеры частиц [65].

Для генерации молекулярных пучков используются специальные клапаны. Клапан представляет собой объем, заполненный газовой смесью и соединенный через тонкое отверстие (сопло) с вакуумной камерой. Газ, вытекающий из сопла, адиабатически расширяется в объем вакуумной камеры, охлаждаясь до низких температур порядка единиц Кельвин. В непосредственной близости от сопла молекулы газа сталкиваются между собой, обмениваясь энергией. В таких условиях, в результате тройных столкновений возможно образование Ван-дер-Ваальсовых комплексов:



где М – третья молекула, уносящая энергию. На расстоянии порядка 2÷3 мм и более от сопла газовая струя разряжается настолько, что дальнейшие столкновения между частицами становятся маловероятными.

Существует две разновидности техники сверхзвуковых молекулярных пучков – непрерывная и импульсная. В данной работе использовался импульсный вариант – в этой технике сопло клапана открывается на короткий промежуток времени, порядка 0,1÷1 мс (смотри рисунок 8). Использование импульсного клапана позволяет увеличить размер сопла при той же скорости откачки вакуумной камеры. Увеличение размера сопла приводит к лучшему охлаждению истекающего газа в связи с меньшим взаимодействием со стенками сопла. В данной работе использовался клапан с соплом диаметром 300 мкм и конструкцией, описанной в работе [66].

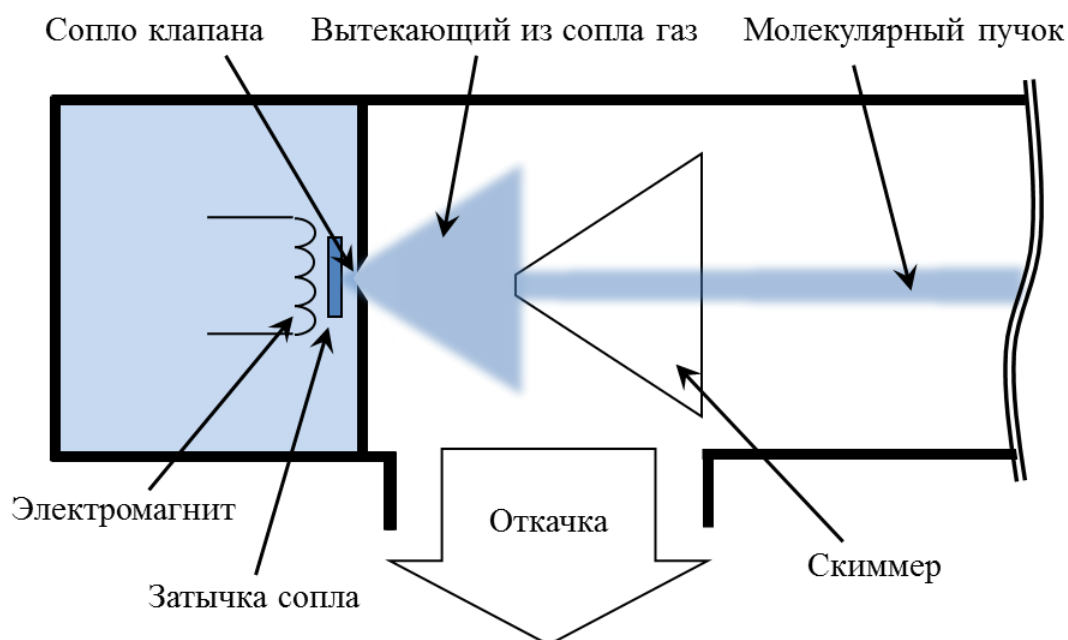


Рисунок 8. Схема генерации молекулярного пучка.

На некотором расстоянии от клапана находятся специальные селекторы – скиммеры, которые выделяют центральную часть образовавшегося молекулярного пучка, отбирая частицы с небольшой скоростью перпендикулярной оси молекулярного пучка.

Состав молекулярного пучка зависит от состава газовой смеси в клапане. В качестве основного компонента смеси – газа-носителя используются инертные газы – в этой работе гелий, а исследуемые вещества добавляются в виде небольшой примеси. Газ-носитель нужен для лучшего охлаждения молекулярного пучка.

Газовые смеси для экспериментов с кислородом и комплексов с его участием приготавливались заранее смешиванием в баллоне. Составы газовых смесей 5% по объему кислорода, газ-носитель – гелий. В случае экспериментов с комплексами кислорода в данную смесь добавлялось 1% этилена или 0,4% циклогексана или 0,5% изопрена или 0,125% иодметана. Давление газа в клапане подбиралось таким образом, чтобы обеспечить образование комплексов в соотношении одна молекула кислорода и одна молекула углеводорода (подробнее в главе 3.1.1).

2.2. Лазерное возбуждение и ионизация

В работе использовались две лазерные системы. Лазерная система первой установки состоит из перестраиваемого по длине волны лазера на красителе, накачиваемого эксимерным XeCl лазером (308 нм, энергия импульса ~80 мДж, длительность импульса ~15 нс, частота повторения импульсов 1 Гц) и кристалла бета бората бария (BBO). В качестве красителей использовались кумарин 47 – для генерации в области 450 нм, кумарин 102 – для генерации в области 500 нм. Длина волны лазера на красителе контролируется измерителем длины волны WS-6 (ООО «Ангстрем»). Излучение лазера на красителе попадает на нелинейный кристалл бета бората бария, где его частота удваивается, образуя вторую гармонику (энергия импульса ~0,5 мДж, длительность ~15 нс). Вторая гармоника, когда это нужно, отделяется от излучения на основной частоте с помощью призмы или нескольких диэлектрических зеркал. Далее излучение второй гармоники поступает в вакуумную камеру и фокусируется в область молекулярного пучка линзой с фокусным расстоянием ~150 мм. В случае

необходимости сфокусировать одновременно излучения основной частоты лазера на красителе и его второй гармоники линза не могла быть использована, поскольку фокусное расстояние для различных длин волн отличается на $\sim 10\%$. В таких случаях вместо линзы для фокусировки использовалось алюминиевое сферическое зеркало с фокусным расстоянием 150 мм.

Лазерная система второй установки во многом похожа на лазерную систему первой. Подобный лазер на красителе накачивается третьей гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера (355 нм, энергия импульса ~ 120 мДж, длительность импульса 5-7 нс, частота повторения импульсов 10 Гц). В качестве красителя использовался кумарин 47 – для генерации в области 450-470 нм. Установка длины волны на лазере на красителе второй установки автоматизирована, что позволяет снимать зависимости сигналов от длины волны в значительном интервале. Как и в случае первой установки, длина волны лазера на красителе измеряется с помощью измерителя длин волн WS-6 (ООО «Ангстрем»). Из излучения лазера на красителе в кристалле ВВО генерируется вторая гармоника (энергия импульса ~ 1 мДж, длительность импульса 5-7 нс). Оба излучения, основная частота и вторая гармоника фокусировались с помощью алюминиевого сферического зеркала с дополнительным диэлектрическим покрытием для усиления отражения в области 220-240 нм с фокусным расстоянием 300 мм.

2.3. Резонансно усиленная многофотонная ионизация

Используемые в работе методы регистрации позволяют детектировать только заряженные частицы. Поэтому для регистрации незаряженных частиц, образовавшихся в процессе фотодиссоциации исследуемых молекул и комплексов, необходимо их ионизовать. Для эксперимента используется фотоионизация тем же излучением, что и для возбуждения и диссоциации исследуемых частиц. Наиболее эффективным применимым к условиям эксперимента методом фотоионизации является метод резонансно усиленной

многофотонной ионизации (РУМФИ). В работе использовалась РУМФИ (2+1), что означает, что на первой стадии происходит резонансное возбуждение ионизируемой частицы в некоторое промежуточное состояние двумя квантами, а на второй стадии происходит ионизация из промежуточного состояния одним квантом (смотри рисунок 9).

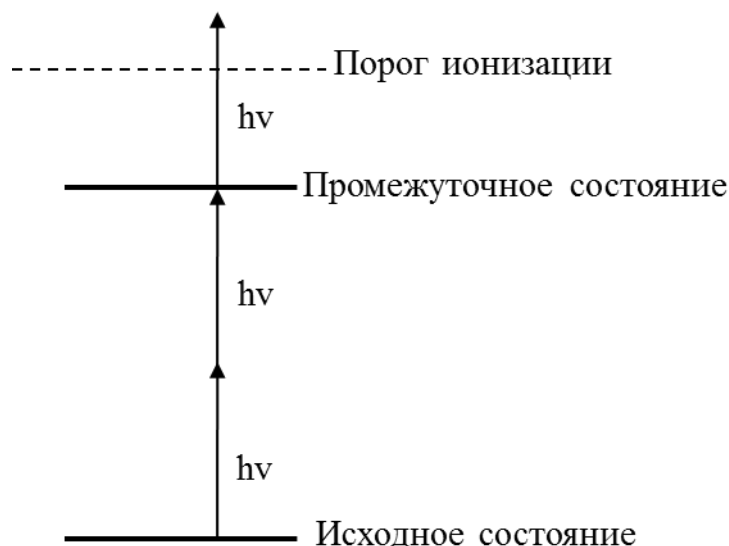


Рисунок 9. Схема резонансно усиленной многофотонной ионизации РУМФИ (2+1).

В работе также применялась новая модификация РУМФИ, реализованная для атома иода в $^2P_{3/2}$ состоянии, когда для возбуждения в промежуточное состояние использовалось излучение двух длин волн одновременно – излучения основной частоты лазера на красителе и его второй гармоники (смотри рисунок 10). В случае модифицированной РУМФИ количество квантов обозначалось в виде $((1+1')+1)$, где 1 и 1' – кванты излучения различных длин волн. Применение новой модификации РУМФИ позволило использовать излучение лазера на красителе в области 447нм. Использование модифицированной РУМФИ позволяет производить ионизацию в спектральном диапазоне, в котором нет полос обычной РУМФИ (2+1) (ни в области основной частоты лазера на красителе, ни для второй гармоники, по отдельности).

Для выбора подходящего для РУМФИ $((1+1')+1)$ атома иода $I(^2P_{3/2})$ промежуточного состояния были использованы справочные данные о положении уровней в атоме иода [67], а также правила отбора для двухквантовых переходов

[68]. В итоге в качестве промежуточного состояния было выбрано $5s^25p^4(^3P_2)6p^2[1]_{3/2}$ состояние с энергией 8,3146 эВ. Переход в это состояние происходит без изменения спина, орбитального момента L и полного момента J . Такой двухквантовый переход является разрешенным. Длина волны лазера на красителе, необходимая для возбуждения $(^3P_2)6p^2[1]_{3/2}$ состояния, равна $\lambda=447,339$ нм (используется одновременно с излучением второй гармоники $\lambda/2=223,669$ нм).

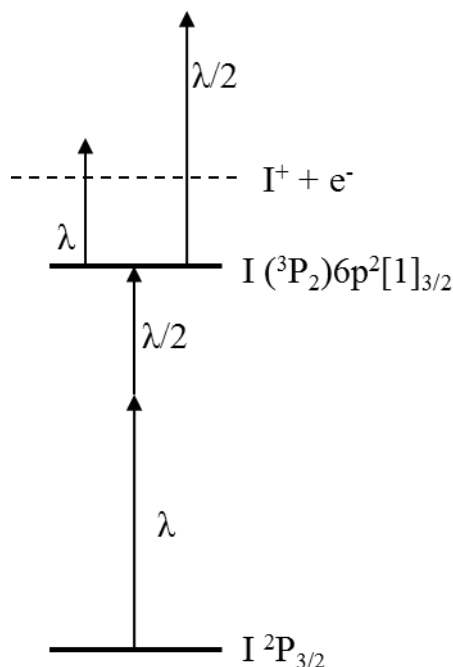


Рисунок 10. Схема РУМФИ $((1+1')+1)$ реализованная для атома иода.

Модифицированная РУМФИ также применялась для ионизации синглетного кислорода. В случае синглетного кислорода известны длины волн обычной РУМФИ $(2+1)$ в области от 303 нм [63]. Длины волн модифицированной РУМФИ $((1+1')+1)$ рассчитываются таким образом, чтобы энергия квантов $(1+1')$ возбуждения промежуточного состояния равнялась энергии двух квантов обычной РУМФИ, известной из литературы. Таким образом, длина волны лазера на красителе должна быть равна длине волны обычной РУМФИ умноженной на 1,5.

Все применяемые в работе длины волн РУМФИ собраны в таблице 1.

Таблица 1. Используемые в работе длины волн резонансной ионизации.

Ионизируемая частица, состояние	Схема РУМФИ	Длина волны РУМФИ, λ_{vac} , нм	Промежуточное состояние
O (3P_2)	2 + 1	225,656	$2s^2 2p^3 (^4S^\circ) 3p^3 P_2$ [21]
O (3P_0)	2 + 1	226,233	$2s^2 2p^3 (^4S^\circ) 3p^3 P_0$ [21]
H (2S)	2 + 1	243,13	$2s^2 S$ [69]
D (2S)	2 + 1	243,09	$2s^2 S$ [69]
I ($^2P_{3/2}$)	(1 + 1') + 1	447,34 + 223,67	$5s^2 5p^4 (^3P_2) 6p^2 [1]_{3/2}$ [67]
I ($^2P_{1/2}$)	(1 + 1') + 1	456,04 + 228,02	$5s^2 5p^4 (^3P_2) 6p^2 [1]_{1/2}$ [67]
O ₂ ($a^1\Delta_g$, $v=0$)	(1 + 1') + 1	454 - 470 + 227 - 235	$d^1 \Pi_g$ ($v=3,4$) [63]

2.4. Регистрация образовавшихся ионов

Взаимодействие исследуемых частиц с возбуждающим излучением происходит в электрическом поле. Сразу после образования, ионы выталкиваются из относительно короткого промежутка с электрическим полем и попадают в зону свободного дрейфа (смотри рисунок 4). После выхода из электрического поля все ионы имеют одинаковую энергию, поскольку проходят одинаковое расстояние в электрическом поле. Время пролета ионом как электрического поля, так и зоны свободного дрейфа, пропорционально корню из его массы.

$$\tau \propto \frac{1}{v} = \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (18)$$

После пролета зоны свободного дрейфа ионы попадают на детектор. Детектор состоит из двух, так называемых, микроканальных пластин (МКП) – стеклянных пластин с большим количеством каналов диаметром 12 мкм (смотри рисунок 11). Каждый канал работает как вторичный электронный умножитель – при попадании иона в канал, ион выбивает из стенки канала электрон, электрон

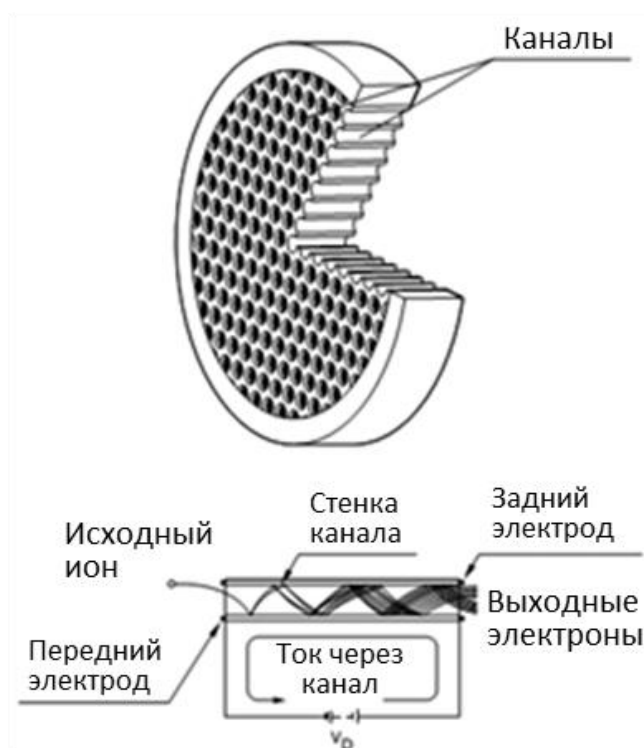


Рисунок 11. Схема и принцип работы микроканальной пластины (МКП). Заимствованно из брошюры Hamamatsu MCP & MCP assembly Selection guide [70].

под действием электрического поля, приложенного к МКП, ускоряется и, сталкиваясь со стенкой, выбивает еще один электрон. Из одного иона на выходе МКП образуется до десяти тысяч электронов. Применение двух пластин позволяет достичь усиления до 10^7 . После двух МКП размещен анод, на который прилетают электроны. Время прилета ионов фиксируется по скачку напряжения на аноде. Примеры сигнала с анода и полученного из него масс-спектра представлены на рисунке 12. Сигнал с анода имеет отрицательные пики, соответствующие времени прилета ионов. Для удобства масс-спектр представляется с положительными пиками.

Для детектирования точки прилета иона на детектор в качестве анода используется стеклянная пластина, покрытая люминофором. Лавина электронов, образовавшаяся при попадании иона на детектор, вылетает из микроканальных пластин и ударяется об анод, вызывая его свечение в точке прилета иона. Люминесценция анода снимается с помощью видеокамеры и передается на компьютер для дальнейшей обработки.

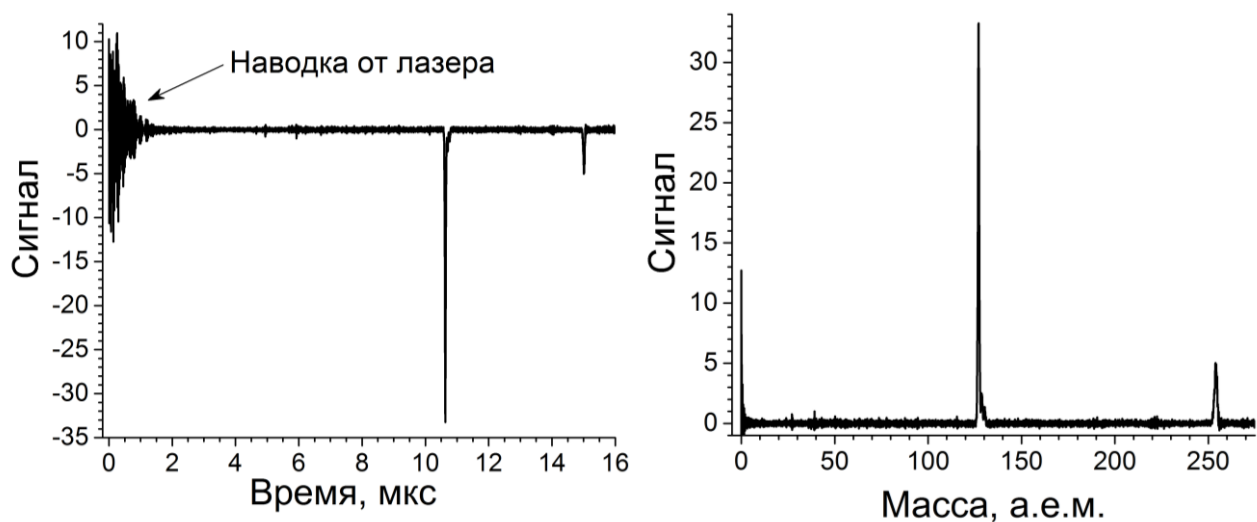


Рисунок 12. Пример сигнала с детектора ионов (слева) и полученный из него масс-спектр (справа). На обоих графиках видны два пика ионов I^+ и I_2^+ .

2.5. Техника измерения карт скоростей

Кроме идентификации продуктов фотоионизации по массам, значительную ценность представляют начальные скорости и направления разлета частиц. Для измерения этих величин применялся метод измерения карт скоростей фотофрагментов. Для измерения карт скоростей используется спектрометр с открытыми электродами (смотри рисунок. 4), которые работают как линзы. Напряжение на электродах подобрано таким образом, чтобы обеспечить фокусировку ионов на детектор. В качестве двухмерного детектора используется сборка из двух МКП с люминесцентным экраном в качестве анода. Электроны, вылетая из МКП, попадают на анод и вызывают его свечение в точке, соответствующей точке прилета регистрируемого иона. Изображение с люминесцентного экрана снимается видеокамерой и передается на компьютер. Несколько сотен кадров складываются и суммарное изображение обрабатывается. Для регистрации одного массового пика напряжение на детектор подается импульсно.

Фокусировка ионов открытыми электродами – линзами позволяет собрать все ионы с одинаковой скоростью и направлением вылета в одну точку, независимо от места их появления. Если ионы, рождающиеся в области

ионизации, имеют нулевую скорость относительно молекулярного пучка, то все они соберутся в одну точку на детекторе. Так происходит, например, при ионизации частиц, которые изначально были в молекулярном пучке, а не появились в процессе фотодиссоциации. Но если ионы, образующиеся в области ионизации, имеют некоторые скорости по отношению к изначальному пучку, то на экране будет видно распределение ионов по скоростям.

При свободном разлете ионов с фиксированной скоростью из одной точки в каждый момент времени все ионы располагаются на поверхности сферы, называемой Ньютоновой сферой. Размер этой сферы равен скорости ионов умноженной на время с момента старта ионов. Если поместить образующиеся ионы в измеритель карт скоростей, то сфера, содержащая ионы, спроецируется на детектор в виде круга (смотри рисунок 13). Радиус круга будет равен скорости ионов, умноженной на время пролета до детектора. При этом, если распределение ионов по сфере было неравномерным в связи с симметрией перехода в исходной молекуле, то это отразится на распределении интенсивностей на детекторе. Для восстановления исходного распределения по углам и разделения нескольких Ньютоновых сфер с ионами различной скорости из полученных в результате

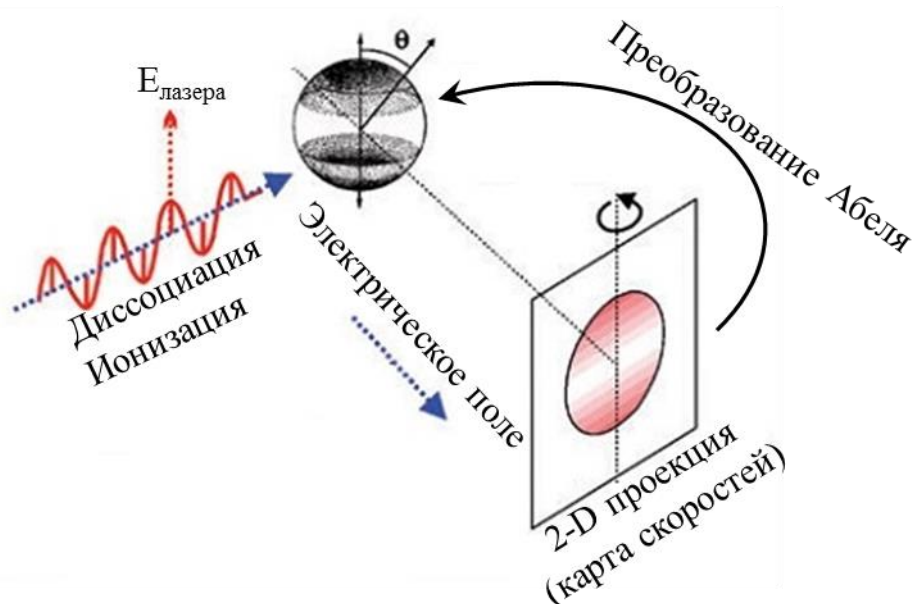


Рисунок 13. Проекция трехмерного распределения по углам на плоскость. Заимствовано из работы [71].

эксперимента карт скоростей применяются специальные математические алгоритмы. Поскольку трехмерное распределение по скоростям имеет цилиндрическую симметрию, возможно однозначное восстановление этого распределения по его проекции. Для решения задачи восстановления трехмерного распределения по его проекции в данной работе использовалось обратное преобразование Абеля [57], включенное в программы для обработки карт скоростей pBasex [72] и DaVis. Примеры карт скоростей и результат обратного преобразования Абеля представлены на рисунке 14 на примере атомов иода, образующихся при фотодиссоциации молекулярного иода.

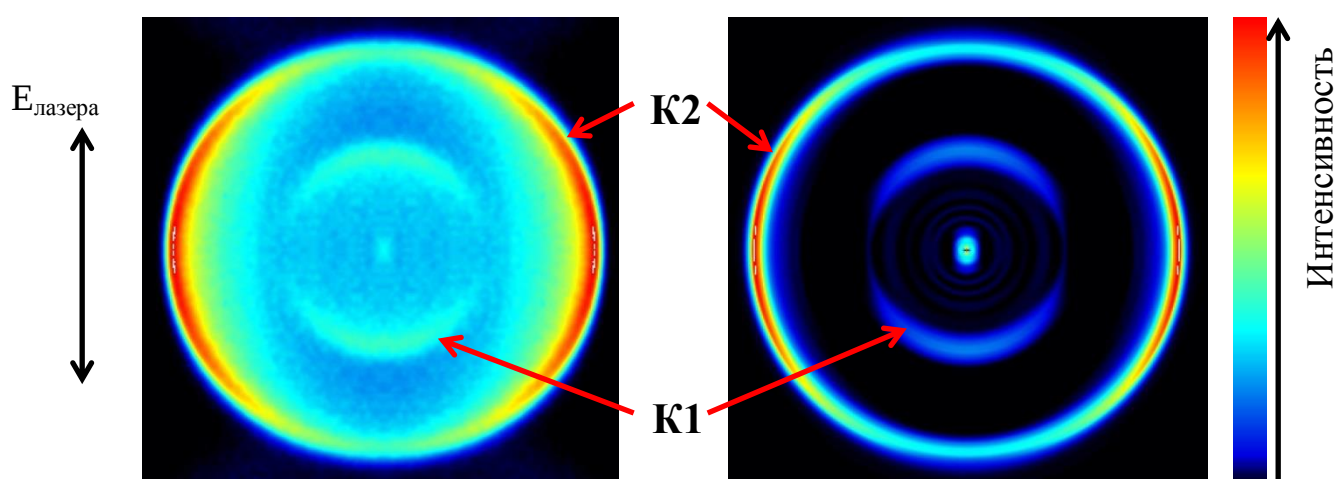


Рисунок 14. Пример карты скоростей (слева) и результат обратного преобразования Абеля (справа). На карте скоростей видны ионы с двумя различными скоростями, соответствующие двум каналам диссоциации K1 и K2. Скорость ионов в канале K2 больше чем в K1. Ионы в канале K1 разлетаются преимущественно параллельно поляризации возбуждающего излучения (указано стрелкой слева). Ионы в канале K2 разлетаются преимущественно перпендикулярно поляризации возбуждающего излучения. При обратном преобразовании Абеля проекции Ньютоновых сфер K1 и K2 были графически преобразованы в «срез» этих сфер, проходящий через их центр. Приведенные карты скоростей соответствуют фотодиссоциации молекулы I_2 излучением с длиной волны 447,34 нм (подробное описание дано в тексте).

Распределение по скоростям извлекается из результата обратного преобразования Абеля интегрированием по углам (интенсивность в точке g распределения по скоростям получается при сложении интенсивностей всех точек, находящихся на расстоянии g от центра карты скоростей). Распределение по углам для каждого канала извлекается интегрированием по заданному

диапазону радиусов. Примеры распределений, полученных из представленных выше карт скоростей представлены на рисунке 15.

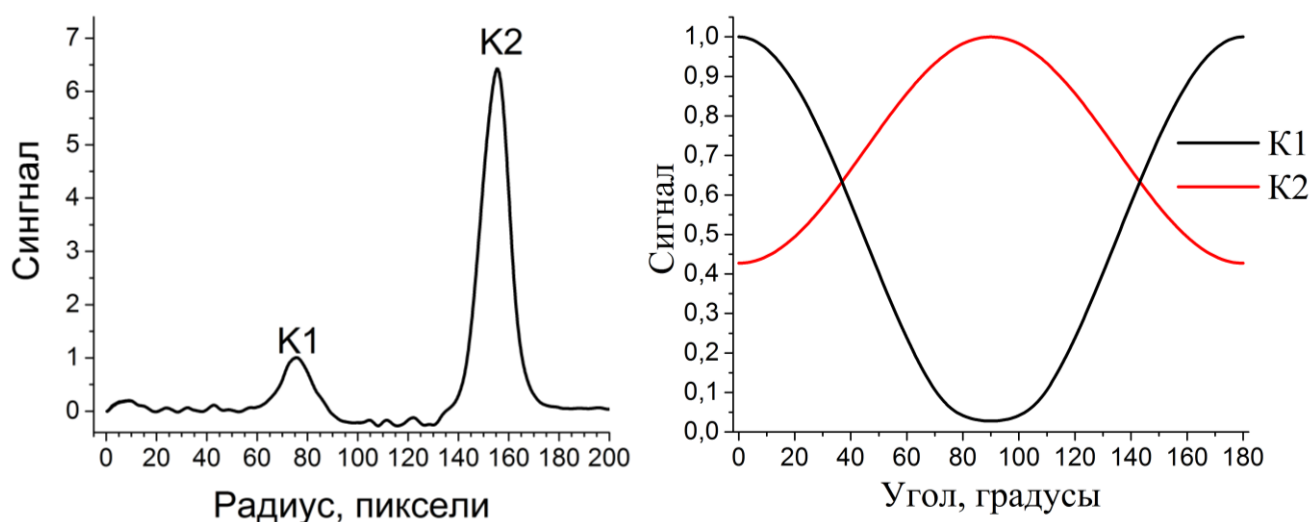


Рисунок 15. Примеры распределений по радиусам (слева) и углам (справа), соответствующие карте скоростей атомов иода, показанному на рисунке 14.

Распределение по радиусу пересчитывается в распределение по энергии. Для пересчета распределения в шкалу энергий необходимо откалибровать детектор. Как правило, для калибровки детектора используется диссоциация двухатомной молекулы с известной энергией связи. При одноквантовой диссоциации двухатомной молекулы АВ энергия кванта излучения расходуется на разрыв связи, электронное возбуждения образующихся атомов и их кинетическую энергию. Атом А, в соответствии с законами сохранения импульса и энергии, уносит $\frac{m(B)}{m(A)+m(B)}$ часть полной кинетической энергии. Таким образом, возбуждая молекулу АВ квантом излучения $h\nu$, получаем энергию фрагмента А равную:

$$\frac{m(B)}{m(A)+m(B)} \times (h\nu - D_0(AB) - E(A) - E(B)), \quad (19)$$

где $D_0(AB)$ – энергия связи молекулы АВ, $E(A)$ и $E(B)$ – энергии возбужденных состояний атомов А и В соответственно. Ионизовав атом А, можно измерить его карту скоростей, и по ней откалибровать детектор.

Время пролета иона до детектора пропорционально корню из его массы. Расстояние от центра экрана до точки прилета иона равно произведению скорости v , перпендикулярной оси, на время прилета τ :

$$r = \tau \times v \propto \sqrt{m} \times \sqrt{\frac{E_{kin}}{m}} = \sqrt{E_{kin}}. \quad (20)$$

Таким образом, расстояние от центра детектора до точки прилета на экране пропорционально квадратному корню из кинетической энергии иона и не зависит от его массы. Это означает, что калибровка детектора для ионов всех масс одинакова.

2.6. Описание установок

Схема первой установки представлена на рисунке 16. Основной частью установки является вакуумная камера, откачиваемая турбомолекулярным насосом до глубокого вакуума ($10^{-4} - 10^{-5}$ Па). В стенке вакуумной камеры имеется отверстие (сопло клапана), соединяющее объем камеры с объемом клапана. Клапан заполняется заранее приготовленной газовой смесью. Большую часть времени сопло клапана закрыто резиновой затычкой, вставленной в стальной якорек. С частотой 1 Герц на электромагнит клапана подаются импульсы тока, и отверстие клапана открывается примерно на 100 мкс. Из сопла клапана газ вытекает в объем вакуумной камеры, формируя молекулярный пучок. Угловые селекторы – скиммеры вырезают узкую часть молекулярного пучка, которая попадает между ускоряющими электродами. Через кварцевое окно в камеру заводится излучение лазера. На пути лазерного луча снаружи камеры устанавливается линза таким образом, чтобы фокус лазера находился внутри молекулярного пучка и близко к оси ускоряющих электродов. Для экспериментов, требующих одновременной фокусировки излучений двух длин волн, луч лазера пропусклся через вакуумную камеру насквозь через два кварцевых окна, после чего отражался обратно и при этом фокусировался на молекулярном пучке с помощью сферического зеркала. В фокусе лазера происходит фотовозбуждение

исследуемых молекул или комплексов, а также фотоионизация образующихся фотофрагментов. Ионы выталкиваются в направлении детектора электрическим полем. Двухмерный детектор фиксирует времяпролетный масс-спектр или карту скоростей для ионов выбранной массы.

Первая экспериментальная установка использовалась для исследования фотодиссоциации комплексов кислорода с этиленом, иодметаном и циклогексаном $X-O_2$ ($X=C_2H_4$, CH_3I , C_6H_{12}).

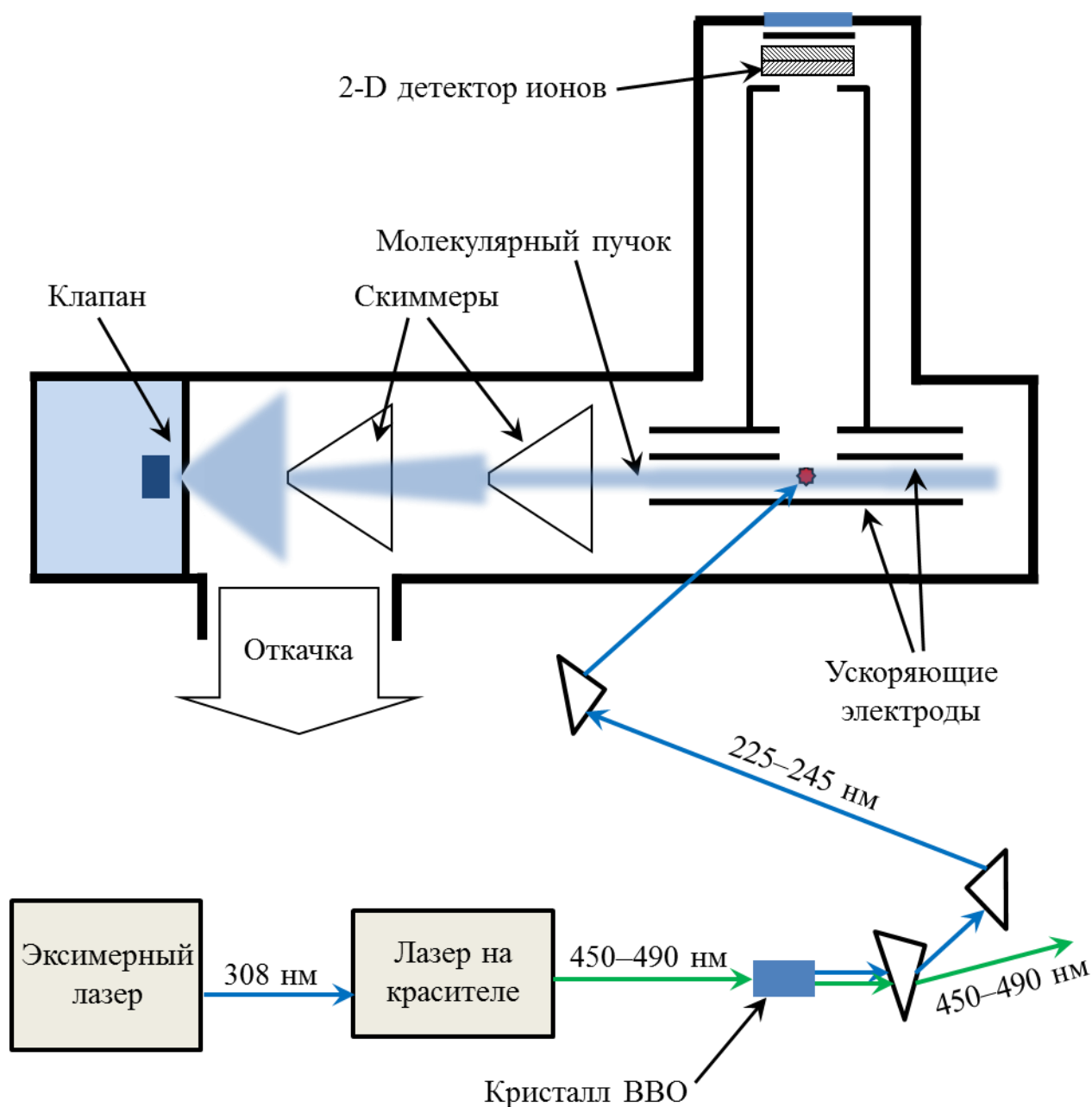


Рисунок 16. Схема первой экспериментальной установки.

Схема второй экспериментальной установки представлена на рисунке 17. Вторая экспериментальная установка во многом похожа на первую. В ней также есть вакуумная камера с откачкой, внутри которой располагается импульсный клапан и скиммер, формирующие молекулярный пучок, и система электродов с двухмерным детектором. Вакуумная камера в случае второй установки откачивается двумя турбомолекулярными насосами. Откачка двумя насосами позволяет сократить время откачки газа из вакуумной камеры после каждого импульса газового клапана. Это делает возможным проводить измерения с частотой повторения газовых импульсов вплоть до 10 Гц.

Основное отличие второй установки заключается в том, что молекулярный пучок направлен на детектор ионов. Поскольку продольная температура молекулярного пучка выше, чем поперечная, уширение в распределении по скоростям, связанное с температурой молекулярного пучка, меньше в случае соосной ориентации молекулярного пучка и спектрометра, реализованной во второй установке.

Спектрометр второй установки содержит большое количество электродов (смотри рисунок 17) – ускоряющее напряжение подается на первые четыре по ходу молекулярного пучка, остальные электроды заземлены. В качестве электронных линз работают четвертый и пятый электроды – по разные стороны от этих электродов различная напряженность электрического поля. Второй и третий электроды работают в качестве охранных – они нужны для того, чтобы стенки вакуумной камеры, находящиеся при нулевом потенциале, не искажали электрическое поле между первым и четвертым электродами. Напряжение на охранные электроды подается с помощью омического делителя.

Еще одно отличие заключается в том, что для накачки лазера на красителе используется третья гармоника твердотельного Nd:YAG лазера (120 мДж, 7 нс). Кроме того, установка длины волны лазера на красителе автоматизирована, что позволяет измерять зависимости сигналов как функцию от длины волны. Более подробно лазерная система описана в разделе 2.2.

Вторая экспериментальная установка использовалась для исследования фотодиссоциации комплексов кислорода с изопреном $C_5H_8-O_2$.

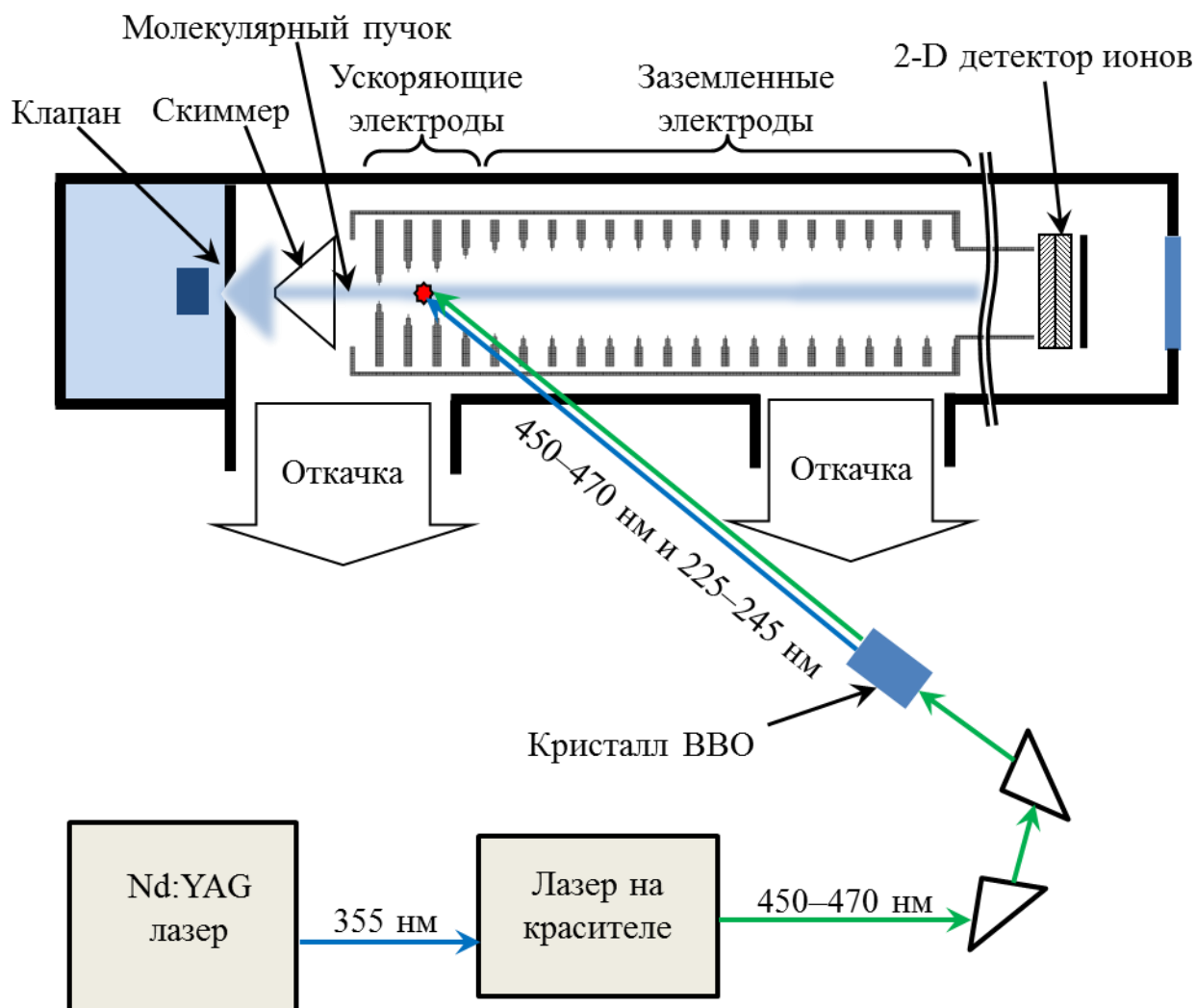


Рисунок 17. Схема второй экспериментальной установки.

2.7. Калибровка экрана

Для калибровки экрана была использована фотодиссоциация молекулы иода. Выбор хорошо известной двухатомной молекулы обусловлен двумя причинами. Первая – это известная энергия связи. Вторая причина – это то, что, возбуждая двухатомную молекулу, энергия кванта, не потраченная на разрыв связи, полностью переходит в кинетическую энергию разлетающихся атомов, а не уходит, например, в колебательное возбуждение многоатомного фрагмента. В совокупности это дает узкое распределение по энергии образующихся фрагментов, по которому можно откалибровать детектор.

Для регистрации образовавшихся атомов иода была разработана модификация метода резонансной ионизации РУМФИ $((1+1')+1)$, описанный в разделе 2.3. Суть данного метода заключается в том, что при первой стадии, в процессе возбуждения использовались разные длины волн: излучение лазера на красителе с длиной волны $\lambda=447,339$ нм и вторая гармоника этого излучения $\lambda/2=223,669$ нм, в отличие от обычных методов, когда используется одна длина волны: вторая гармоника лазера на красителе. Этот спектральный диапазон интересен тем, что в нем молекула иода имеет большое сечение поглощения на длине волны основной частоты лазера на красителе [73] и при этом практически не поглощает на длине волны второй гармоники [74]. Кроме того, такой сложный подход к регистрации атомов был применен в качестве апробации метода регистрации атомов иода в области ~ 225 нм, что применялось в дальнейшей работе.

Эксперименты с молекулой иода производились с использованием газовой смеси суммарным давлением 1 атмосфера, газ-носитель – гелий, доля паров иода в смеси составляла $\sim 0,08\%$ (соответствует давлению паров при комнатной температуре [75]). Газовая смесь была получена продуванием гелия через кювету с кристаллическим иодом.

Ниже приведена карта скоростей атомов иода в состоянии $^2P_{3/2}$ при описанных выше условиях. Поляризации излучения: для 447,34 нм – вертикальная в плоскости изображения, под действием этого излучения диссоциирует молекула иода; для излучения 223,67 нм поляризация перпендикулярна плоскости изображения.

Из карты скоростей было извлечено распределение по радиусу (смотри рисунок 19), на котором видно два канала образования атома иода, K1 и K2. Канал K2 соответствует диссоциации молекулы иода на два атома в состоянии $^2P_{3/2}$:



Суммарная энергия образующихся атомов иода равна энергии кванта (2,77 эВ) за вычетом энергии связи (1,54 эВ). Каждый из атомов уносит половину энергии: 0,62 эВ.

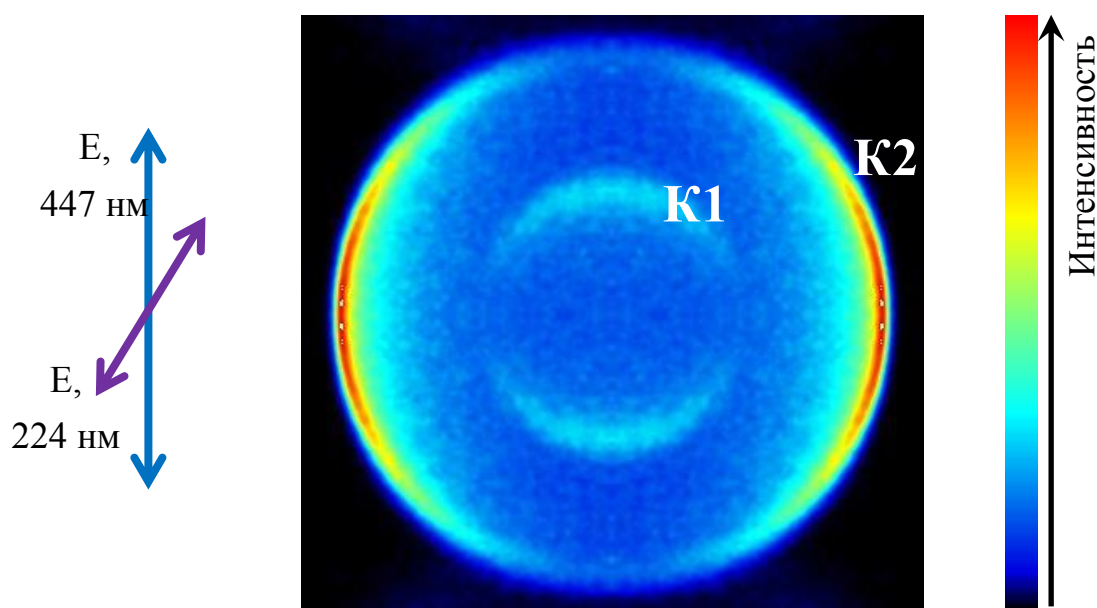


Рисунок 18. Карта скоростей атомов иода $^2P_{3/2}$ образовавшихся при фотодиссоциации молекулярного иода.

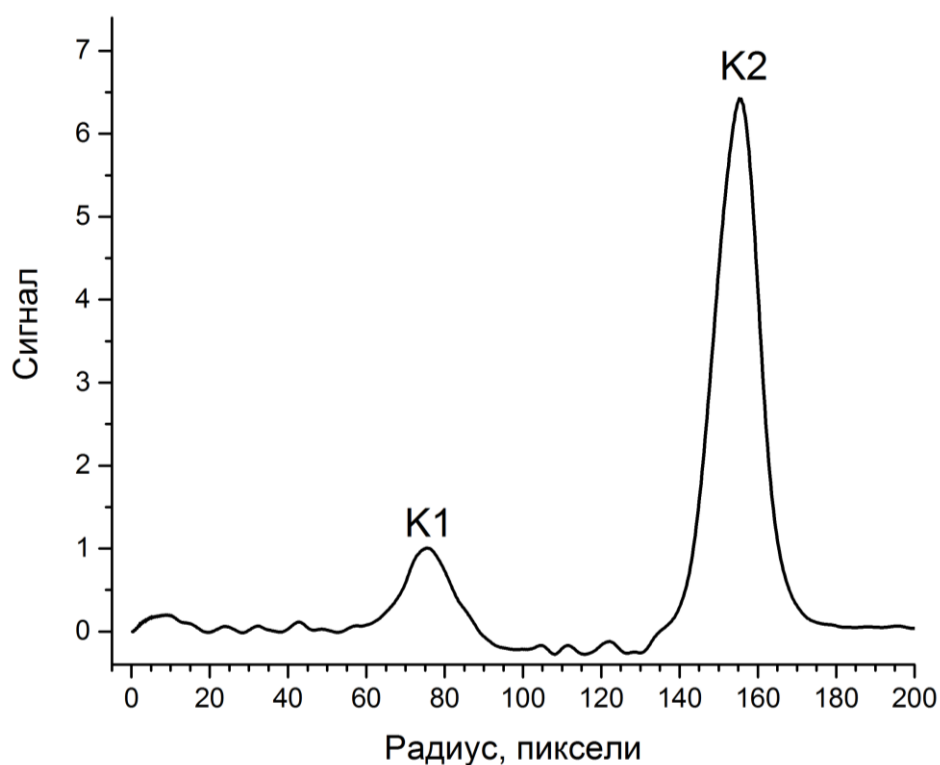


Рисунок 19. Распределение по радиусу атомов иода

Канал K1 соответствует диссоциации молекулы иода на один атом в состоянии $^2P_{3/2}$ и один атом в $^2P_{1/2}$ состоянии:



Суммарная энергия образующихся атомов иода равна энергии кванта за вычетом энергии связи и энергии возбуждения атома иода в ${}^2\text{P}_{1/2}$ состояние (0,94 эВ). Кинетическая энергия каждого из атомов 0,15 эВ.

Как видно из карты скоростей, каналы K1 и K2 имеют различную поляризацию, что связано с тем, что дипольный момент перехода в молекуле иода, приводящего к диссоциации в случае K1, ориентирован вдоль оси молекулы, и преимущественно атомы иода разлетаются параллельно поляризации возбуждающего излучения. Для канала K2 наоборот, вектор дипольного момента направлен перпендикулярно оси, соединяющей атомы, и разлетающиеся атомы перпендикулярны поляризации возбуждающего излучения. Энергия и поляризация переходов K1 и K2 соответствуют возбуждению молекулы иода в состояния $\text{B } 0_u^+({}^3\Pi)$ и $\text{C } 1_u({}^1\Pi)$ соответственно [20, 73].

Для калибровки экрана был использован канал K2, для этого зависимость по координате была преобразована в зависимость по энергии $E \sim V^2 \sim R^2$ и был определен коэффициент пропорциональности из координаты и энергии образовавшихся атомов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Фотодиссоциация Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом



3.1.1. Подтверждение образования комплексов и их состава

Для того, чтобы изучать фотохимию Ван-дер-Ваальсовых комплексов, нужно сперва подобрать оптимальные условия для их генерации и методы регистрации образующихся частиц. Для генерации Ван-дер-Ваальсовых комплексов $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}_2$ использовалась техника сверхзвуковых молекулярных пучков, описанная в главе 2.1. Газовый клапан был заполнен смесью газов: 5% кислорода и 1% этилена в гелии. Возбуждение комплексов производилось излучением лазера с длиной волны, соответствующей длине волны резонансной ионизации регистрируемых атомов. Это позволило возбуждать исследуемые комплексы и детектировать образующиеся из них атомы в однолазерном эксперименте.

Для подтверждения образования комплексов в условиях используемого молекулярного пучка измерены масс-спектры в зависимости от наличия в газовой смеси компонентов для образования комплексов. На рисунке 20 приведена пара масс-спектров, демонстрирующих увеличение выхода атомов кислорода при введении небольшой добавки этилена.

Как видно из масс-спектров, добавка в газовую смесь компонентов комплекса приводит к увеличению выхода фотопродуктов в связи с образованием Ван-дер-Ваальсовых комплексов по сравнению с изолированной молекулой кислорода. Увеличение выхода атомов кислорода при образовании комплексов кислорода с углеводородами наблюдалось ранее в работах [8, 9, 61]. Для установления стехиометрического состава комплексов была измерена зависимость ионного сигнала в масс-спектре как функция давления. Данные

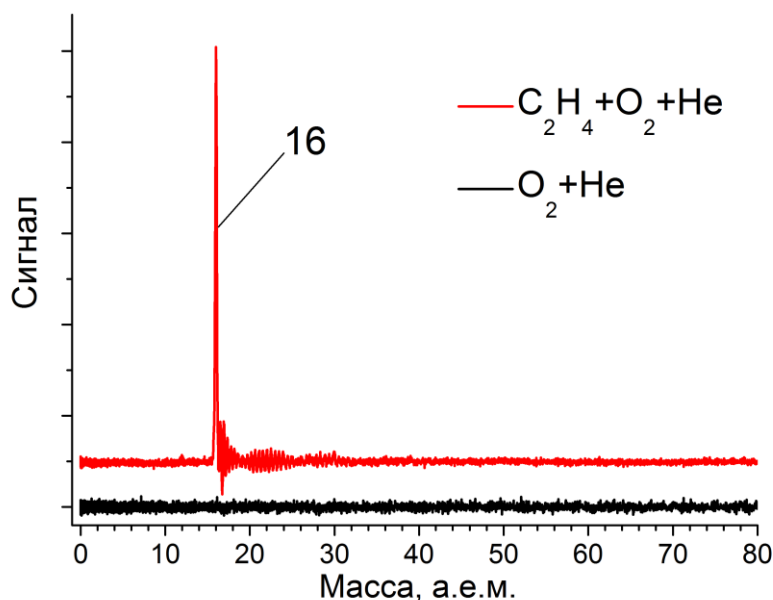


Рисунок 20. Фрагменты масс-спектров: сигнал атома кислорода, полученный из комплексов $C_2H_4-O_2$ и индивидуальных молекул кислорода при возбуждении излучением с длиной волны 225,65 нм, соответствующей РУМФИ (2+1) атома кислорода в основном состоянии.

представлены в двойных логарифмических координатах (смотри рисунок 21). Наклон на представленном графике соответствует степени зависимости сигнала от давления. Степень зависимости близкая к 3, указывает на то, что сигнал атомов кислорода связан с образованием комплексов в результате тройных столкновений:



Увеличение давления приводит не только к увеличению числа столкновений. Чем больше давление в клапане, тем сильнее охлаждение молекулярного пучка. Лучшее охлаждение молекулярного пучка благоприятствует образованию Ван-дер-Ваальсовых комплексов, что наблюдается по степени зависимости сигнала от давления большей трех.

Стоит отметить, что мы наблюдаем значительное увеличение выхода атомов кислорода при введении небольшой добавки этилена в газовую смесь для приготовления молекулярного пучка. Но введение 1% этилена в газовую смесь вовсе не означает, что в молекулярном пучке мы будем иметь столько же комплексов. Как было показано выше, условия экспериментов подбираются таким

образом, чтобы образовывались только комплексы состава один к одному. Для реализации этих условий требуется чтобы стадия образования комплексов один к одному была сильно ненасыщенна, поскольку большие комплексы образуются в последующих тройных столкновениях из меньших. Это означает, что концентрация комплексов в молекулярном пучке значительно ниже концентрации самой меньшей добавки.

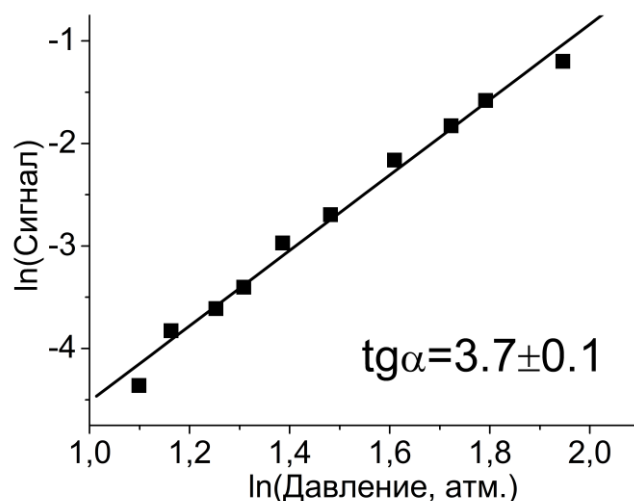


Рисунок 21. Зависимость сигнала O^+ в масс-спектре от давления газовой смеси в клапане в двойных логарифмических координатах.

Таким образом в данной части работы было подтверждено образование комплексов кислорода с этиленом.

3.1.2. Карты скоростей атомов кислорода $O(^3P_2)$

Карты скоростей для атомов кислорода в состоянии 3P_2 , образующихся из чистого кислорода и из комплексов $C_2H_4-O_2$, были получены следующим образом: для генерации Ван-дер-Ваальсовых комплексов использовалась газовая смесь, состоящая из 5% кислорода, 1% этилена в гелии, давление газовой смеси 2 атмосферы. Для сравнения измерялась карта скоростей атомов кислорода, образующихся из свободных молекул кислорода, газовая смесь в этом случае состояла из 5% кислорода в гелии при давлении в клапане 3 атмосферы. Большее давление использовалось для увеличения сигнала. Для фотовозбуждения использовалось лазерное излучение с длиной волны 225,656 нм. Использование

излучения с указанной длиной волны позволило в однолазерном эксперименте проводить фотовозбуждение комплекса и последующую резонансную ионизацию образующихся атомов кислорода в 3P_2 состоянии. Для измерения карт скоростей фотофрагментов была применена техника, описанная в разделе 2.5.

При использовании описанного выше подхода получены карты скоростей представленные на рисунке 22. Из представленных карт скоростей были получены распределения по радиусам и углам вылета фотофрагментов. Распределение по радиусам преобразовано в распределение по энергиям при помощи калибровки, описанной в главе 2.7. Полученные распределения по энергии представлены на графике на рисунке 23.

На распределении видны два энергетических пика К3 и К4. Канал образования К3 соответствует диссоциации молекулы кислорода на два атома в 3P_j состоянии:



По крайней мере один из атомов, тот который мы регистрируем, находится в основном 3P_2 состоянии. Энергия второго атома считалась как средняя энергия возбуждения атомов в состояниях 3P_2 (0), 3P_1 (0,0196 эВ) и 3P_0 (0,0281 эВ) [21], с учетом статвеса каждого состояния и составила 0,0097 эВ. Энергия кванта составляет 5,49 эВ, энергия связи в молекуле кислорода 5,11 эВ [22], оставшаяся энергия переходит в кинетическую энергию атомов кислорода и энергию возбуждения одного из атомов, энергия каждого атома в среднем равна 0,185 эВ. Данный канал образования атомов наблюдался ранее для комплексов в работах [8, 9, 61].

Канал образования К4 соответствует двухквантовой диссоциации молекулы кислорода с образованием одного атома в 3P_j состоянии и второго в 1D_2 состоянии:



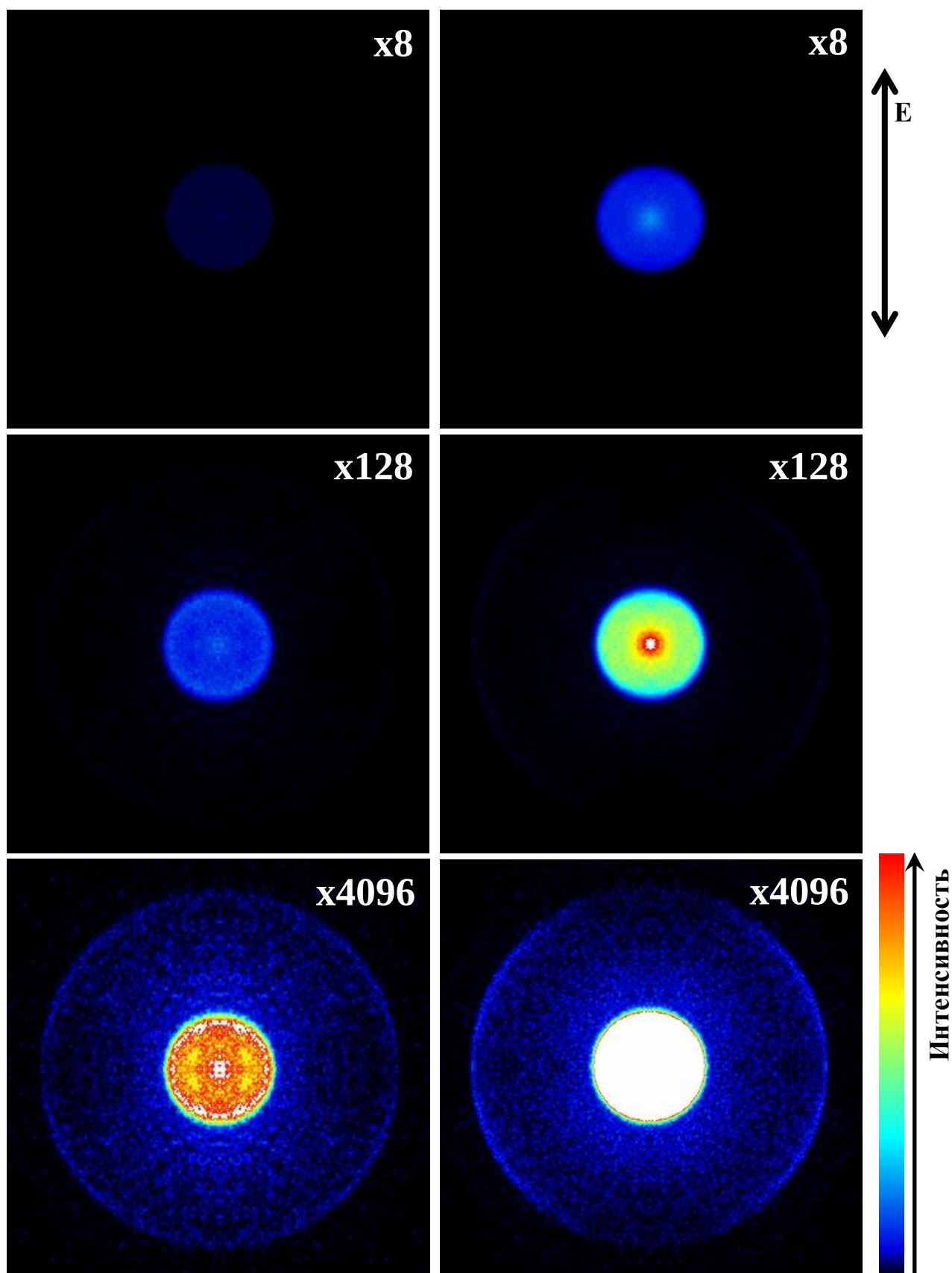


Рисунок 22. Карты скоростей для атома кислорода $O(^3P_2)$. Слева для индивидуальной молекулы кислорода, справа для комплексов $C_2H_4-O_2$. Поляризация возбуждающего излучения – вертикальная в плоскости рисунка, обозначена стрелкой.

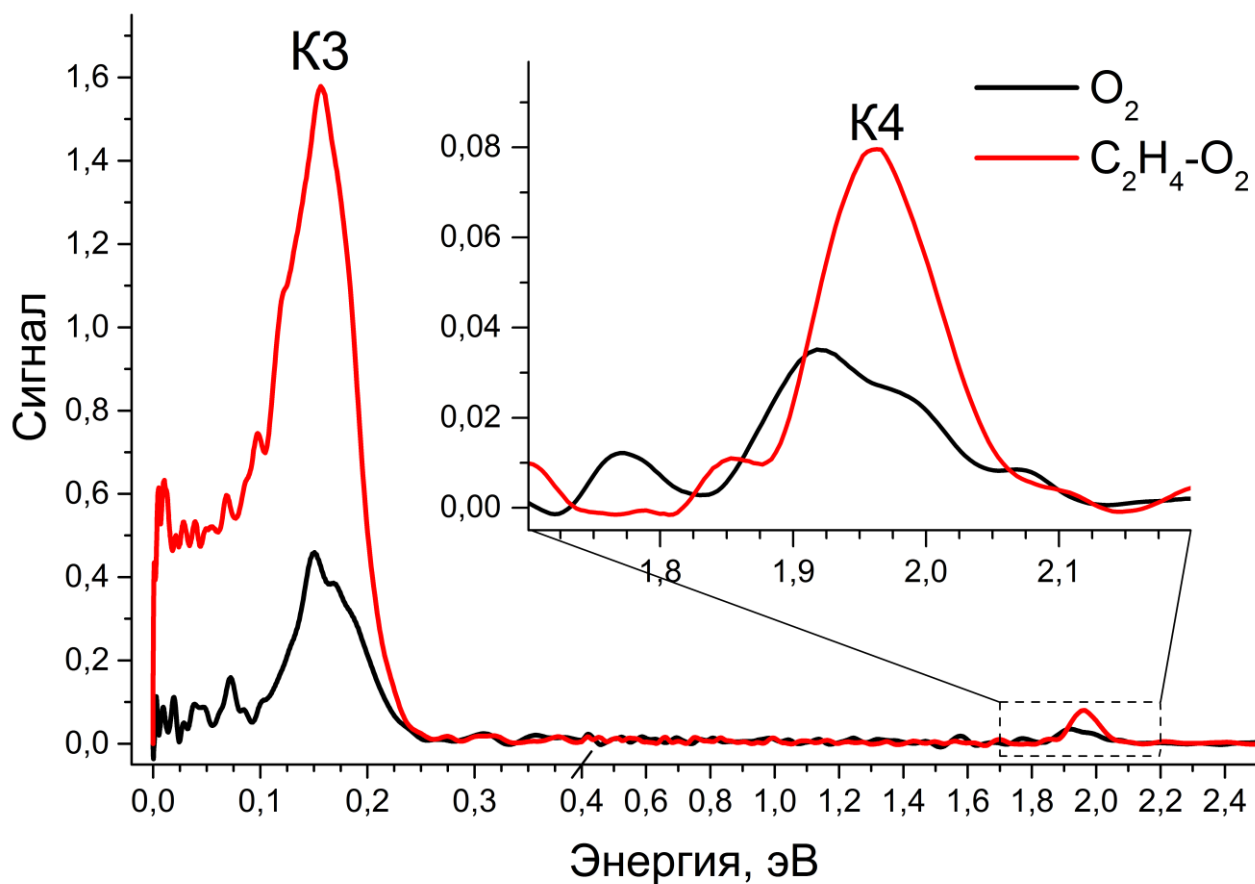


Рисунок 23. Распределение по энергии атомов кислорода $O(^3P_2)$ образовавшихся из чистого кислорода и из комплексов $C_2H_4-O_2$.

Энергия двух квантов равна 10,98 эВ, энергия связи в молекуле кислорода 5,11 эВ, энергия 1D_2 состояния равна 1,97 эВ [21], оставшаяся энергия переходит в кинетическую энергию атомов кислорода, энергия каждого атома равна 1,95 эВ. Этот процесс наблюдался ранее в работе [76].

Для каждого из каналов образования атомов кислорода на продемонстрированных выше картах скоростей интенсивность сигнала атома кислорода, полученного из комплекса, больше, чем из индивидуальной молекулы кислорода. Это свидетельствует о том, что увеличение выхода атомов кислорода в основном состоянии связано с увеличением сечения поглощения комплексами по сравнению с отдельными молекулами.

3.1.3. Карты скоростей атома кислорода O (3P_0)

Аналогично измерению карт скоростей атомов кислорода в основном состоянии, произведено измерение карт скоростей атомов кислорода в возбужденном состоянии 3P_0 . В случае измерения карт скоростей атомов кислорода O(3P_0) использовались газовые смеси того же состава, что и при исследовании атомов в основном состоянии. Давление в клапане составляло 6 атмосфер для газовой смеси с этиленом, и 8 атмосфер для смеси без этилена. Большее давление в газовом клапане использовалось для увеличения сигналов, поскольку выход атомов O(3P_0) меньше чем O(3P_2).

На рисунке 24 приведены карты скоростей для атома кислорода в состоянии 3P_0 , полученного из чистого кислорода и из комплексов C₂H₄-O₂. Длина волны возбуждающего излучения 226,233 нм, что соответствует РУМФИ (2+1) атома кислорода в 3P_0 состоянии. Далее из представленных распределений были получены распределения по энергии (смотри рисунок 25) и угловые распределения для отдельных энергетических пиков.

На данном распределении видно два канала образования атомов кислорода, К3 и К5. Канал К3 аналогичен случаю атома кислорода в 3P_2 . Канал К5 интерпретирован как образование синглетного кислорода в комплексах, под действием возбуждающего излучения:



с дальнейшей диссоциацией синглетного кислорода с образованием двух атомов в 3P_j состоянии:



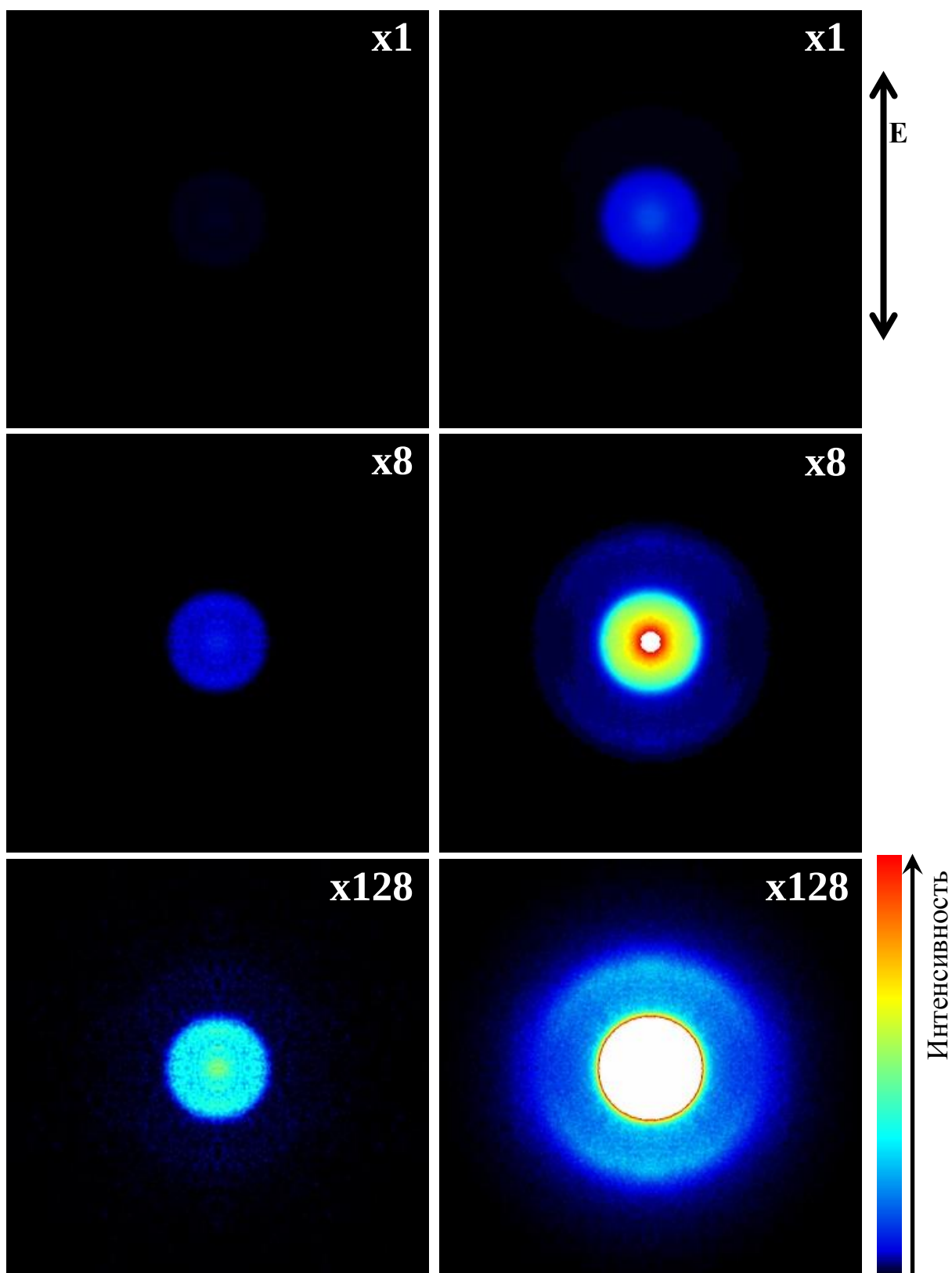


Рисунок 24. Карты скоростей для атома кислорода $O(^3P_0)$. Слева для индивидуальной молекулы кислорода, справа для комплексов $C_2H_4-O_2$. Поляризация возбуждающего излучения вертикальная в плоскости рисунка, обозначена стрелкой.

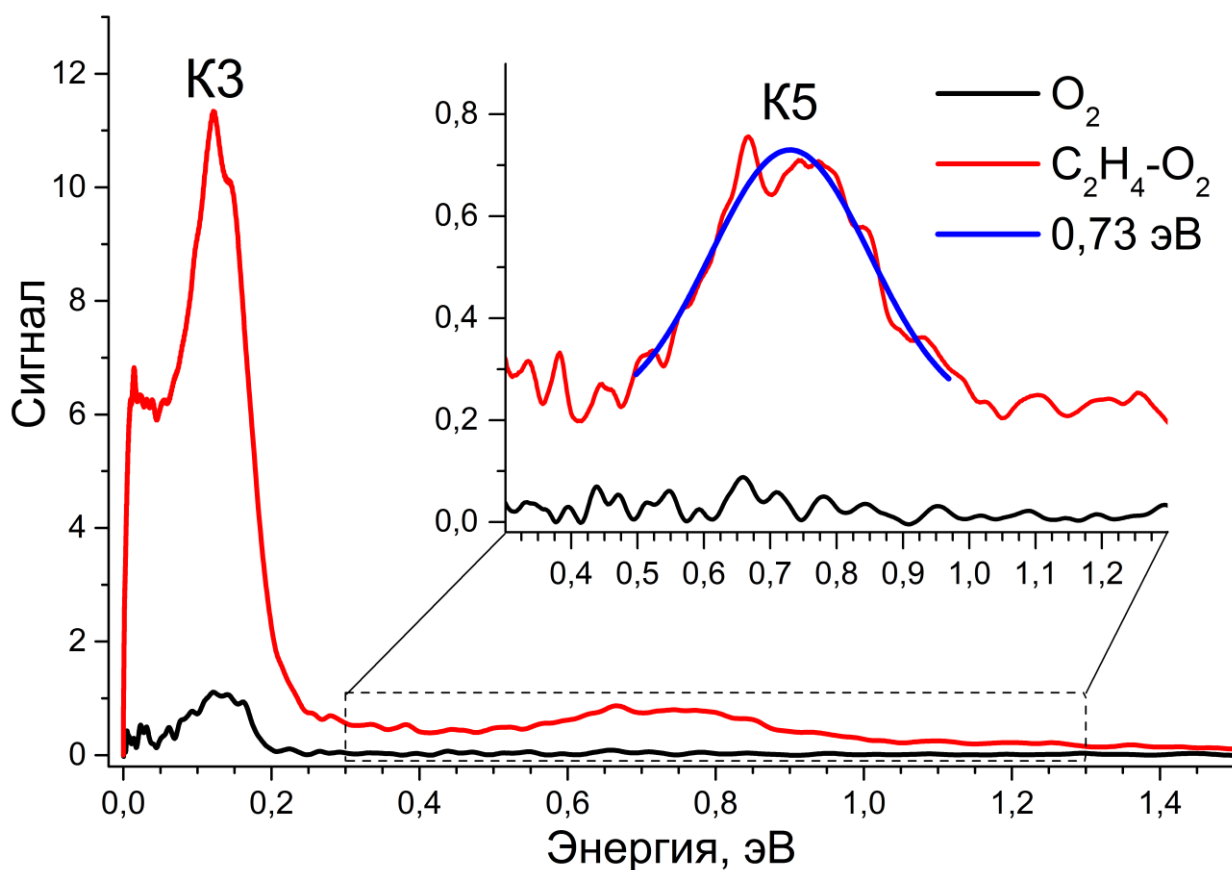


Рисунок 25. Распределение по энергии атомов кислорода $O(^3P_0)$, образовавшихся из чистого кислорода и из комплексов $C_2H_4-O_2$. Синяя линия соответствует распределению Гаусса с центром на 0,73 эВ.

В случае диссоциации колебательно невозбужденного синглетного кислорода, энергия образующихся атомов кислорода равна энергии кванта (5,48 эВ) плюс энергия возбуждения в синглетное состояние (0,977 эВ), минус энергия связи в невозбужденной молекуле кислорода (5,11 эВ) минус энергия состояния 3P_0 для одного атома кислорода (0,028 эВ) и минус средняя энергия возбуждения второго атома с учетом статвеса состояний (0,0097 эВ). Итого на каждый атом приходится 0,656 эВ. В случае, если атомы кислорода образовывались из колебательно-возбужденного синглетного кислорода, кинетическая энергия атомов будет выше на величину колебательного возбуждения синглетного кислорода (колебательный квант равен 0,18 эВ [77]), 0,09 эВ на каждый атом. Для оценки средней степени колебательного возбуждения синглетного кислорода применялась величина $\nu(^1O_2)$ – среднее количество квантов колебательного возбуждения молекулы синглетного кислорода. $\nu(^1O_2)$ равна разнице

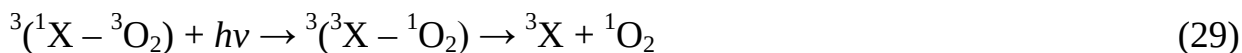
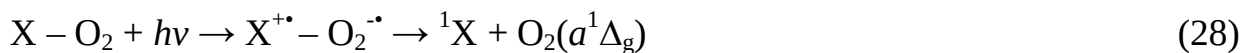
экспериментально измеренной кинетической энергии для процесса (27) и энергии диссоциации колебательно невозбужденного синглетного кислорода в единицах колебательных квантов. Измеренное распределение по энергии, соответствующее процессу (27), имеет центр на 0,73 эВ, что соответствует среднему колебательному возбуждению синглетного кислорода $\nu(^1\text{O}_2)=0,8$. Средняя степень возбуждения для других Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода варьируется в диапазоне от 0,1 до 1,1 (для некоторых комплексов эта цифра может являться завышенной в связи с особенностями эксперимента) [17].

Для комплекса этилена с кислородом, как и для других комплексов кислорода $\text{X}-\text{O}_2$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{I}$, CD_3I , C_4H_6 , C_6H_6 , C_3H_6 , C_5H_8) для которых наблюдалось образование атомов кислорода с энергией около 0,7 эВ наблюдалась следующая закономерность: сигнал остальных каналов образования атомов кислорода убывает в зависимости от состояния регистрируемых атомов кислорода в ряду $\text{O}(^3\text{P}_2)$, $\text{O}(^3\text{P}_1)$, $\text{O}(^3\text{P}_0)$ [8, 17]. Это убывание сигнала объясняется статвесом каждого из состояний – чем больше J , тем больше статвес (кратность вырождения) у этого состояния, тем больше сигнал атомов в этом состоянии. На фоне убывания сигнала остальных каналов образования атомов кислорода, канал образования атомов с энергией около 0,7 эВ приобретает большой вклад в общий сигнал, т.е. по крайней мере не убывает с той же скоростью. Одинаковое поведение вклада канала образования атомов кислорода с энергией около 0,7 эВ свидетельствует о том, что для всех комплексов, при фотодиссоциации которых он наблюдается, он имеет одну и ту же природу. В пользу одинаковой природы происхождения атомов кислорода с кинетической энергией около 0,7 эВ также свидетельствует положительная анизотропия перехода. Параметр анизотропии для канала K5, наблюдаемого для комплексов кислорода с этиленом $\beta=0,6\pm0,1$. Для других комплексов кислорода параметр анизотропии обсуждаемого канала лежит в диапазоне от 0,59 до 1,03 [8, 9].

3.1.4. Обсуждение механизма образования синглетного кислорода

При фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом $C_2H_4-O_2$ обнаружен фотопроецс образования синглетного кислорода (раздел 3.1.3). Ранее образование синглетного кислорода наблюдалось для Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с другими молекулами $X-O_2$ ($X=CH_3I$, CD_3I , C_4H_6 , C_6H_6 , C_3H_6 , C_5H_8) [8, 17].

В разделе 1.2.3 обсуждались предложенные ранее механизмы образования синглетного кислорода в Ван-дер-Ваальсовых комплексах $X-O_2$. Исторически первый механизм включает возбуждение состояния с переносом заряда и его последующую релаксацию с образованием синглетного кислорода (28). Вторым механизмом включает возбуждение молекул-партнеров по комплексу с одновременным изменением электронного спина в обеих молекулах, двойной спин-флип переход (29).



Для комплекса кислорода с этиленом Георгием Александровичем Богданчиковым в работе [17] была посчитана энергия вертикального возбуждения состояния с переносом заряда: 7,7 эВ. Энергии возбуждения двойного спин-флип перехода считалась как сумма вертикального возбуждения триплетного состояния в молекуле этилена 4,5 эВ [78] и энергии вертикального возбуждения кислорода в синглетное состояние 0,98 эВ [20], и составила 5,5 эВ. Для возбуждения состояния с переносом заряда требуется квант с гораздо большей энергией, чем использованный для возбуждения комплексов в наших экспериментах (5,5 эВ). С другой стороны, энергии кванта излучения, используемого нами для возбуждения комплексов, достаточно для двойного спин-флип перехода (29). Таким образом, наши экспериментальные данные позволяют сделать выбор между двумя ранее предложенными механизмами образования синглетного кислорода в пользу двойного спин-флип процесса (29).

Другой пример генерации синглетного кислорода при недоступном состоянии с переносом заряда представлен в работе [17]. Авторами было продемонстрировано образование синглетного кислорода при фотовозбуждении комплексов кислорода с бензолом. Для комплекса кислорода с бензолом энергия вертикального возбуждения состояния с переносом заряда составляет 7,2 эВ [60], в то время как для реализации механизма (29) необходимо всего 5,1 эВ [17]. Обе системы – кислород-этилен и кислород-бензол демонстрируют отсутствие необходимости возбуждения состояния с переносом заряда для генерации синглетного кислорода.

Механизм (28) был предложен на основании интерпретации полос поглощения комплексов кислорода $X-O_2$ с возбуждением состояния с переносом заряда (подробнее в разделе 1.1.5). Однако Дийграф и Хойтинк обратили внимание на особенности спектра поглощения в комплексах, которые указывают на то, что эта полоса определяется переходом (29). Авторы объяснили поглощение в насыщенном кислороде нафталине «одновременным кооперативным переходом» в комплексе нафталин-кислород, соответствующим (29) [47]. Их интерпретация основывалась на том, что положение максимума супрамолекулярного поглощения комплекса кислорода с нафталином хорошо соответствует сумме энергий вертикального возбуждения молекулы нафталина в триплетное состояние и молекулы кислорода в синглетное состояние. Халил и Каша (Khalil and Kasha) дали аналогичное объяснение полосам поглощения комплекса кислорода с бензолом [79]. Минаев с соавторами методами квантовой химии рассчитали дипольный момент «одновременного кооперативного перехода» для комплексов кислорода с этиленом [59] и бензолом [60]. Согласно расчетам Минаева, для комплекса этилена с кислородом дипольный момент перехода (29) в 10–20 раз меньше дипольного момента самого интенсивного перехода в комплексе $X-O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow X-O_2(A^3\Delta_u)$. Последний переход является наиболее интенсивным для Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода и приводит к образованию атомов кислорода в канале КЗ [8]. Это означает что «кооперативный» переход (29) должен быть наблюдаем в эксперименте.

Еще одним аргументом в пользу механизма (29) является тот факт, что синглетный кислород, образующийся при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов $X-O_2$, образуется с низким уровнем колебательного возбуждения. Средний уровень колебательного возбуждения синглетного кислорода, образующегося в результате фотодиссоциации комплекса $C_2H_4-O_2$ равен $\nu(^1O_2)=0,8$, для других комплексов $X-O_2$ ($X=CH_3I$, CD_3I , C_4H_6 , C_6H_6 , C_3H_6 , C_5H_8) лежит в интервале от 0,1 до 1,1 [17]. Низкий уровень колебательного возбуждения синглетного кислорода согласуется с тем фактом, что форма потенциальной кривой в молекуле кислорода в основном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ и в синглетном состоянии $a^1\Delta_g$ близки. Как следствие фактор Франка-Кондона для переходов $O_2(X^3\Sigma_g^-, (v=0)) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, (v''))$ (рисунок 26, черная стрелка) максимален для $v''=0$

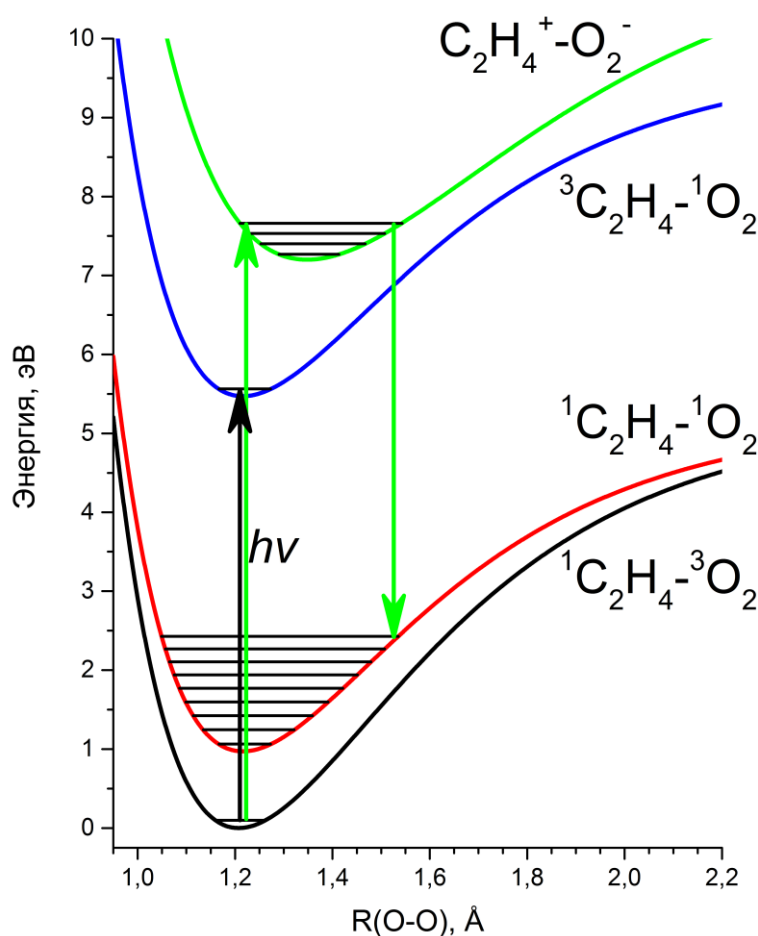
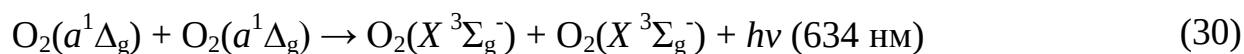


Рисунок 26. Потенциальные кривые состояния комплекса $C_2H_4-O_2$. Черная стрелка – возбуждение комплекса с одновременным изменением спинов (процесс (29)). Зеленые стрелки – возбуждение состояния с переносом заряда и его релаксация с образованием синглетного кислорода (процесс (28)).

и равен 0,987 [80]. С другой стороны, если бы имел место механизм образования синглетного кислорода с участием возбуждения состояния с переносом заряда (28), следовало бы ожидать образования колебательно возбужденного синглетного кислорода (зеленые стрелки на рисунке 26). Таким образом низкий уровень колебательного возбуждения свидетельствует в пользу механизма с одновременным изменением спинов (29).

Стоит сделать важное замечание относительно природы возбуждаемого в процессе (29) перехода. Двойной спин-флип переход подразумевает возбуждение одним квантом излучения двух молекул – двухэлектронный переход. Хорошо известен обратный процесс: испускание одного кванта света двумя молекулами синглетного кислорода [81]:



Природу процессов (29) и (30) можно объяснить примешиванием состояния переносом заряда к исходному и конечному состояниям. Рисунок 27 демонстрирует двойной спин-флип процесс (стрелка 1) как последовательность одноэлектронных процессов (стрелки 2 и 3) с участием состояния с переносом заряда. Данная схема подразумевает не возбуждения «чистого» состояния с переносом заряда, а лишь его небольшую примесь к исходному и конечному состояниям. Небольшая примесь состояния с переносом заряда не меняет значительным образом энергию исходного и конечного состояний, однако делает возможным переход между ними. Участие примешивания состояния с переносом заряда для осуществления двухэлектронных переходов рассматривается в таких процессах как деление синглетного экситона (англ. Singlet Fission) в полиаценах [82]:



Последний процесс представляет большой интерес для органической фотовольтаики [82].

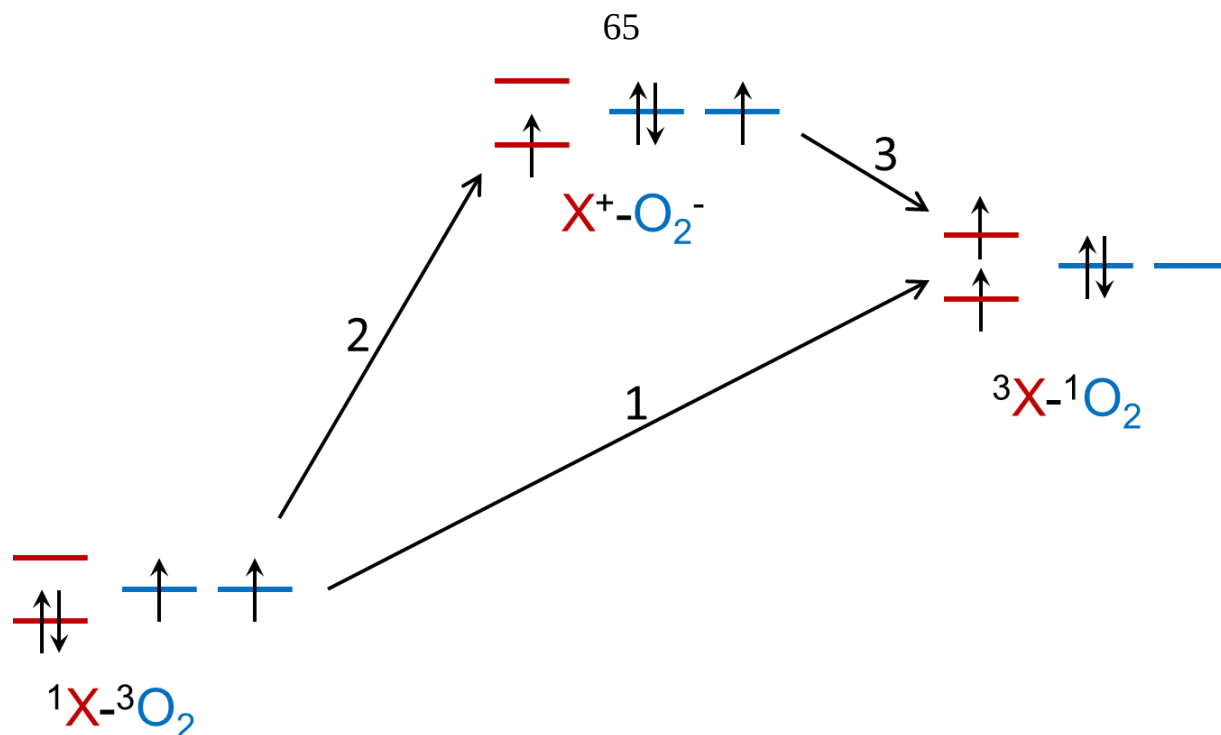
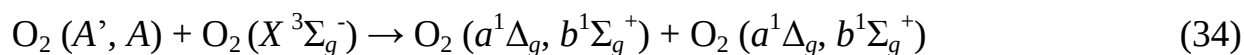


Рисунок 27. Примешивание состояния с переносом заряда в двойном спин-флип процессе.

Не все случаи образования синглетного кислорода можно объяснить двойным спин-флип механизмом. Скарлок и Огилби наблюдали образование синглетного кислорода в циклогексане, насыщенном кислородом, при возбуждении на 266 нм ($h\nu=4,7$ эВ) [6]. С другой стороны для Ван-дер-Ваальсовых комплексов циклогексана с кислородом $C_6H_{12}-O_2$ не наблюдалось образования синглетного кислорода при возбуждении на 226 нм ($h\nu=5,5$ эВ) [8]. Этот результат объяснен тем, что энергии кванта недостаточно для двойного спин-флип перехода в комплексе $C_6H_{12}-O_2$ [18]. Фотогенерация синглетного кислорода в эксперименте Скарлока и Огилби [6] может быть объяснена механизмом, предложенным для генерации синглетного кислорода в столкновительных комплексах в газовой фазе [40, 41, 83]. Этот механизм включает поглощение УФ кванта комплексом кислорода в полосе Герцберга молекулы кислорода с последующим образованием синглетного кислорода в столкновениях с другими молекулами кислорода:



Процесс (33) подразумевает равномерное заселение всех трех состояний Герцберга в столкновениях. Поглощение кислородом в столкновительном комплексе в процессе (32) повторяет спектральный профиль поглощения в чистом кислороде, но имеет на несколько порядков величины большее сечение поглощения [30, 31, 84]. Именно такое усиленное поглощение кислородом в комплексах и наблюдалось для насыщенного кислородом циклогексана [6]. Рост сечения поглощения в полосах Герцберга наблюдался и в условиях молекулярного пучка для всех Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$, включая комплекс с циклогексаном $C_6H_{12}-O_2$ [8], по резкому росту выхода атомов кислорода по сравнению с возбуждением отдельных молекул. Однако в условиях молекулярного пучка после диссоциации комплекса в процессе (32) нет последующих столкновений в виду низких концентраций молекул. Поэтому вторичные процессы (33) и (34) невозможны, и не происходит образование синглетного кислорода. А в растворе концентрация молекул кислорода высока, поэтому за процессом возбуждения (32) следуют релаксационные процессы (33) и (34), в результате чего образуется синглетный кислород.

3.1.5. Карты скоростей атома водорода

Атом водорода детектировался на длине волны возбуждающего излучения 243,13 нм – соответствует РУМФИ (2+1). Ван-дер-Ваальсовы комплексы $C_2H_4-O_2$ готовились из газовой смеси, содержащей 1% этилена, 3% кислорода, газ-носитель – гелий, давление в клапане 4 бара.

Для Ван-дер-Ваальсовых комплексов $C_2H_4-O_2$ по сравнению с индивидуальной молекулой этилена было обнаружено увеличение выхода атомов водорода (смотри рисунок 28).

Применение метода измерения карт скоростей фотофрагментов позволило получить распределение по кинетической энергии атомов водорода, образующихся в процессе фотодиссоциации комплексов $C_2H_4-O_2$ (рисунок 29). Средняя энергия образующихся атомов водорода равна 0,23 эВ (рисунок 30). В

случае возбуждения индивидуальных молекул этилена выход атомов водорода был настолько мал, что карту скоростей для них измерить не удалось.

Стоит отметить, что большую часть кинетической энергии фотофрагментов при диссоциации молекулы этилена на C_2H_3 и H уносит именно атом водорода. Оставшийся после отщепления атома водорода от молекулы этилена C_2H_3 радикал уносит лишь $\frac{1}{28}$ полной кинетической энергии. Таким образом, кинетическая энергия атома водорода отличается от полной лишь на 4%, что гораздо меньше ширины распределения по энергии. Для простоты расчетов будем считать, что атом водорода уносит всю кинетическую энергию.

Атомы водорода в Ван-дер-Ваальсовом комплексе образуются следующем процессе:

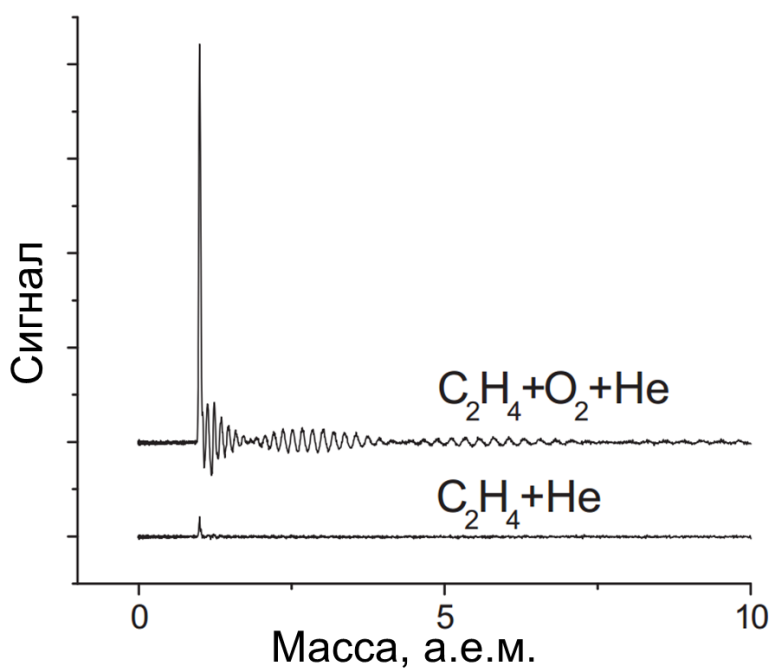


Рисунок 28. Фрагменты масс-спектров: сигнал атома водорода, полученный из комплексов $C_2H_4-O_2$ и индивидуальных молекул этилена при возбуждении излучением с длиной волны 243,13 нм, соответствующей РУМФИ (2+1) атома водорода в основном состоянии.

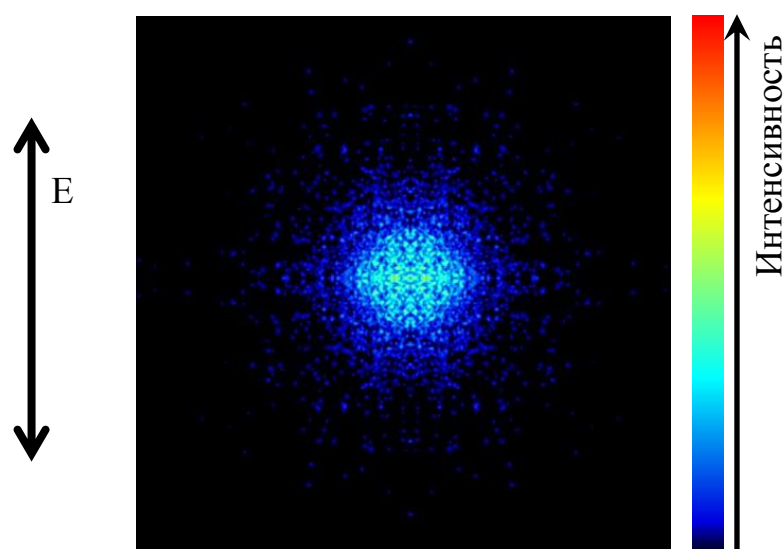


Рисунок 29. Карта скоростей атомов водорода, образовавшихся в результате фотодиссоциации Ван-Дер-Ваальсова комплекса $C_2H_4-O_2$.

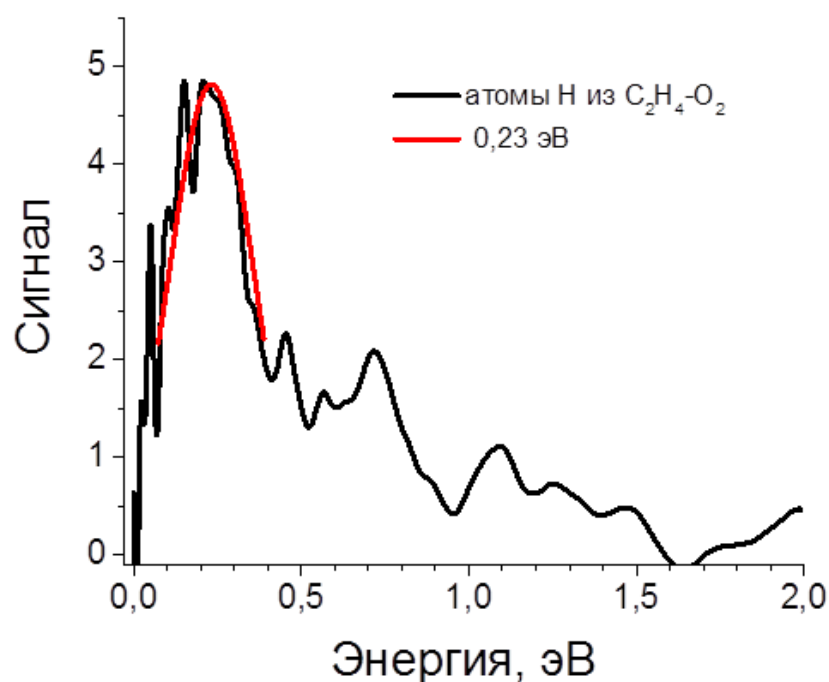


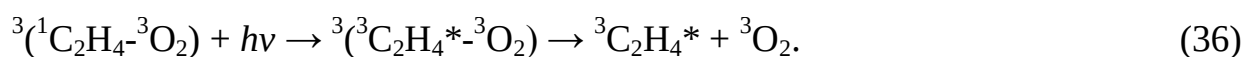
Рисунок 30. Распределение по энергии атомов водорода.

Максимальная энергия атома водорода, образующегося в процессе (35), равна энергии кванта 5,1 эВ минус энергия разрыва связи C–H в молекуле этилена. Оценить энергию разрыва связи можно следующим образом: $D_0 = \Delta H_{298} - \int_0^{298} [C_p(H) + C_p(C_2H_3) - C_p(C_2H_4)]dT$. В приближении отсутствия внутренних степеней свободы теплоемкости этилена C_2H_4 и радикала C_2H_3 равны $4R$, а для атома водорода теплоемкость равна $\frac{5}{2}R$. Стандартная энтальпия разрыва связи C–H для молекулы этилена ΔH_{298} равна $110,7 \pm 0,6$ ккал/моль [85]. В итоге получаем

энергию разрыва связи равную 4,8 эВ и максимальную кинетическую энергию атома водорода 0,3 эВ. Атом водорода может иметь и меньшую энергию, так как при фотоотщеплении атома может образовываться колебательно и/или вращательно возбужденный радикал C_2H_3 . Экспериментально извлеченная энергия атомов водорода не превышает максимально возможную энергию атома водорода из вышеописанной оценки.

Стоит отметить, что отщепление атома водорода – единственный в данной спектральной области возможный способ фотодиссоциации молекулы этилена. Энергия разрыва двойной связи $C=C$ составляет $D_0=7,55$ эВ ($\Delta H_{298}=174,1$ ккал/моль [85]), что гораздо больше энергии кванта используемого излучения.

Увеличение выхода атомов водорода при образовании комплексов этилена с кислородом в процессе (35) связано со снятием запрета по спину для перехода $^1C_2H_4 \rightarrow ^3C_2H_4$, аналогично столкновительно-индуцированному усилению поглощения в молекуле кислорода [4]. Подобное усиление поглощения в ароматических углеводородах в триплетные состояния индуцированное, кислородом впервые наблюдалось Эвансом (Evans) [86]. Позже, им же наблюдалось усиленное кислородом поглощение в триплет в ненасыщенных углеводородах, в том числе в этилене [87]. Минаев с соавторами провели квантово-химический расчет вероятностей столкновительно-индуцированных процессов для комплекса кислорода с этиленом [59]. Согласно работе Минаева, дипольные моменты переходов (26) и (36) примерно равны [59]. При поглощении кванта света комплексом при этом переходе происходит образование колебательно возбужденного триплетного этилена $^3C_2H_4^*$:



Этилен в триплетном состоянии образуется колебательно возбужденным, по причине вертикального возбуждения из основного состояния – геометрия основного состояния этилена соответствует высокой степени колебательного возбуждения в триплетном состоянии [88]. Колебательно возбужденный триплетный этилен в дальнейшем диссоциирует с образованием атома водорода:



Спектр синглет-триплетного перехода для молекулы этилена лежит в области 270-350 нм [87] (энергия кванта 3,5 – 4,6 эВ). Максимум полосы поглощения находится на 275 нм, что соответствует энергии вертикального возбуждения 4,5 эВ [78]. Образование комплекса этилена с кислородом лишь усиливает поглощение в этой области. Спектральный профиль полосы перехода (26) похож на профиль процесса (36), но сдвинут в синюю область на ~1 эВ – энергию возбуждения синглетного кислорода, аналогично наблюдаемому в работе [47] спектральному сдвигу. Таким образом, излучение, используемое в эксперименте, попадает как в полосу поглощения процесса (26) так и (36). Однако в случае процесса (26) колебательное возбуждение триплетной молекулы этилена ниже на ~1 эВ, и его не достаточно для дальнейшей диссоциации с образованием атома водорода (37).

Использованный экспериментальный подход не позволяет зарегистрировать образование триплетной молекулы этилена в процессе (26). Однако, было показано наличие схожего процесса (36), в котором также как и в процессе (26), увеличивается выход триплетной молекулы этилена за счет образования комплекса этиленом с кислородом.

3.2. Фотодиссоциация комплекса кислорода с циклогексаном $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-O}_2$

При образовании кислородом комплекса с циклогексаном, происходит увеличение выхода атомов кислорода без образования синглетного кислорода [8]. Подробное описание фотохимии кислорода в комплексе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-O}_2$ было дано в разделе 1.2.3.

На рисунке 31 представлены масс-спектры дейтерированного циклогексана C_6D_{12} и его комплексов с кислородом $\text{C}_6\text{D}_{12}\text{-O}_2$. Длина волны возбуждения 243,09 нм – соответствует РУМФИ (2+1) атома дейтерия. Дейтерированный циклогексан был использован, поскольку сигнал атомов водорода (длина волны РУМФИ 243,13 нм), образующихся при фотодиссоциации циклогексана и его комплексов с

кислородом существенно ниже чем фоновый сигнал атомов водорода. Фоновый сигнал атомов водорода возникает при фоторазложении паров масла, используемого в насосах вакуумной камеры. Фоновый сигнал атомов дейтерия практически отсутствует. Состав газовой смеси для приготовления комплексов: дейтерированный циклогексан C_6D_{12} 0,4%, кислород 5%, газ-носитель – гелий, полное давление в клапане 2,5 атмосферы. Также измерения проводились при полном давления газовой смеси в клапане от 1 до 6 атмосфер, но качественную картину масс-спектров это не меняет.

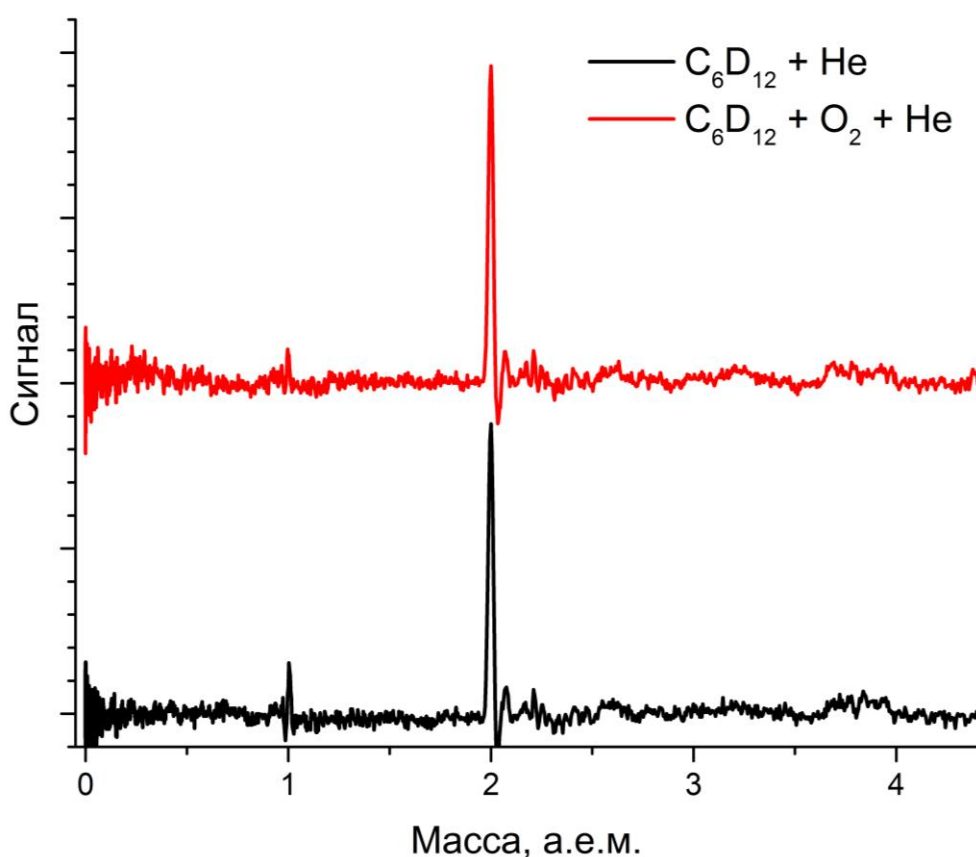
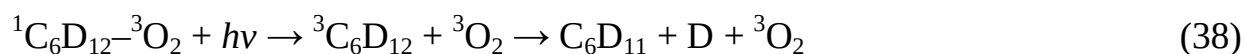


Рисунок 31. Масс-спектры дейтерированного циклогексана и его комплексов с кислородом.

На представленной паре масс-спектров сигналы атомов дейтерия имеют одинаковую амплитуду. Стоит отметить, что в условиях эксперимента следует ожидать образования Ван-дер-Ваальсовых комплексов $C_6D_{12}-O_2$ по следующей причине: экспериментально измеренная в работе Видьмы с коллегами [61] энергия связи в Ван-дер-Ваальсовом комплексе циклогексана с кислородом

$C_6H_{12}-O_2$ составляет $0,073 \pm 0,03$ эВ (585 ± 20 см⁻¹), в то время как измеренная в той же работе энергия связи для комплекса CH_3I-O_2 составляет $0,035 \pm 0,03$ эВ (280 ± 20 см⁻¹), что примерно вдвое меньше. При этом, в схожих экспериментальных условиях (одна экспериментальная установка, близкие концентрации и давление газовой смеси) мы наблюдаем значительный сигнал от комплексов CH_3I-O_2 (подраздел 3.3.2). Если в наших экспериментальных условиях образуются комплексы кислорода с иодметаном CH_3I-O_2 , то и комплексы кислорода с циклогексаном $C_6H_{12}-O_2$, в два раза более «крепкие», заведомо образуются.

Энергия разрыва связи C–H равна в циклогексане равна 4,23 эВ (97,6 кКал/моль) [89]. Энергии кванта используемого излучения (5,1 эВ) достаточно для фотоотщепления атома водорода от циклогексана:



Тем не менее, не происходит образование атомов дейтерия за счет образования циклогексаном комплексов с кислородом. Отсутствие простимулированного кислородом образования атомов дейтерия в процессе (38) согласуется с энергией вертикального возбуждения триплетного состояния в молекуле циклогексана рассчитанной Богданчиковым Г.А. в работе [18], которая составляет 7,1 эВ. Стоит отметить, что циклогексан не поглощает излучение с длиной волны больше чем 180 нм [90]. Соответственно, образование атомов дейтерия из индивидуальных молекул циклогексана не может быть связано с одноквантовыми процессами.

3.3. Фотодиссоциация комплексов кислорода с иодметаном CH_3I-O_2

Ван-дер-Ваальсов комплекс кислорода с иодметаном – один из комплексов, для которых наблюдалось образование синглетного кислорода в работе [8]. По этой причине, данный комплекс также был выбран для исследования фотодиссоциации молекулы-партнера по комплексу. Двойной спин-флип

механизм включает возбуждение одним квантом двух молекул: молекулы кислорода и молекулы партнера, в данном случае иодметана:



При этом энергия возбуждающего кванта делится на возбуждения этих двух молекул. Мы должны наблюдать меньшую энергию возбуждения молекулы иодметана в случае возбуждения ее комплекса с кислородом по сравнению с возбуждением индивидуальной молекулы иодметана, поскольку часть энергии кванта пойдет на возбуждение молекулы кислорода.

Для молекулы иодметана известно, что большая часть избыточной энергии переходит в кинетическую энергию фотофрагментов метилена CH_3 и атома иода I [91, 92]. Таким образом, измеряя кинетическую энергию, например, атомов иода, мы можем отслеживать энергию возбуждения молекулы иодметана при ее возбуждении в свободном виде и в комплексах с кислородом.

Диссоциация молекулы иодметана детектировалась по образованию атомов иода в основном $^3\text{P}_{3/2}$ и возбужденном $^3\text{P}_{1/2}$ состояниях. Для детектирования атомов иода применялась РУМФИ $((1+1')+1)$, описанная в разделе 2.3 и опробованная в разделе 2.7.

3.3.1. Разработка метода резонансной ионизации атомов иода в области 225 нм

Здесь стоит более подробно остановиться на работе по регистрации спектральных профилей РУМФИ $((1+1')+1)$, поскольку эта часть работы не была описана ранее, хотя и некоторые экспериментальные данные были представлены в качестве иллюстраций. Резонансная ионизация тестировалась на атомах иода в основном $^3\text{P}_{3/2}$ и возбужденном $^3\text{P}_{1/2}$ состояниях, образующихся в процессах (21) и (22) при фотодиссоциации молекулы иода. В области длин волн около 450 нм, где предполагается наличие линий РУМФИ $((1+1')+1)$ атомов иода, присутствуют края двух полос поглощения молекулы иода (смотри рисунок 32). При возбуждении в этой области молекулы иода происходит ее диссоциация в

процессах (21) и (22), соответствующих полосам поглощения B и C соответственно [93].

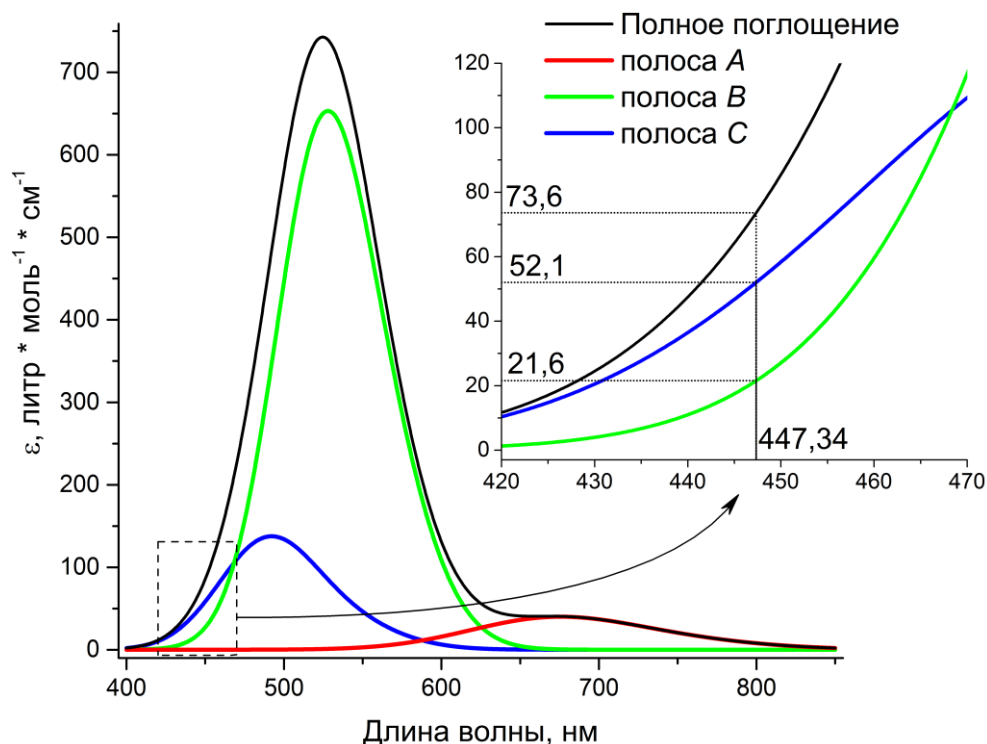


Рисунок 32. Спектр поглощения молекулы иода. Заимствовано из работы [73].

Резонансный характер ионизации подтверждался измерением выхода ионов иода I^+ в масс-спектре в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Полученные спектральные профили РУМФИ $((1+1') + 1)$ атомов иода представлены на рисунке 33. Как видно из спектральных профилей, имеет место резонансная ионизация. Также следует обратить внимание на тот факт, что кроме резонансной ионизации на длине волны 456,04 нм, имеет место нерезонансная (не зависящая от длины волны) ионизация атомов иода. Для нерезонансной ионизации атома иода достаточно двух квантов ультрафиолетового излучения. Этим объясняется сравнимый вклад нерезонансной ионизации. Однако резонансная ионизация преобладает, поскольку интенсивность излучения второй гармоники примерно на порядок ниже интенсивности основной частоты лазера на красителе – для нерезонансной ионизации атом должен поглотить одновременно два кванта УФ излучения, а для резонансной одновременно один УФ и один

видимый (последующая одноквантовая ионизация промежуточного состояния происходит с большой вероятностью).

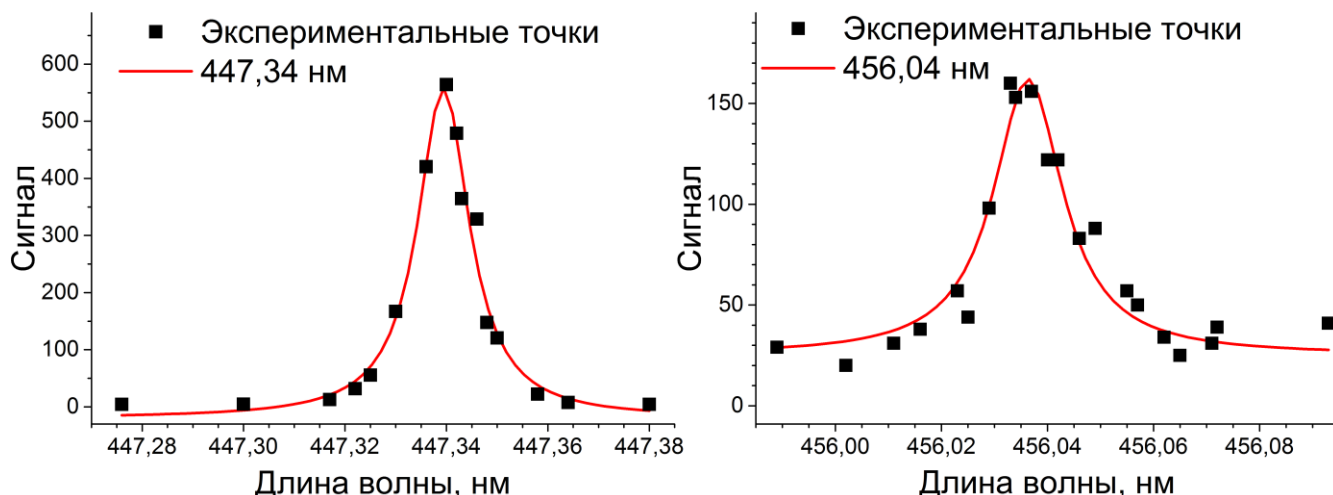


Рисунок 33. Спектральные профили РУМФИ $((1+1')+1)$ атомов иода в основном $^3P_{3/2}$ (слева) и возбужденном $^3P_{1/2}$ (справа) состоянии. Указана длина волны лазера на красителе, это излучение используется совместно со второй гармоникой лазера на красителе – излучением с вдвое меньшей длиной волны.

Для каждой линии РУМФИ $((1+1')+1)$ была измерена карта скоростей атомов иода, образующихся при диссоциации молекулы I_2 . Измеренные карты скоростей представлены на рисунке 34. На картах скоростей есть два канала образования атомов. Канал К1 имеется на картах скоростей как атома иода в основном состоянии, так и атома иода в возбужденном состоянии. Этот канал соответствует процессу фотодиссоциации молекулы иода (22) с образованием атомов иода – одного в основном состоянии $^3P_{3/2}$, второго в возбужденном состоянии $^3P_{1/2}$. Об этом свидетельствует наличие на обоих картах скоростей атомов иода с равной энергией и одинаковым распределением фотофрагментов по направлениям вылета. Канал образования атомов иода К2 соответствует процессу (21) диссоциации молекулы иода на два атома в основном состоянии. Поэтому канал К2 имеется только на карте скоростей атомов иода в основном состоянии.

Отношение интегралов интенсивностей каналов К2 и К1 на карте скоростей атомов иода в основном состоянии равно $5,1 \pm 0,4$. Стоит отметить, что на длине волны резонансной ионизации атома иода в основном состоянии, после фотодиссоциации молекулы иода в процессе (21), ионизоваться могут оба атома, в

то время как при фотодиссоциации молекулы иода в процессе (22) ионизован может быть только один из атомов. Таким образом, отношение вероятностей фотодиссоциации молекулы иода в процессах (21) и (22) соотносятся как $2,55 \pm 0,2$. Эта величина соответствует отношению коэффициентов экстинкции полос *B* и *C*, извлеченных из спектра (смотри рисунок 32), равному 2,4.

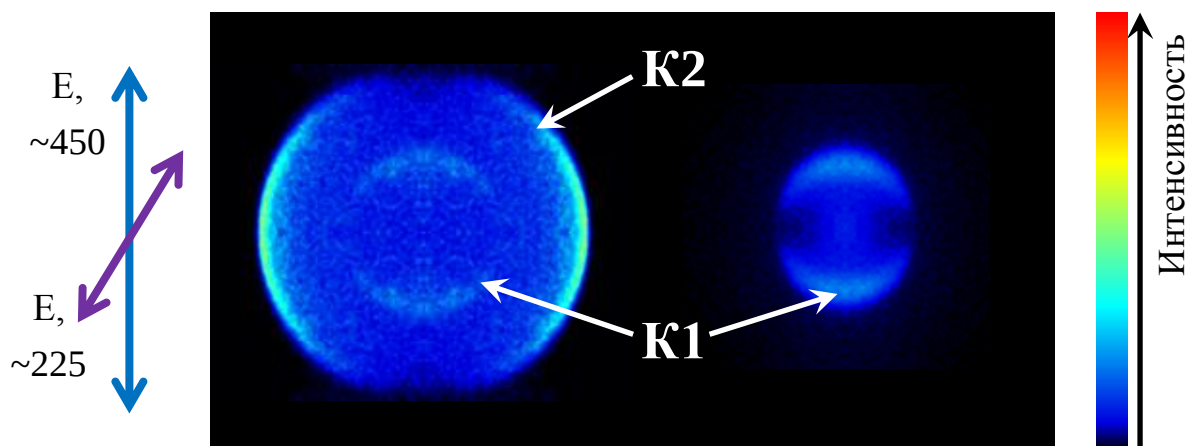


Рисунок 34. Карты скоростей атомов иода, образующихся при фотодиссоциации молекулы иода. Слева – атомы иода в основном состоянии $^3P_{3/2}$, длина волны РУМФИ $((1+1')+1) - 447,34$ нм. Справа – атомы иода в возбужденном состоянии $^3P_{1/2}$, длина волны РУМФИ $((1+1')+1) - 456,04$ нм.

Угловые параметры анизотропии для каналов образования атомов иода K1 и K2 равны $1,75 \pm 0,09$ и $-1,01 \pm 0,04$ соответственно. Эти величины близки к значениям, наблюдавшимся ранее на соседней длине волны 451,34 нм в работе [93].

3.3.2. Карты скоростей атомов иода $I(^3P_{3/2})$

Для приготовления комплексов иодметана с кислородом использовалась газовая смесь, содержащая 0,125% иодметана и 5% кислорода в гелии, давление газовой смеси 5 бар. Измеренные карты скоростей атомов иода в основном состоянии $^2P_{3/2}$ приведены на рисунке 35. Распределение по скоростям приведено на рисунке 36. Стоит отметить, что карты скоростей атомов иода в возбужденном состоянии $^3P_{1/2}$ не были измерены, поскольку вклад резонансной ионизации атомов иода $^3P_{1/2}$ оказался существенно меньшим, чем вклад нерезонансной ионизации: порядка 20% от всего сигнала. Неизвестно атомы в каком состоянии эффективнее

ионизируются не резонансно. Поэтому невозможно установить с ионизацией какого из состояний атомов иода мы имеем дело.

Возвращаемся к атомам иода в основном состоянии $^3P_{3/2}$. Для того чтобы выделить сигнал от атомов $I(^2P_{3/2})$, образовавшихся из комплексов, из распределения, представленного на рисунке 36 красной линией, вычтено распределение, относящееся к атомам иода, образующихся из свободных молекул CH_3I , представленный на рисунке 36 черной линией. Результат этого вычитания показан на рисунке 37.

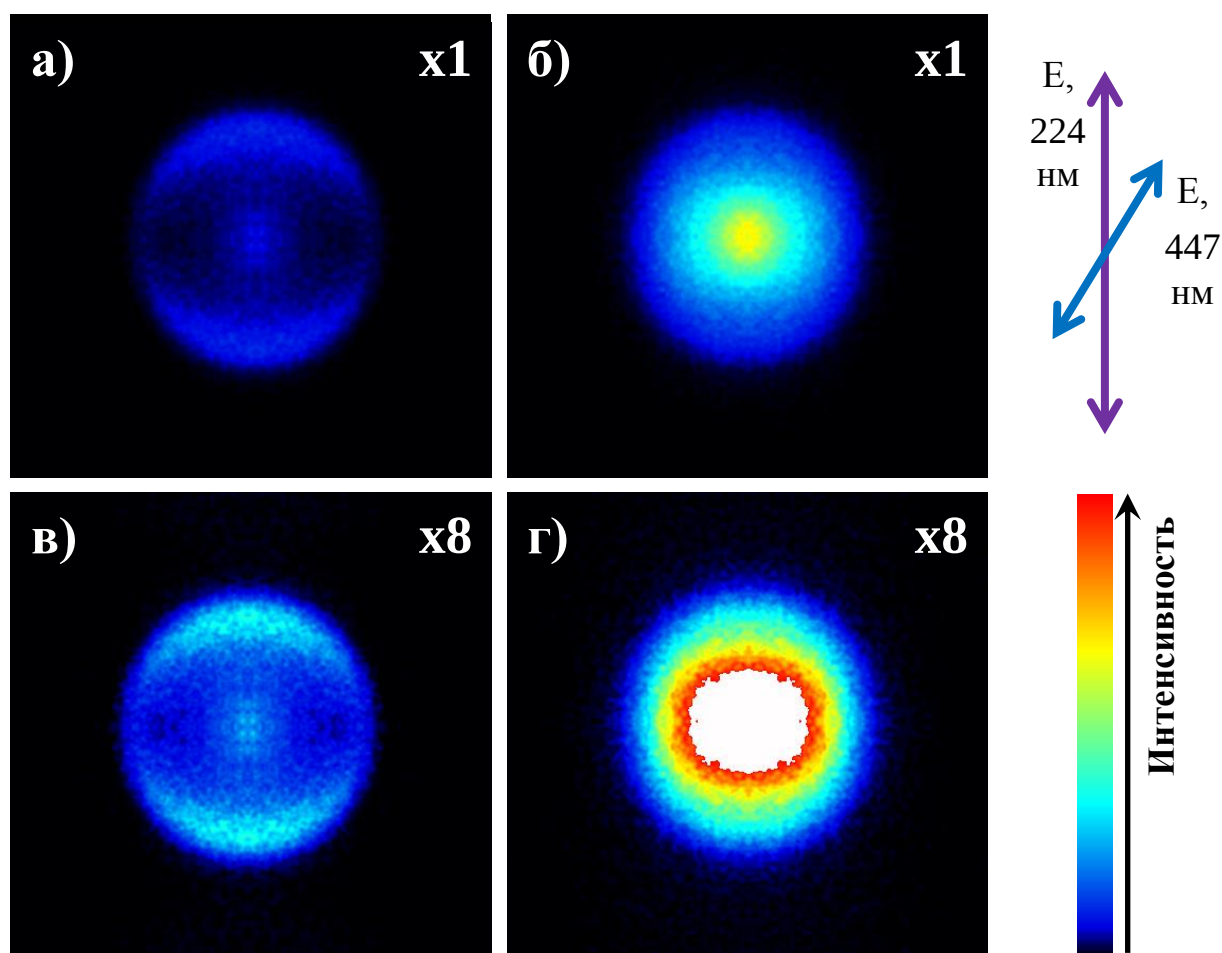


Рисунок 35. Карты скоростей атомов иода в основном состоянии $^3P_{3/2}$, образовавшихся в результате фотодиссоциации молекулы иодметана (слева) и ее комплекса с кислородом (справа). Поляризации лазерного излучения указаны стрелками: УФ – вертикальная в плоскости рисунка, видимое – перпендикулярна плоскости рисунка.

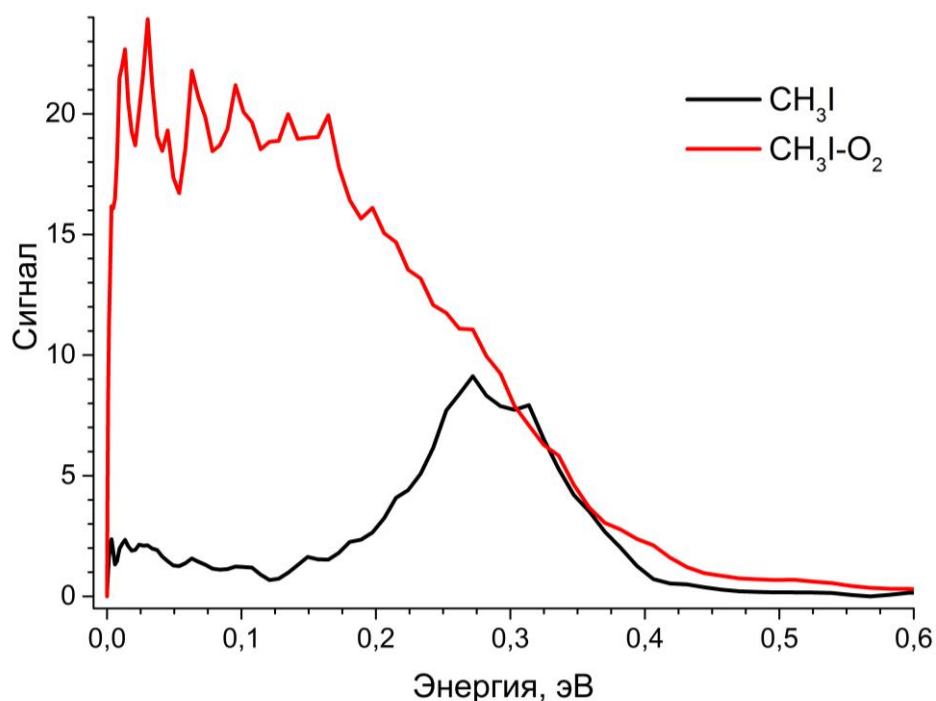


Рисунок 36. Распределение по скоростям атомов иода $I(^2P_{3/2})$, образовавшихся в результате фотодиссоциации иодметана и его комплексов с кислородом. Сигнал в эксперименте с комплексами включает и сигнал от атомов иода, образовавшихся из свободных молекул CH_3I , присутствующих в молекулярном пучке наряду с комплексами.

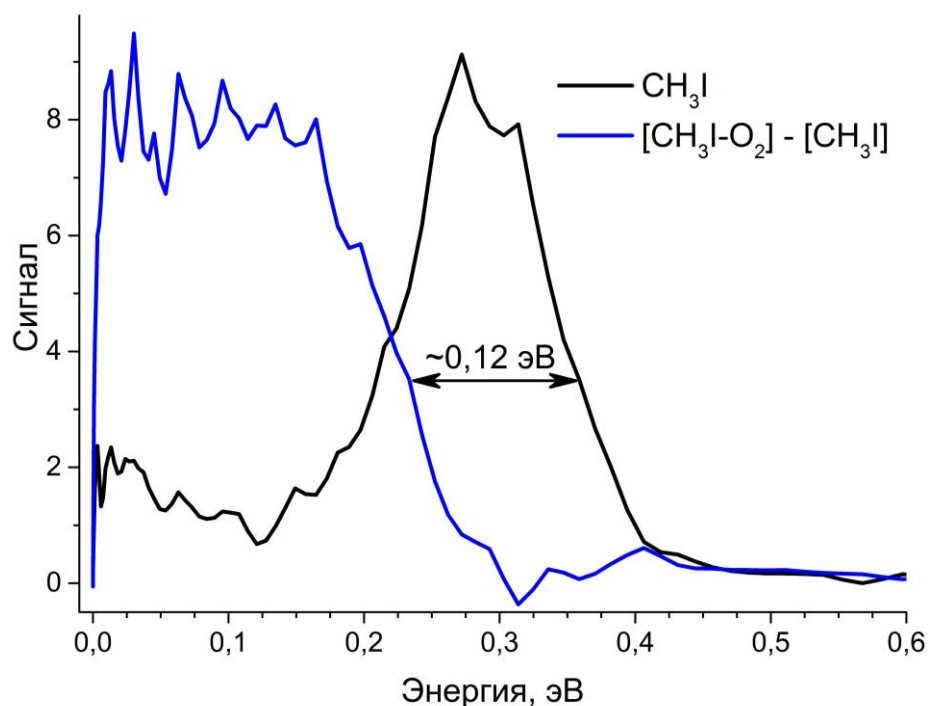


Рисунок 37. Разница между распределениями по скоростям атомов иода. Из суммарного распределения по скоростям атомов иода, образовавшихся в эксперименте с комплексами CH_3I-O_2 , вычтено распределение атомов иода, образовавшихся из свободных молекул CH_3I . Разница распределений перенормирована.

Максимум в распределении по энергии атомов иода, образовавшихся из свободных молекул CH_3I соответствует энергии 0,29 эВ. Эта энергия атомов иода соответствует полной кинетической энергии разлета фотофрагментов 2,78 эВ, что соответствует процессу:



Энергия и параметр анизотропии этого процесса $\beta=1,15$ соответствуют процессу фотодиссоциации иодметана, возбуждаемого на длине волны 225 нм, исследованному ранее в работе Ху (Hu) с коллегами [91]. Авторы работы исследовали диссоциацию молекулы CH_3I в двухлазерном эксперименте – возбуждающий лазер в области 225 нм диссоциировал молекулу, второй лазер использовался для РУМФИ (2+1) атомов иода в области 304 нм. Кинетическая энергия атомов иода детектировалась по времени прилета иона I^+ до детектора. Авторы наблюдали широкое распределение по кинетической энергии для атомов иода в основном состоянии. Широкое распределение по кинетической энергии, по мнению авторов, свидетельствует о возбуждении симметричных валентных и зонтичных (англ. umbrella, аналог ножничных, но для трех атомов) колебаний CH_3 фрагмента [91].

Пятно ионов с небольшой кинетической энергией на карте скоростей (центр карты скоростей на рисунке 35а и 35в), полученной из молекул CH_3I соответствует диссоциации CH_3I^+ иона, наблюдавшейся ранее в работе [94]:



Для ионизации молекулы CH_3I достаточно двух квантов используемого излучения ($\text{IP}(\text{CH}_3\text{I})=9,54$ эВ):



Энергия связи $\text{C}-\text{I}^+$ в ионе CH_3I^+ равна энергии связи в молекуле иодметана (2,42 эВ) плюс разнице энергий ионизации атома иода (10,45 эВ) и молекулы CH_3I (9,54 эВ) [94]. Таким образом, максимальная кинетическая энергия фотофрагментов, образующихся в процессе (41), равна энергии кванта (5,54 эВ) минус энергия связи в CH_3I^+ (3,33 эВ). Суммарная максимальная кинетическая

энергия составляет 2,21 эВ, из них I^+ уносит 0,23 эВ. Однако, в ряде работ отмечена гораздо более низкая кинетическая энергия I^+ , образующегося при фотодиссоциации CH_3I^+ , вплоть до $0,05 \pm 0,03$ эВ [95-97], что согласуется с результатами полученными в данной работе.

Карты скоростей, представленные на рисунке 35, измерены при доле иодметана 0,125% и давлении 5 бар. Ранее в работе Видьмы с коллегами [98] показано, что в таких условиях не происходит образования кластеров молекул иодметана между собой. Кроме того, были измерены карты скоростей, аналогичные представленным на рисунке 35, с меньшим давлением газовой смеси в клапане, вплоть до 1 бар. Все измеренные карты скоростей не имеют качественных отличий – отличаются только полным уровнем сигнала, который пропорционален давлению. Это позволяет нам сделать вывод о том, что мы имеем дело с комплексами состава CH_3I-O_2 .

На рисунке 37 представлена разница между распределениями по энергии атомов иода, образовавшихся из комплексов и из индивидуальных молекул иодметана. В молекуле иодметана, и тем более в его комплексе с кислородом, присутствует возможность потратить энергию кванта возбуждения не только на разрыв связи и кинетическую энергию фотофрагментов, а еще и на колебательно-вращательное возбуждение фрагментов. Поэтому адекватным представляется сравнение энергий высокоэнергетических фронтов распределений как показателя максимально достижимой кинетической энергии. Разница энергий высокоэнергетических фронтов в распределениях по кинетической энергии атомов иода составляет 0,11-0,12 эВ. Эта величина соответствует разнице полной кинетической энергии 1-1,1 эВ.

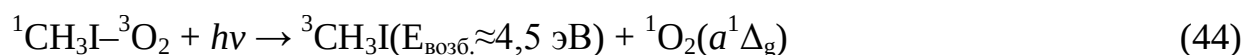
Избыточная энергия (разность энергии кванта и энергии разрываемой связи) в процессе (40) в основном переходит в кинетическую энергию фрагментов. Так, например, в работе [92] измерялось распределение по кинетическим энергиям атома иода, образующегося при фотодиссоциации CH_3I в спектральной области 240–305 нм – максимум в распределении соответствует примерно 95%

избыточной энергии. В работе Ху с коллегами [91], обсуждавшейся ранее, полная кинетическая энергия фотофрагментов соответствует 85-87% избыточной энергии. Приведенные примеры демонстрируют, что разница в полной кинетической энергии соответствует разнице энергии возбуждения молекулы CH_3I .

При возбуждении молекулы иодметана, вся энергия кванта переходит в энергию возбуждения $E_{\text{возб.}}$ молекулы иодметана:



Уменьшение уровня возбуждения молекулы иодметана в случае возбуждения комплекса с кислородом $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ на 1-1,1 эВ по сравнению с фотодиссоциацией свободных молекул CH_3I , примерно соответствует возбуждению синглетного кислорода (0,98 эВ) в процессе с одновременным переворотом спинов:



В данном случае синглетный кислород образуется колебательно холодным [8, 17]. Для молекулы иодметана возбуждение излучением с энергией кванта $\sim 4,5$ эВ ($\lambda \approx 275$ нм) происходит в 3Q_0 состояние, которое распадается с образованием атома иода преимущественно в возбужденном состоянии $\text{I}(^3P_{1/2})$ [92]. Однако, мы не наблюдали какого-либо увеличения выхода атомов иода $\text{I}(^3P_{1/2})$ в комплексах по сравнению со свободными молекулами. С другой стороны для вертикального возбуждения состояния 3Q_1 необходимо 4,5 эВ [99], что соответствует степени возбуждения молекулы иодметана в комплексе с кислородом. Таким образом, в комплексе с кислородом иодметан возбуждается в 3Q_1 состояние.

Атомы иода, образующиеся при фотодиссоциации комплексов иодметана с кислородом вылетают, преимущественно перпендикулярно поляризации возбуждающего излучения. Параметр анизотропии β равен -0,38. Отрицательная анизотропия объясняется возбуждением комплекса как целого в процессе (44). Согласно квантово-химическим расчетам, в двух наиболее устойчивых формах комплекса молекулы кислорода и иодметана лежат в одной плоскости под углом от параллельного расположения в 35° и 27° , атом иода молекулы иодметана

располагается напротив связи O=O [61]. Возбуждение, параллельное оси соединяющей молекулы в комплексе, будет приводить к вылету атомов иода преимущественно перпендикулярно данной оси. Аналогичный эффект изменения анизотропии вылета на более отрицательную при возбуждении комплекса по сравнению с отдельной молекулой наблюдался ранее и для атомов кислорода, вылетающих из комплексов X-O₂ (X=Xe, CH₃I, C₆H₁₂, C₃H₆, C₅H₈) [9, 61].

Результаты данного эксперимента демонстрируют изменение уровня возбуждения молекулы иодметана в комплексе с кислородом CH₃I-O₂ по сравнению с возбуждением тем же квантом свободной молекулы CH₃I, что соответствует возбуждению комплекса в процессе двойной спин-флип.

3.4. Прямое детектирование синглетного кислорода и его распределение по состояниям.

В разделе 3.1.3, а также в литературе [9] было показано, что синглетный кислород диссоциирует на два атома с кинетической энергией около 0,7 эВ. При этом ширина распределения атомов по кинетической энергии заметно выше чем в случае диссоциации холодной молекулы, что указывает на распределение по состояниям исходной молекулы синглетного кислорода. Данная часть работы будет посвящена прямому детектированию и исследованию распределения по состояниям синглетного кислорода, образующегося при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с изопреном C₅H₈-O₂. Молекула изопрена была выбрана в качестве партнера по комплексу, поскольку для комплекса C₅H₈-O₂ сигнал синглетного кислорода дает наибольший вклад относительно других каналов на карте скоростей атомов кислорода [9].

3.4.1. Спектр РУМФИ

Для прямого селективного по состояниям детектирования синглетного кислорода использовалась опробованная ранее на атомах иода (смотри подраздел 3.3.1) двухцветная однолазерная резонансно усиленная многофотонная ионизация

РУМФИ $((1+1')+1)$. В качестве отправной точки был использован спектр РУМФИ $(2+1)$ синглетного кислорода в области 305-360 нм из работы [63], которая соответствует 458-540 нм + 229-270 нм для РУМФИ $((1+1')+1)$.

Полученный в данной работе РУМФИ спектр представлен на рисунке 38а. Снималась спектральная зависимость как атомарного O^+ , так и молекулярного O_2^+ ионов. В исследованном спектральном диапазоне, 227-235 нм для УФ-излучения, выход синглетного кислорода из комплекса $C_5H_8-O_2$ монотонно меняется на 10-20 % величины [9]. Поэтому, следует ожидать незначительного влияния спектральной зависимости выхода синглетного кислорода из комплексов на сигнал РУМФИ.

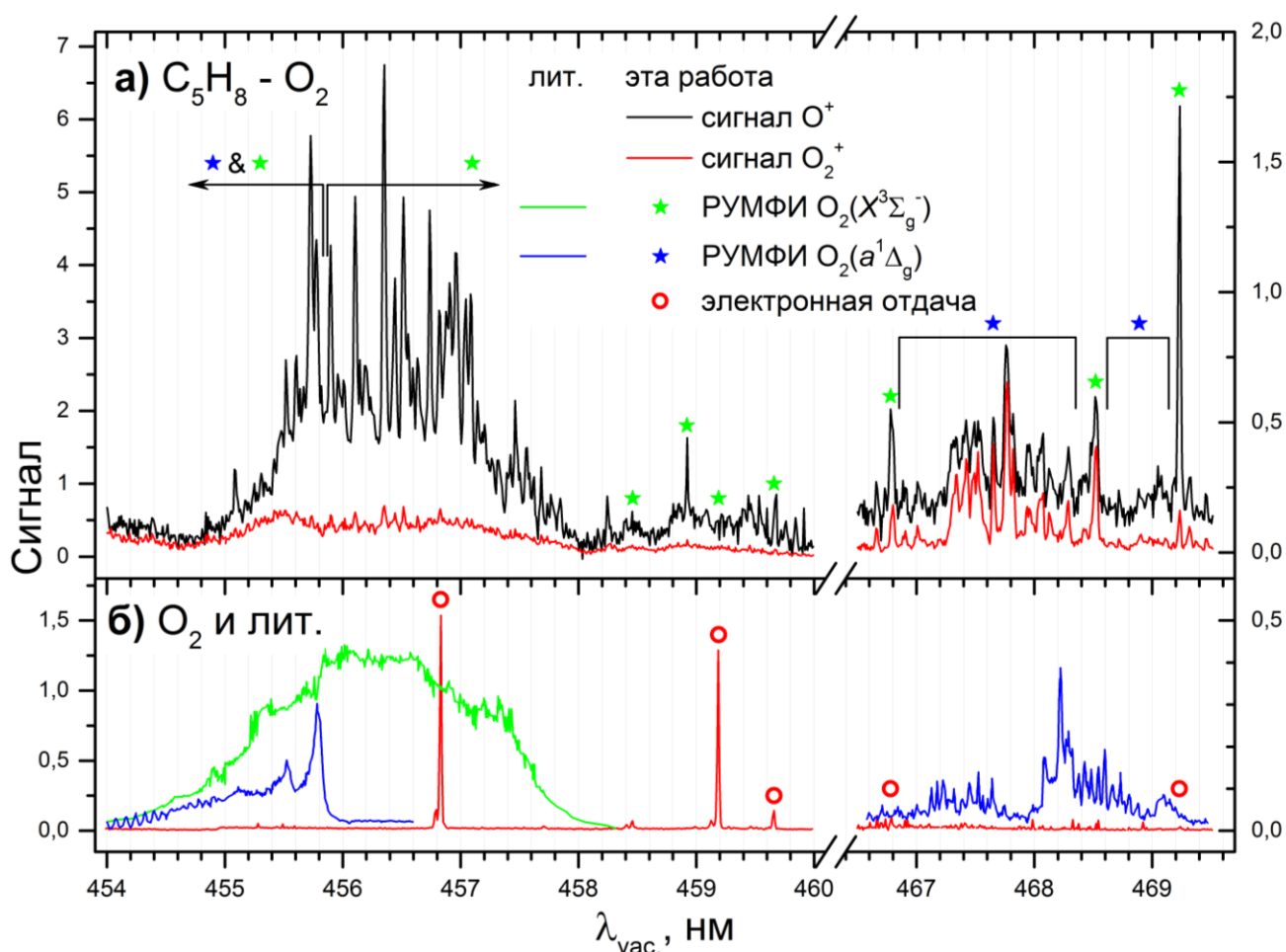


Рисунок 38. а) РУМФИ спектр синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$, образующегося в процессе возбуждения комплексов $C_5H_8-O_2$. б) РУМФИ спектр молекулы кислорода в основном состоянии $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, а также пересчитанные для схемы РУМФИ $((1+1')+1)$ литературные данные для основного [62] и синглетного [63] состояний.

Измеренные спектральные профили выхода ионов O^+ и O_2^+ имеют схожую форму, при этом сигнал O^+ имеет большую амплитуду. Паркер и Эппинк (Parker and Eppink) [100] провели анализ природы образования O^+ при РУМФИ (2+1) молекулы кислорода в области 225 нм. Примерно половина O^+ образуется в результате одноквантовой диссоциации колебательно возбужденного O_2^+ , образовавшегося в результате ионизации молекулы кислорода [100]. Оставшаяся часть ионов O^+ образуется в результате ионизации высоковозбужденного атома кислорода, образующегося при трехквантовой диссоциации молекулы кислорода [100]. Оба процесса образования ионов O^+ на последней стадии имеют нерезонансный характер (возбуждение молекулярного иона в континуум с последующей диссоциацией или ионизация атома в континуум). По этой причине спектральный профиль сигнала O^+ не имеет отличий от профиля ионизации молекулы кислорода и его можно использовать в качестве источника информации о спектральном профиле РУМФИ молекулы кислорода.

Для сравнения полученных спектральных зависимостей с литературными данными, на рисунке 38б (синие линии) приведен спектр РУМФИ (2+1) синглетного кислорода из работы [63], включающий возбуждение в промежуточное состояние $d^1\Pi_g(v=3,4) \leftarrow a^1\Delta_g(v=0)$, пересчитанный для РУМФИ $((1+1')+1)$. Экспериментальный спектр включает РУМФИ $((1+1')+1)$ линии синглетного кислорода. Так, например, группа линий в диапазоне 467,31-467,96 нм соответствует Р и R ветвям перехода $d^1\Pi_g(v=3) \leftarrow a^1\Delta_g(v=0)$ с вращательных уровней $J=12-18$, согласно интерпретации из работы [63]. Не все линии в экспериментальном спектре могут быть отнесены с конкретным переходам, поскольку большинство из них перекрываются с несколькими линиями в спектре из работы [63], который имеет лучшее разрешение.

РУМФИ спектр в области перехода $d^1\Pi_g(v=4) \leftarrow a^1\Delta_g(v=0)$ заметно уширен в длинноволновую область относительно работы [63]. Это уширение объясняется наложением на спектр РУМФИ синглетного кислорода спектра РУМФИ $((1+1')+1)$ вращательно возбужденного основного состояния молекулы кислорода (пересчитано из спектра РУМФИ (2+1) из работы [62], зеленая линия на рисунке

38б), образующегося в результате фотодиссоциации комплексов $C_5H_8-O_2$. Несмотря на заметное перекрытие РУМФИ основного состояния молекулы кислорода и РУМФИ синглетного состояния в области перехода $d^1\Pi_g(v=4) \leftarrow a^1\Delta_g(v=0)$, в экспериментальном спектре отчетливо различимы пики РУМФИ синглетного кислорода в этой полосе.

Совпадение наблюдаемой спектральной зависимости сигналов и литературных спектров подтверждает процесс РУМФИ $((1+1')+1)$ синглетного кислорода с возбуждением промежуточного состояния $d^1\Pi_g(v=3,4)$, изображенный на рисунке 39.

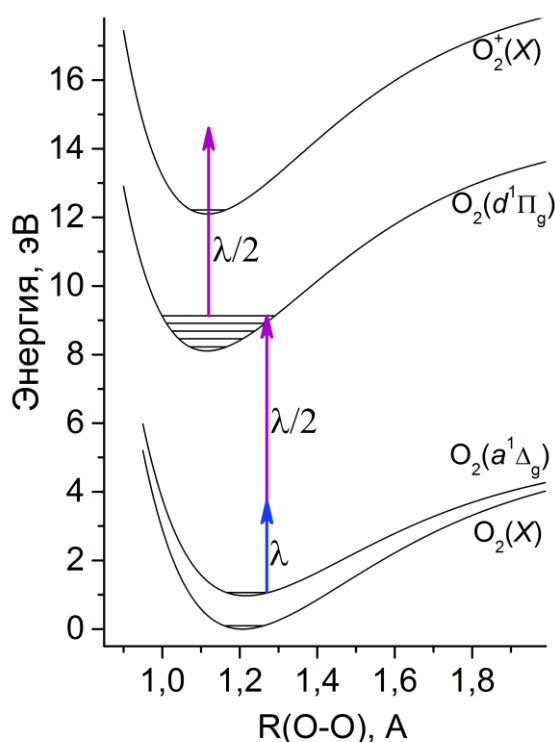


Рисунок 39. Схема РУМФИ $((1+1')+1)$ синглетного кислорода. λ соответствует длине волны лазера на красителе.

На рисунке 38б также представлен спектральная зависимость выхода иона O_2^+ , полученная при фотовозбуждении изолированных молекул кислорода. В этом случае, синглетный кислород не образуется и для ионизации доступны только вращательно холодные молекулы кислорода в основном состоянии $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Все узкие линии в наблюдаемом спектре относятся к РУМФИ $(2+1)$ основного состояния молекулы кислорода под действием только ультрафиолетового излучения. Аналогичный спектр РУМФИ $(2+1)$ в этой спектральной области

наблюдался в работах [101, 102]. Промежуточными состояниями, возбуждаемыми двумя УФ квантами, согласно работе [101], являются $4s-3d$ Ридберговские состояния молекулы кислорода.

3.4.2. Карты скоростей синглетного кислорода

Для наиболее интенсивных линий в спектре на рисунке 38а были измерены карты скоростей ионов O_2^+ , образующихся при фотовозбуждении комплекса $C_5H_8-O_2$. Типичные карты скоростей и соответствующие им распределения по энергии представлены на рисунке 40.

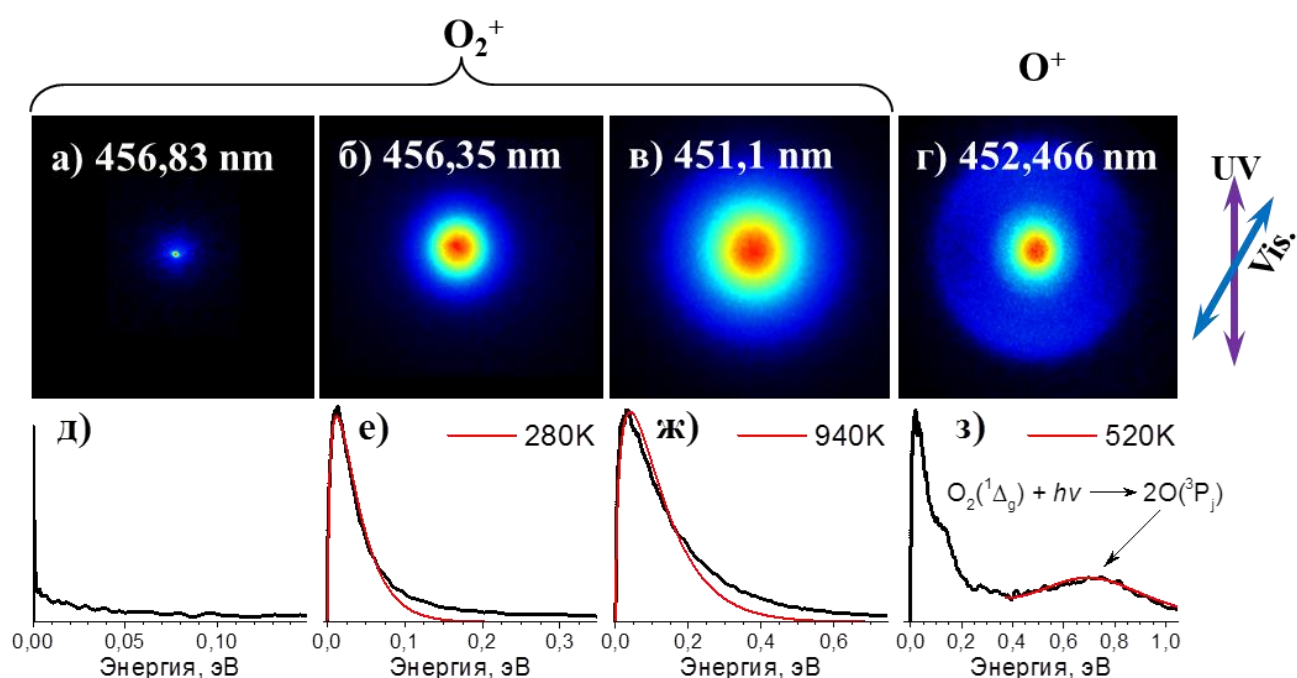


Рисунок 40. а)-в) и д)-ж): карты скоростей O_2^+ , образующиеся при фотовозбуждении комплекса $C_5H_8-O_2$ и соответствующие им распределения по энергиям. г) и з): карта скоростей O^+ на длине волны РУМФИ (2+1) атома кислорода $O(^3P_0)$ и соответствующее распределение по энергии.

Все измеренные карты скоростей выглядят как пятно без особенностей. Размеры пятна распределения меняются в зависимости от длины волны возбуждения. Для количественной оценки измеренные распределения были описаны распределением Максвелла и характеризуются одной величиной – температурой.

Некоторые карты скоростей, как например 40а, выглядят как точка. Природа столь узкого распределения заключается в ионизации холодных молекул кислорода в основном состоянии, находящихся в молекулярном пучке. Длины волн, при возбуждении на которых образуется узкое распределение, как на 40а, отмечены на рисунке 38 одиночными зелеными звездочками. Стоит отметить, что узкий центр в распределении 40д имеет сравнительно небольшую интегральную интенсивность, большая часть интегральной интенсивности соответствует поступательно «горячим» молекулам кислорода.

На большей части линий РУМФИ как основного состояния молекулы кислорода, так и синглетного кислорода, распределение ионов по энергии имеют гораздо большую ширину чем 40а, как, например, на рисунке 40б и 40в. Полученные ширины распределений представлены в виде графика на рисунке 41. Все измеренные карты скоростей ионов O_2^+ изотропны, т.е. не имеют преимущественного направления вылета ионов.

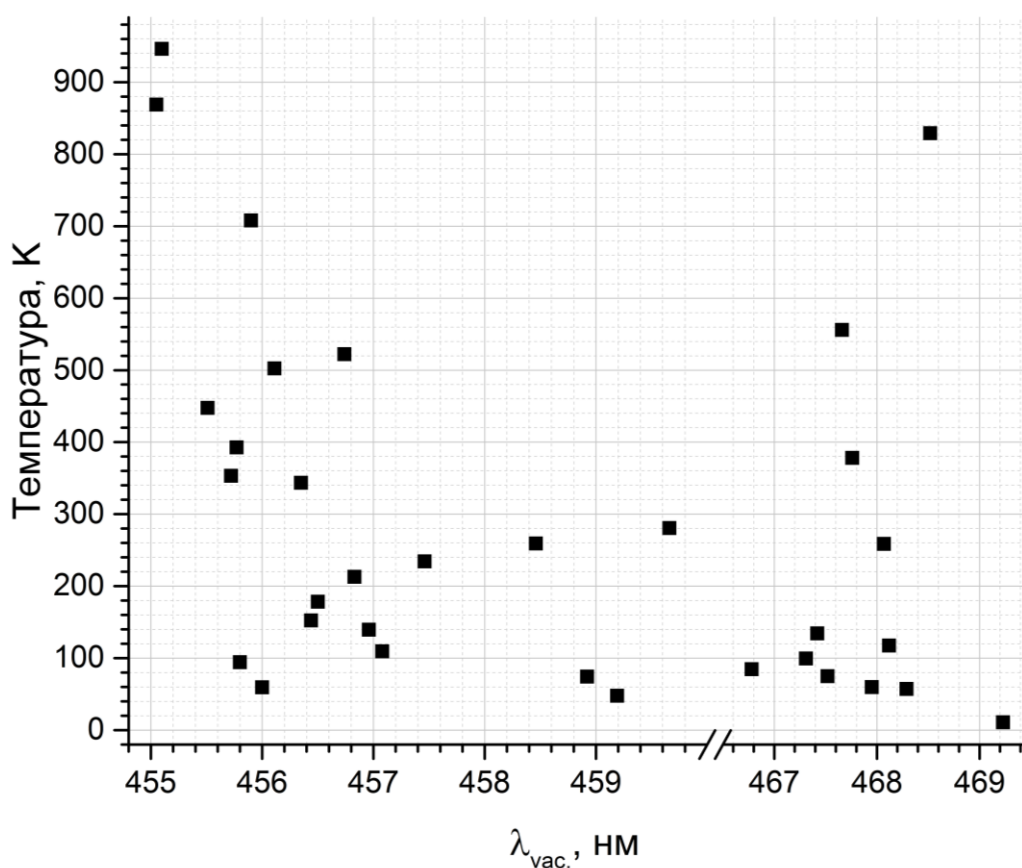
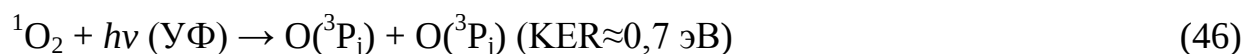
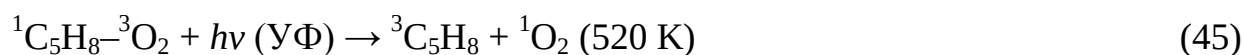


Рисунок 41. Ширины распределений по энергии ионов O_2^+ .

Ширины распределений по энергии не дают возможности отнести линии РУМФИ к ионизации синглетного кислорода или основного состояния. Как узкие, так и широкие распределения по энергии O_2^+ есть в частях спектра где, согласно литературным данным, присутствуют только линии РУМФИ синглетного кислорода (466,9–468,3 нм и 468,6–469,1 нм), так и в областях где есть ионизация только основного состояния молекулы кислорода (456–460 нм). Это обстоятельство не позволяет производить отнесение линий на основании только лишь ширины распределения по энергии O_2^+ на этих линиях.

На рисунке 40г приведена карта скоростей атомов кислорода $O(^3P_0)$, образующихся при диссоциации комплекса $C_5H_8-O_2$, аналогичная карта скоростей наблюдалась в работе [9], соответствующее распределение атомов по энергии приведено на рисунке 40з. Энергетический пик, соответствующий диссоциации синглетного кислорода хорошо описывается распределением, соответствующим диссоциации молекулы синглетного кислорода (образуются два атома кислорода $O(^3P_j)$ с кинетической энергией $\sim 0,7$ эВ каждый, расчет в подразделе 3.1.3), которая имела поступательную температуру 520 К:



Ширина распределения по энергии в 520 К соответствует всем вращательным состояниям синглетного кислорода, образующегося в процессе фотодиссоциации комплексов $C_5H_8-O_2$. В то же время, при РУМФИ синглетного кислорода мы детектируем ширину распределения, соответствующую определенному вращательному числу J – каждой линии в спектре соответствует определенное J . Суммарная для всех образующихся состояний синглетного кислорода ширина равна ширине, извлеченной из распределения по энергии атомов кислорода.

Значительная разница в поступательной температуре молекулы синглетного кислорода для различных J может быть объяснена различными начальными геометриями комплекса $C_5H_8-O_2$. Стоит отметить, что в молекулярном пучке хоть

и достижимы очень низкие температуры, тем не менее Ван-дер-Ваальсовы комплексы могут иметь не только самую выгодную по энергии геометрию. Поскольку охлаждение происходит быстро, могут образовываться метастабильные конфигурации комплексов в локальных минимумах по энергии. Детальный квантово-химический расчет геометрии был произведен для комплекса кислорода с наиболее простым углеводородом с двойной связью – этиленом в работе [103]. Комплекс кислорода с этиленом имеет два минимума потенциальной энергии. В наиболее стабильной конфигурации комплекса молекулы лежат в одной плоскости и связи $C=C$ в этилене и $O=O$ в кислороде расположены параллельно друг другу. В менее устойчивой форме молекула кислорода расположена перпендикулярно плоскости молекулы этилена. Молекула изопрена имеет две неэквивалентные двойные $C=C$ связи и три одинарных связи $C-C$. По этой причине следует ожидать большого количества локальных минимумов потенциальной энергии в комплексе изопрена с кислородом $C_5H_8-O_2$. Каждый локальный минимум потенциальной энергии соответствует различной взаимной ориентации молекул изопрена и кислорода и различному расстоянию между ними. В возбужденном состоянии равновесное расстояние Ван-дер-Ваальсового потенциала сдвинуто в сторону больших расстояний по сравнению с невозбужденным комплексом, что приводит к разлету образующих комплекс молекул [61]. Вертикальное возбуждение молекул в комплексах приводит к попаданию на отталкивательную «ветвь» многомерного межмолекулярного потенциала. Поскольку энергия отталкивания возбужденных молекул различается для различных исходных геометрий комплексов, возбуждение комплексов приводит к различным распределениям по поступательной и вращательной энергии. Измеряя распределение по кинетической энергии для некоторого J молекулы синглетного кислорода, мы фактически измеряем распределение по энергии, которое образуется из многих геометрий комплекса.

Поступательно и вращательно горячие молекулы кислорода в основном состоянии образуются в процессе возбуждения изопрена в комплексе УФ квантом:



Молекула изопрена имеет сильное поглощение в УФ области [104]. При возбуждении молекулы изопрена, состоящей в комплексе с кислородом, комплекс диссоциирует с образованием горячей молекулы кислорода в основном состоянии. «Разогрев» молекулы кислорода может происходить не только благодаря отталкиванию молекул в возбужденном состоянии, но и также за счет диссоциации находящейся рядом молекулы изопрена.

3.4.3. РУМФИ основного состояния молекулы кислорода

На рисунке 42 представлена центральная часть карт скоростей ионов O_2^+ . Увеличенная центральная часть карты скоростей 40а, которая выглядит как точка, выглядит на 42б как пятно с дыркой в центре – как колечко. Линии РУМФИ, на которых наблюдалось образование колечек, отмечены на рисунке 38б красным кружочком. Карты скоростей 42б-г были измерены на различных длинах волн и имеют распределения в виде колечек различного диаметра. Распределение в виде колечек образуется в результате отдачи электрона. При РУМФИ молекулы кислорода на стадии отщепления электрона от высоковозбужденной молекулы кислорода образуется молекулярный ион кислорода O_2^+ и электрон, который уносит большую часть избыточной энергии. Из закона сохранения импульса следует, что молекулярный ион O_2^+ уносит $\sim 1/60000$ часть избыточной энергии. Мы можем наблюдать энергию отдачи электрона на уровне 0,1 мэВ для ионизации свободной молекулы кислорода, поскольку холодные молекулы кислорода имеют поступательную температуру порядка единиц Кельвин, например, температуре 3 К соответствует $kT \sim 0,25$ мэВ. Разница в размере колечек (указана на рисунке 42) соответствует различной энергии электронов, фотоотщепленных от молекулы кислорода.

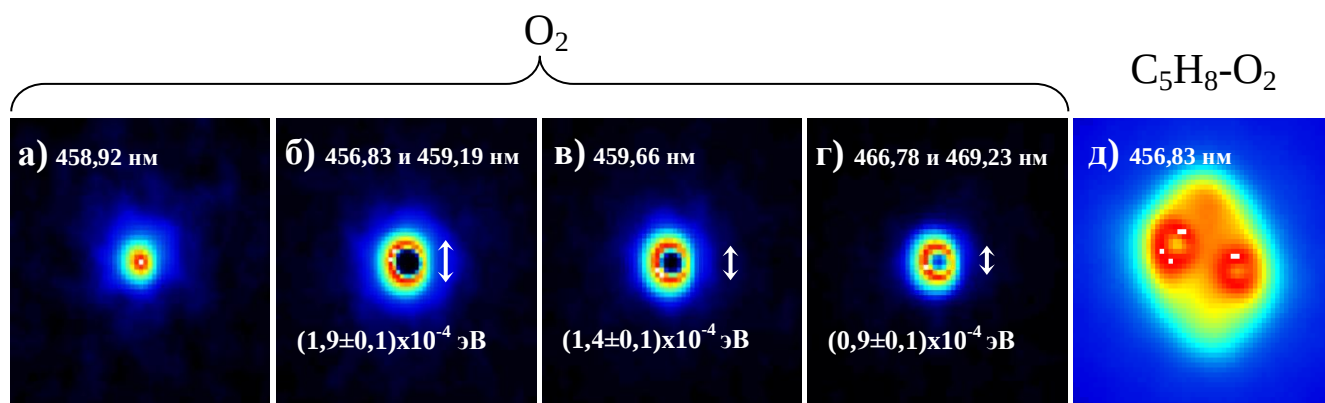


Рисунок 42. Карты скоростей (увеличенная центральная часть) ионов O_2^+ : а)-г): измерены при ионизации свободных молекул кислорода. Энергия распределения указана на картах скоростей – вычислялась по размеру распределения без применения инверсии Абеля; д) при фотовозбуждении комплексов $C_5H_8-O_2$. Небольшая несимметрия карты скоростей является следствием неидеальных ускоряющих электродов.

Все линии, для которых наблюдалось образование колечек наблюдались в работе Парка (Park) с соавторами [101] и были интерпретированы как РУМФИ (2+1) молекулы кислорода под действием УФ излучения. Стоит отметить, что промежуточные состояния молекулы кислорода, возбуждаемые при РУМФИ, расположены на незначительном расстоянии по энергии друг относительно друга и разница в энергии этих состояниях не может обеспечить столь значительного (в два раза) изменения энергии отдачи электрона. Такую значительную разницу в энергии электронной отдачи могут обеспечить различные пути ионизации промежуточного состояния молекулы кислорода. В работе Парка [101] измерялась энергия электронов, образующихся при РУМФИ кислорода. Авторы наблюдали энергию электронов ~ 4 эВ, что соответствует РУМФИ (2+1) (48). Эта энергия согласуется только с энергией отдачи электрона для карты скоростей 42г. Ионизация молекулы кислорода без образования колечка электронной отдачи (рисунок 42а) включает возбуждение молекулы кислорода двумя квантами УФ излучения, но фотоотщепление электрона происходит под действием видимого излучения, РУМФИ (2+1') (49). В работе Парка [101] видимое излучения лазера на красителе также не отделялось от второй гармоники и могло участвовать в процессе ионизации молекулы кислорода. Самое большое колечко (рисунок 42б) образуется в результате РУМФИ (2+2) молекулы кислорода (50). Колечко на

рисунке 42в образуется в результате РУМФИ ($2+(1+1')$) (51). К сожалению, в работе Парка с коллегами [101] не приводятся сведений о максимально измеримой в их условиях кинетической энергии электрона. Возможно, что измеренная авторами энергия электронов в 4 эВ – близка к порогу измерения. Кроме того, нельзя исключать, что для каждой из линий РУМФИ реализуется не только лишь один способ ионизации возбужденного состояния. Эти данные указывают на наличие неизвестных ранее четырехквантовых процессов в РУМФИ основного состояния молекулы кислорода.



Карта скоростей на рисунке 42д демонстрирует распределение по энергии ионов кислорода, полученных при фотовозбуждении комплексов $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$. На этой карте скоростей видны два колечка электронной отдачи, аналогичные 42б. Разделение на два колечка обеспечивается диссоциацией комплекса $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$ с образованием молекулы кислорода с кинетической энергией порядка 1 мэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведено исследование механизма образования синглетного кислорода при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов $X-O_2$.

Ван-дер-Ваальсовы комплексы кислорода $X-O_2$ (X = этилен C_2H_4 , дейтерированный циклогексан C_6D_{12} , иодметан CH_3I , изопрен C_5H_8) генерировались в молекулярном пучке. Возбуждение комплексов проводилось лазерным излучением в области 223-243 нм. Фрагменты детектировались с помощью резонансно-усиленной многофотонной ионизации. Энергия фотофрагментов, образующихся в результате фотодиссоциации комплексов, измерялась с использованием метода измерения карт скоростей фотофрагментов.

Показано образование синглетного кислорода при фотовозбуждении комплекса этилена с кислородом $C_2H_4-O_2$ на 225 нм. В сочетании с имеющимися данными квантово-химического расчета для энергии состояния с переносом заряда этого комплекса этот результат позволяет сделать однозначный выбор между имеющимися в литературе гипотезами о механизме фотогенерации синглетного кислорода из слабосвязанных комплексов. Полученные данные свидетельствуют в пользу механизма образования синглетного кислорода, включающего одновременное изменение спинов в обеих молекулах-партнерах по комплексу $^1X-^3O_2 + h\nu \rightarrow ^3X-^1O_2$ (двойной спин-флип процесс).

Проведены эксперименты по регистрации энергии фотофрагментов (атомы иода I и водорода H) триплетной молекулы X , образующейся в результате возбуждения комплексов $X-O_2$ ($X=C_2H_4$, C_6D_{12} , CH_3I). Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

- В случае, когда энергия кванта излучения, используемого для возбуждения комплекса, достаточна для одновременного вертикального возбуждения молекулы-партнера в триплетное состояние и молекулы кислорода в синглетное состояние, происходит образование синглетного

кислорода и триплетной молекулы-партнера в процессе

$$^1X-^3O_2 + h\nu \rightarrow ^3X-^1O_2$$

- В случае, когда доступно для возбуждения триплетное состояние молекулы-партнера X, происходит увеличение выхода триплетной молекулы 3X при фотовозбуждении комплекса X–O₂, по сравнению с изолированной молекулой X.
- В случае, когда энергия кванта ниже энергии вертикального возбуждения триплетного состояния молекулы X, не происходит ни образования синглетного кислорода, ни триплетной молекулы X.

В данной работе впервые применена двухцветная однолазерная резонансно-усиленная многофотонная ионизация (РУМФИ) ((1+1')+1) синглетного кислорода. Применение РУМФИ ((1+1')+1) для ионизации синглетного кислорода позволило в однолазерном эксперименте генерировать синглетный кислород и проводить его селективное по вращательным состояниям детектирование. Также впервые эта схема РУМФИ использована и для детектирования атомов иода.

Измеренное распределение по скоростям образующегося в результате фотодиссоциации комплекса C₅H₈–O₂ синглетного кислорода объясняет наблюдавшуюся ранее ширину распределения по скоростям атомов кислорода, образующихся при его диссоциации.

Результаты, представленные в данной работе, позволяют сделать вывод о том, что генерация синглетного кислорода при фотовозбуждении в полосе супрамолекулярного поглощения Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода X–O₂ происходит в результате однофотонного перехода в комплексе с одновременным изменением электронного спина молекул-партнеров (двойной спин-флип). Данные выводы можно распространить и на столкновительные комплексы кислорода в газовой фазе, и контактные комплексы в конденсированной среде.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов изучен процесс фотогенерации синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ из Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода $X-O_2$ ($X=C_2H_4$, CH_3I , C_5H_8).
2. Зарегистрировано образование синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ при УФ-фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом $C_2H_4-O_2$ и измерен уровень его колебательного возбуждения. Сделан вывод о фотогенерации синглетного кислорода в результате однофотонного возбуждения комплекса с одновременным изменением электронного спина молекул-партнеров (двойной спин-флип переход).
3. Зарегистрирован канал образования атомов водорода H при УФ-фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислорода с этиленом $C_2H_4-O_2$, обусловленный супрамолекулярным поглощением комплекса. Измеренный уровень кинетической энергии атомов H соответствует фотовозбуждению этилена в комплексе в триплетное состояние, индуцированному взаимодействием с кислородом.
4. Для регистрации атомов иода и молекул синглетного кислорода реализована новая схема резонансно усиленной многофотонной ионизации атомов и молекул РУМФИ $((1+1')+1)$. Используемая схема РУМФИ потенциально применима и для регистрации других атомов и молекул.
5. Измерена карта скоростей атомов иода $I(^2P_{3/2})$, образующихся при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов иодметана с кислородом CH_3I-O_2 . Показано, что кинетическая энергия атомов $I(^2P_{3/2})$ соответствует однофотонному возбуждению комплексов с одновременным изменением электронного спина молекул партнеров (двойной спин-флип переход).
6. Методом РУМФИ $((1+1')+1)$ зарегистрировано образование синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсовых

комплексов изопрена с кислородом $C_5H_8-O_2$. Измерено распределение по скоростям образующихся молекул синглетного кислорода в разных вращательных состояниях. Объяснена ширина распределения по скоростям атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекул синглетного кислорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность Бакланову Алексею Васильевичу за научное руководство и поддержку. Автор крайне признателен Кочубею Сергею Александровичу за обучение искусству эксперимента. Автор выражает благодарность Богданчикову Георгию Александровичу, без его участия было бы невозможно получить многие результаты данной работы. Автор выражает благодарность всему коллективу группы молекулярной фотодинамики за совместную плодотворную работу и дружественную атмосферу. Автор благодарен своей семье и друзьям.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Å – ангстрем, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10}$ метра

а.е.м. – атомная единица массы, $1 \text{ а.е.м.} = 1,26 \times 10^{-27}$ кг

англ. – перевод с английского

эВ – электронвольт, $1 \text{ эВ} = 96,5$ кДжоуль/моль

ИК – инфракрасный

кКал – килокалория, $1 \text{ кКал} = 4,18$ кДжоуль

МКП – микроканальная пластина

нм – нанометр

РУМФИ – резонансно усиленная многофотонная ионизация

УФ – ультрафиолетовый

ВВО – бета борат бария

C_p – теплоемкость газа при постоянном давлении

D_0 – энергия разрыва связи

$E_{\text{возб.}}$ – энергия внутреннего возбуждения частицы

$h\nu$ – квант света

ΔH_{298} – стандартная энтальпия образования

IP – потенциал ионизации

К - кельвин

KER – кинетическая энергия частицы

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Джоуль/(моль*Кельвин)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker D. H. Laser photochemistry of molecular oxygen // *Accounts of Chemical Research*. – 2000. – Т. 33, № 8. – С. 563-571.
2. Slanger T. G., Copeland R. A. Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // *Chemical Reviews*. – 2003. – Т. 103, № 12. – С. 4731-4765.
3. Koda S., Sugimoto K. Pressure effect on the absorption and photodissociation of O₂ near the dissociation threshold // *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 215-226.
4. Fally S., Vandaele A. C., Carleer M., Hermans C., Jenouvrier A., Merienne M. F., Coquart B., Colin R. Fourier transform spectroscopy of the O₂ Herzberg bands. III. Absorption cross sections of the collision-induced bands and of the Herzberg continuum // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2000. – Т. 204, № 1. – С. 10-20.
5. Scurlock R. D., Ogilby P. R. Spectroscopic evidence for the formation of singlet molecular oxygen (¹Δ_gO₂) upon irradiation of a solvent-oxygen (³Σ_g⁻O₂) cooperative absorption band // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – Т. 110, № 2. – С. 640-641.
6. Scurlock R. D., Ogilby P. R. Singlet molecular oxygen (¹Δ_gO₂) formation upon irradiation of an oxygen (³Σ_g⁻O₂)-organic molecule charge-transfer absorption band // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Т. 93, № 14. – С. 5493-5500.
7. Kristiansen M., Scurlock R. D., Iu K. K., Ogilby P. R. Charge-transfer state and singlet oxygen (¹Δ_gO₂) production in photoexcited organic molecule-molecular oxygen complexes // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Т. 95, № 13. – С. 5190-5197.
8. Baklanov A. V., Bogdanchikov G. A., Vidma K. V., Chestakov D. A., Parker D. H. Cluster-enhanced X-O₂ photochemistry (X=CH₃I, C₃H₆, C₆H₁₂, and Xe) // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – Т. 126, № 12.
9. Vidma K. V., Frederix P. W. J. M., Parker D. H., Baklanov A. V. Photodissociation of van der Waals clusters of isoprene with oxygen, C₅H₈-O₂, in the wavelength range 213-277 nm // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – Т. 137, № 5.

10. Schweitzer C., Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen // *Chemical Reviews*. – 2003. – T. 103, № 5. – C. 1685-1757.
11. Niedre M. J., Yu C. S., Patterson M. S., Wilson B. C. Singlet oxygen luminescence as an in vivo photodynamic therapy dose metric: validation in normal mouse skin with topical amino-levulinic acid // *British Journal of Cancer*. – 2005. – T. 92, № 2. – C. 298-304.
12. Weston M. A., Patterson M. S. Monitoring oxygen concentration during photodynamic therapy using prompt photosensitizer fluorescence // *Physics in Medicine and Biology*. – 2013. – T. 58, № 20. – C. 7039-7059.
13. Jockusch S., Turro N., Thompson E., Gouterman M., Callis J., Khalil G. Singlet molecular oxygen by direct excitation // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2008. – T. 7, № 2. – C. 235-239.
14. Rosenthal I. Chemical and Physics Sources of Singlet Oxygen // *Singlet O₂ Volume I Physical-Chemical Aspects* / Frimer A. A. – Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1985. – C. 13-38.
15. Bogomolov A. S., Dozmorov N. V., Kochubei S. A., Baklanov A. V. REMPI detection of singlet oxygen ¹O₂ arising from UV-photodissociation of van der Waals complex isoprene-oxygen C₅H₈-O₂ // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – T. 692. – C. 271-276.
16. Bogomolov A. S., Kochubei S. A., Baklanov A. V. Oxygen-assisted excitation of methyl iodide as a test of double spin-flip transition in van der Waals complex CH₃I-O₂ // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – T. 661. – C. 53-57.
17. Baklanov A. V., Bogomolov A. S., Pyryaeva A. P., Bogdanchikov G. A., Kochubei S. A., Farooq Z., Parker D. H. Singlet oxygen photogeneration from X-O₂ van der Waals complexes: double spin-flip vs. charge-transfer mechanism // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17, № 43. – C. 28565-28573.
18. Baklanov A. V., Bogomolov A. S., Chikishev L. M., Bogdanchikov G. A., Kochubei S. A. Oxygen-assisted enhancement of H atom UV-photogeneration from hydrocarbons in van der Waals complexes RH-O₂ // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – T. 558. – C. 25-30.

19. Shardanand. Absorption Cross Sections of O₂ and O₄ between 2000 and 2800 Å // Phys. Rev. – 1969. – T. 186, № 1. – С. 5-9.
20. Фотохимия малых молекул. / Окабе Х. – Москва: Мир, 1981.
21. Tables of spectra of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen atoms and ions. / Moore C. E.: CRC press, 1993.
22. Cosby P. C., Huestis D. L. On the dissociation energy of O₂ and the energy of the O₂⁺ b⁴Σ_g⁻ state // Journal of Chemical Physics. – 1992. – T. 97, № 9. – С. 6108-6112.
23. Finkelburg W. Über die Deutung der O₄-Spektren und die Existenz mehratomiger Polarisationsmoleküle // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1934. – T. 90, № 1. – С. 1-10.
24. Wulf O. R. A Progression Relation in the Molecular Spectrum of Oxygen Occurring in the Liquid and in the Gas at High Pressure // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1928. – T. 14, № 8. – С. 609-613.
25. Shardanand, Rao A. D. P. Collision-induced absorption of O₂ in Herzberg continuum // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 1977. – T. 17, № 3. – С. 433-439.
26. Shardanand. Nitrogen-induced absorption of oxygen in Herzberg continuum // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 1977. – T. 18, № 5. – С. 525-530.
27. Shardanand. Temperature effect on nitrogen-induced absorption of oxygen in the Herzberg continuum // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 1978. – T. 20, № 3. – С. 265-270.
28. Coquart B., Ramsay D. A. High-resolution studies of the near-ultraviolet bands of oxygen: III. The A' ³Δ_u - X³Σ_g⁻ system // Canadian Journal of Physics. – 1986. – T. 64, № 6. – С. 726-732.
29. Zelikina G. Y., Bertsev V. V., Kiseleva M. B. Absorption of compressed liquid-oxygen and its mixtures with Ar, Kr, Xe, N₂, and CF₄ in the 200-280 nm spectral region // Optika i Spektroskopiya. – 1994. – T. 77, № 4. – С. 579-583.

30. Zelikina G. Y., Bertsev V. V., Burtsev A. P., Kiseleva M. B. The spectrum of induced absorption of oxygen in mixtures with various gases in the region of Herzberg photodissociative continuum // *Optika i Spektroskopiya*. – 1996. – T. 81, № 5. – С. 751-756.
31. Zelikina G. Y., Kiseleva M. B., Burtsev A. P., Bertsev V. V. Spectrum of induced absorption of oxygen in mixtures with various gases in the range of 190-280 nm // *Optics and Spectroscopy*. – 1998. – T. 85, № 4. – С. 520-524.
32. Zelikina G. Y., Kiseleva M. B., Buturlimova M. V. On the temperature dependence of the intensity of the induced absorption of oxygen in a region of the Herzberg photodissociation continuum in binary mixtures of oxygen with argon and nitrogen // *Optics and Spectroscopy*. – 2006. – T. 101, № 2. – С. 191-198.
33. Goodman J., Brus L. E. Electronic spectroscopy and dynamics of low-lying $A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Delta_u$, and $C^1\Sigma_u^-$ states of O_2 in Van der Waals solids // *Journal of Chemical Physics*. – 1977. – T. 67, № 4. – С. 1482-1490.
34. Blake A. J., McCoy D. G. The pressure-dependence of the Herzberg photoabsorption continuum of oxygen // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. – 1987. – T. 38, № 2. – С. 113-120.
35. Tabisz G. C., Allin E. J., Welsh H. L. Interpretation of the visible and near-infrared absorption spectra of compressed oxygen as collision-induced electronic transitions // *Canadian Journal of Physics*. – 1969. – T. 47, № 24. – С. 2859-2871.
36. Horowitz A., Schneider W., Moortgat G. K. Effect of nitrogen on oxygen photolysis at 214 nm // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – T. 94, № 7. – С. 2904-2907.
37. Bernath P., Carleer M., Fally S., Jenouvrier A., Vandaele A. C., Hermans C., Merienne M. F., Colin R. The Wulf bands of oxygen // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – T. 297, № 3-4. – С. 293-299.
38. Rodgers M. A. J. Solvent-induced deactivation of singlet oxygen: additivity relationships in nonaromatic solvents // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – T. 105, № 20. – С. 6201-6205.

39. Pejaković D. a. A., Copeland R. A., Cosby P. C., Slanger T. G. Studies on the production of $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ from collisional removal of $O_2(A^3\Sigma_u^+, v'=6-10)$ // Journal of Geophysical Research-Space Physics. – 2007. – T. 112, № A10.

40. Trushina A. P., Goldort V. G., Kochubei S. A., Baklanov A. V. UV-photoexcitation of encounter complexes of oxygen O_2-O_2 as a source of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ in gas phase // Chemical Physics Letters. – 2010. – T. 485, № 1-3. – С. 11-15.

41. Trushina A. P., Goldort V. G., Kochubei S. A., Baklanov A. V. Quantum Yield and Mechanism of Singlet Oxygen Generation via UV Photoexcitation of O_2-O_2 and N_2-O_2 Encounter Complexes // Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – T. 116, № 25. – С. 6621-6629.

42. Evans D. F. Molecular Association of Oxygen and Aromatic Substances // Journal Of The Chemical Society. – 1953. – T. 0. – С. 345-347.

43. Tsubomura H., Mulliken R. S. Molecular Complexes and their Spectra. XII. Ultraviolet Absorption Spectra Caused by the Interaction of Oxygen with Organic Molecules // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – T. 82, № 23. – С. 5966–5974.

44. Heidt L. J., Ekstrom L. Influence of dissolved air on optical density measurements of water solutions // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – T. 79, № 5. – С. 1260-1261.

45. Heidt L. J., Johnson A. M. Optical Study of the Hydrates of Molecular Oxygen in Water // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – T. 79, № 21. – С. 5587-5593.

46. Дарманиян А. Р., Шархипов Д. Х. Квантовый выход и механизм генерации $O_2(^1\Delta_g)$ и фотофизика комплексов с переносом заряда $O_2 \dots$ толуол // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 6. – С. 1486-1489.

47. Dijkgraaf C., Hoijsink G. J. Environmental effects on singlet-triplet transitions in aromatic molecules // Tetrahedron. – 1963. – T. 19. – С. 179-187.

48. Knee J. L., Otis C. E., Johnson P. M. Photochemistry of benzene and oxygen in supersonic cluster beams // Journal of Physical Chemistry. – 1982. – T. 86, № 23. – С. 4467-4469.

49. DeBoer G., Young M. A. Photochemistry and dynamics of $C_6H_6-O_2$ clusters at 226 nm // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – T. 106, № 13. – C. 5468-5477.
50. Parsons B. F., Chandler D. W. On the dissociation of van der Waals clusters of X_2 -cyclohexane ($X = O, Cl$) following charge-transfer excitation in the ultraviolet // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – T. 107, № 49. – C. 10544-10553.
51. DeBoer G., Preszler Prince A., Young M. A. Charge-transfer mediated photochemistry in alkene- O_2 complexes // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – T. 115, № 7. – C. 3112-3120.
52. Guidoni A. G., Paladini A., Veneziani M., Naaman R., Di Palma T. M. Laser excited charge transfer processes in oxygen organic molecules mixtures: $O(^3P_j)$ formation // *Applied Surface Science*. – 2000. – T. 154. – C. 186-191.
53. Zare R. N. Photoejection dynamics // *Molecular Photochemistry*. – 1972. – T. 4, № 1. – C. 1-37.
54. Solomon J. Photodissociation as studied by Photolysis Mapping // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – T. 47, № 3. – C. 889-895.
55. Chandler D. W., Houston P. L. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization // *Journal of Chemical Physics*. – 1987. – T. 87, № 2. – C. 1445-1447.
56. Eppink A. T. J. B., Parker D. H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen // *Review of Scientific Instruments*. – 1997. – T. 68, № 9. – C. 3477-3484.
57. Heck A. J. R., Chandler D. W. Imaging techniques for the study of chemical-reaction dynamics // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 46. – C. 335-372.
58. *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2003. – 266 c.
59. Minaev B. F., Kukueva V. V., Agren H. Configuration Interaction Study of the $O_2-C_2H_4$ Exciplex: Collision-induced Probabilities of Spin-forbidden Radiative and

Non-radiative Transitions // Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions. – 1994. – T. 90, № 11. – C. 1479-1486.

60. Minaev B. F., Mikkelsen K. V., Agren H. Collision-induced electronic transitions in complexes between benzene and molecular oxygen // Chemical Physics. – 1997. – T. 220, № 1-2. – C. 79-94.

61. Vidma K. V., Bogdanchikov G. A., Baklanov A. V., Chestakov D. A., Parker D. H. Experimental measurement of the van der Waals binding energy of X-O₂ clusters (X=Xe, CH₃I, C₃H₆, C₆H₁₂) // Journal of Chemical Physics. – 2010. – T. 133, № 19.

62. Johnson R. D., Long G. R., Hudgens J. W. Two photon resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy of gas phase O₂ $a^1\Delta_g$ between 305-350 nm // Journal of Chemical Physics. – 1987. – T. 87, № 4. – C. 1977-1981.

63. Morrill J. S., Ginter M. L., Hwang E. S., Slanger T. G., Copeland R. A., Lewis B. R., Gibson S. T. Two-photon REMPI spectra from $a^1\Delta_g$ and $b^1\Sigma_g^+$ to $d^1\Pi_g$ in O₂ // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2003. – T. 219, № 2. – C. 200-216.

64. Современная лазерная спектроскопия. / Демтрёдер В. – Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2014. – 1072 с.

65. Makarov G. N., Petin A. N. Investigation of atomic and molecular clustering in a pulsed gas-dynamic jet with a pyroelectric detector // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2008. – T. 107, № 5. – C. 725-733.

66. Ishchenko V. N., Kochubei S. A., Makarov V. I., Khmelinskii I. V. On cooling of vibrationally excited benzene molecules in supersonic molecular beams // Chemical Physics Letters. – 1999. – T. 299, № 2. – C. 227-232.

67. Minnhagen L. The energy levels of neutral atomic iodine // Arkiv För Fysik. – 1962. – T. 21. – C. 415-478.

68. Bonin K. D., McIlrath T. J. Two-photon electric-dipole selection rules // Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics. – 1984. – T. 1, № 1. – C. 52-55.

69. Kramida A. E. A critical compilation of experimental data on spectral lines and energy levels of hydrogen, deuterium, and tritium // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2010. – T. 96, № 6. – C. 586-644.

70. Hamamatsu Photonics. MCP (microchannel plate) and MCP assembly. – 2016.
– URL: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0002E.pdf.
71. Ashfold M. N. R., Nahler N. H., Orr-Ewing A. J., Vieuxmaire O. P. J., Toomes R. L., Kitsopoulos T. N., Garcia I. A., Chestakov D. A., Wu S. M., Parker D. H. Imaging the dynamics of gas phase reactions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – T. 8, № 1. – C. 26-53.
72. Garcia G. A., Nahon L., Powis I. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion // *Review of Scientific Instruments*. – 2004. – T. 75, № 11. – C. 4989-4996.
73. Tellinghuisen J. Least-squares analysis of overlapped bound-free absorption spectra and predissociation data in diatomics: The $C(^1\Pi_u)$ state of I_2 // *Journal of Chemical Physics*. – 2011. – T. 135. – C. 054301.
74. Tamres M., Duerksen W. K., Goodenow J. M. Vapor-Phase Charge-Transfer Complexes. II. The $2I_2 \leftrightarrow I_4$ System // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – T. 72, № 3. – C. 966–970.
75. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. / Стелл Д. Р. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1949.
76. Buijsse B., van der Zande W. J., Eppink A., Parker D. H., Lewis B. R., Gibson S. T. Angular distributions for photodissociation of O_2 in the Herzberg continuum // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – T. 108, № 17. – C. 7229-7243.
77. Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules. / Huber K.-P., Herzberg G.: Springer Science & Business Media, 2013.
78. Schreiber M., Silva M. R. J., Sauer S. P. A., Thiel W. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3 // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – T. 128, № 13. – C. 134110.
79. Khalil G. E., Kasha M. Oxygen-interaction luminescence spectroscopy // *Photochemistry and Photobiology*. – 1978. – T. 28, № 4-5. – C. 435-443.
80. Nicholls R. W. Franck-Condon factors to high vibrational quantum numbers V: O_2 band systems // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*. – 1965. – T. 69. – C. 369.

81. Singlet O₂. Volume I: Physical-chemical aspects. / Frimer A. A.: CRC Press, 1985.
82. Smith M. B., Michl J. Singlet Fission // Chemical Reviews. – 2010. – T. 110, № 11. – C. 6891-6936.
83. Pyryaeva A. P., Goldort V. G., Kochubei S. A., Baklanov A. V. Singlet oxygen O₂(a¹Δ_g) formation via UV-excitation of isoprene-oxygen C₅H₈-O₂ encounter complexes in gas phase // Chemical Physics Letters. – 2014. – T. 610. – C. 8-13.
84. Oshima Y., Okamoto Y., Koda S. Pressure effect of foreign gases on the Herzberg photoabsorption of oxygen // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – T. 99, № 31. – C. 11830-11833.
85. Blanksby S. J., Ellison G. B. Bond dissociation energies of organic molecules // Accounts of Chemical Research. – 2003. – T. 36, № 4. – C. 255-263.
86. Evans D. F. Perturbation of Singlet–Triplet Transitions of Aromatic Molecules by Oxygen under Pressure // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1957.10.1039/jr9570001351. – C. 1351-1357.
87. Evans D. F. Magnetic Perturbation of Singlet–Triplet Transitions. Part IV. Unsaturated Compounds // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960.10.1039/JR9600001735. – C. 1735-1745.
88. Merer A. J., Mulliken R. S. Ultraviolet spectra and excited states of ethylene and its alkyl derivatives // Chemical Reviews. – 1969. – T. 69, № 5. – C. 639-656.
89. Tumanov V. E., Denisov E. T. Evaluation of CH bond dissociation energies in hydrocarbons and the enthalpies of the relevant radicals from kinetic data // Petroleum Chemistry. – 2001. – T. 41, № 2. – C. 93-102.
90. Costner E. A., Long B. K., Navar C., Jockusch S., Lei X. G., Zimmerman P., Champion A., Turro N. J., Willson C. G. Fundamental Optical Properties of Linear and Cyclic Alkanes: VUV Absorbance and Index of Refraction // Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113, № 33. – C. 9337-9347.
91. Hu L., Zhou Z., Dong C., Zhang L., Du Y., Cheng M., Zhu Q. Photofragment translational spectroscopy of CH₃I at 225 nm-with the high excitation of the symmetric

stretch vibration of CH_3 fragment // Journal of Chemical Physics. – 2012. – T. 137, № 14.

92. Eppink A., Parker D. H. Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging // Journal of Chemical Physics. – 1998. – T. 109, № 12. – C. 4758-4767.

93. Chestakov D. A., Parker D. H., Vidma K. V., Rakitzis T. P. Photofragment alignment in the photodissociation of I_2 from 450 to 510 nm // Journal of Chemical Physics. – 2006. – T. 124, № 2.

94. Samartzis P. C., Bakker B. L. G., Parker D. H., Kitsopoulos T. N. Photoelectron and Photofragment Velocity Imaging Following the Excitation of CH_3I to the A-Band Using fs, ps, and ns Laser Pulses // Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – T. 103, № 31. – C. 6106-6113.

95. Syage J. A., Steadman J. Spectroscopy and photodissociation of size-selected $(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ cluster ions // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. – 1996. – T. 159. – C. 125-136.

96. Walter K., Weinkauff R., Boesl U., Schlag E. W. Molecular ion spectroscopy: Mass selected, resonant two-photon dissociation spectra of CH_3I^+ and CD_3I^+ // Journal of Chemical Physics. – 1988. – T. 89, № 4. – C. 1914-1922.

97. Szaflarski D. M., Elsayed M. A. Kinetic Energy and Formation Mechanisms of I^+ and CH_3^+ from 266-nm Picosecond versus Nanosecond Laser Multiphoton Absorption // Journal of Physical Chemistry. – 1988. – T. 92, № 8. – C. 2234-2239.

98. Vidma K. V., Baklanov A. V., Khvorostov E. B., Ishchenko V. N., Kochubei S. A., Eppink A., Chestakov D. A., Parker D. H. UV photodissociation of the van der Waals dimer $(\text{CH}_3\text{I})_2$ revisited: Pathways giving rise to ionic features // Journal of Chemical Physics. – 2005. – T. 122, № 20.

99. Alekseyev A. B., Liebermann H.-P., Buenker R. J., Yurchenko S. N. An ab initio study of the CH_3I photodissociation. I. Potential energy surfaces // Journal of Chemical Physics. – 2007. – T. 126, № 23.

100. Parker D. H., Eppink A. Photoelectron and photofragment velocity map imaging of state-selected molecular oxygen dissociation/ionization dynamics // Journal of Chemical Physics. – 1997. – T. 107, № 7. – C. 2357-2362.
101. Park H., Miller P. J., Chupka W. A., Colson S. D. Multiphoton optical and photoelectron spectroscopy of 4s-3d and 5s-4d Rydberg complexes of O₂ // Journal of Chemical Physics. – 1988. – T. 89, № 11. – C. 6676-6686.
102. Yokelson R. J., Lipert R. J., Chupka W. A. Identification of the *nsσ* and *ndλ* Rydberg states of O₂ for *n*=3-5 // Journal of Chemical Physics. – 1992. – T. 97, № 9. – C. 6153-6167.
103. Bogdanchikov G. A., Baklanov A. V. Calculations of the geometry and binding energy of the van der Waals complex of ethylene with oxygen C₂H₄-O₂ // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – T. 56, № 5. – C. 983-988.
104. Martins G., Ferreira-Rodrigues A. M., Rodrigues F. N., de Souza G. G. B., Mason N. J., Eden S., Duflot D., Flament J. P., Hoffmann S. V., Delwiche J., Hubin-Franskin M. J., Lima-Vieira P. Valence shell electronic spectroscopy of isoprene studied by theoretical calculations and by electron scattering, photoelectron, and absolute photoabsorption measurements // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – T. 11, № 47. – C. 11219-11231.