

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

*На правах рукописи*

Ершов Кирилл Сергеевич

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

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Бакланов Алексей Васильевич

Новосибирск - 2023

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1 .....	14
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИЗОПРЕН-КИСЛОРОД. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА И ИЗОПРОПОКСИДА ТИТАНА. ЛАЗЕРНОЕ ИСПАРЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ И ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	14
1.1. Столкновительные комплексы изопрен-кислород.....	14
1.2. Изучение фотокаталитических процессов на $TiO_2$ и $WO_3$ .....	21
1.2.1 Фотодиссоциация изопророксида титана .....	23
1.2.2 Фотодиссоциация гексакарбонила вольфрама .....	26
1.2.3 Лазерное испарение титана и оксидов титана .....	30
1.2.4 Лазерное испарение вольфрама .....	32
Глава 2.....	33
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ .....	33
2.1. Экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотолюминесценции синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород .....	33
2.2. Экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотодиссоциации изопророксида титана, гексакарбонила вольфрама и лазерного испарения вольфрамсодержащих и титансодержащих соединений	35
2.2.1. Спектр поглощения.....	35
2.2.2. Времяпролетная масс-спектрометрия.....	35
2.2.3. Визуализация карт скоростей .....	37
2.2.4. Молекулярный пучок .....	40
2.2.5. Лазерное испарение .....	41
2.2.6. Калибровка .....	42
Глава 3.....	45
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	45
3.1. Фотолюминесценция синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород .....	45
3.2. Фотодиссоциация изопророксида титана .....	57
3.3. Лазерное испарение титана и его оксидов .....	64
3.4. Фотодиссоциация гексакарбонила вольфрама .....	65
3.5. Лазерное испарение вольфрама .....	75

3.6. Эффект насыщения чувствительности детектора как причина изменения изотопного состава масс-пиков фотоионов .....	76
Основные результаты и выводы .....	85
Список используемых сокращений .....	86
Список литературы.....	88

## Введение

Фотохимические процессы с участием кислорода широко распространены в природе и технологической практике. При этом известно, что оптически-индуцированные переходы в кислороде под действием излучения от ИК до УФ диапазонов запрещены по спину и/или орбитальной симметрии. Это приводит к очень малым сечениям поглощения фотона для свободных молекул кислорода. Но взаимодействие кислорода с молекулами окружения в столкновительных комплексах в газовой фазе или в контактных комплексах в конденсированной среде приводят к частичному или полному снятию запрета и увеличению сечения поглощения на порядки величины, а также к появлению новых супрамолекулярных фотопроцессов. Представляет интерес изучение роли таких комплекс-специфических процессов в природе. В диссертационной работе исследовалось образование синглетного кислорода в результате фотовозбуждения столкновительных комплексов изопрена с кислородом  $C_5H_8-O_2$  излучением спектральных диапазонов УФ-А, В, проходящим через тропосферу. Изопрен является вторым после метана по содержанию в тропосфере летучим органическим веществом биогенного происхождения. В литературе предполагалось, что это вещество выделяется листьями растений для защиты поверхности листьев от реакционноспособных состояний кислорода, включая синглетный кислород. В диссертационной работе показано, что столкновительные комплексы изопрена с кислородом дают противоположный эффект, а именно являются источником синглетного кислорода. Также в работе выполнена количественная оценка вклада этого процесса в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.

Известно, что слабосвязанные комплексы кислорода являются структурной единицей, определяющей протекание и многих других важных химических процессов, в частности процессов фотокаталитического окисления. Существенно продвинуться в понимании детального механизма таких процессов можно было бы при изучении фотоиндуцированных процессов в комплексах молекул

фотокатализаторов с кислородом в условиях молекулярного пучка, что позволило бы использовать мощные газофазные методы изучения фотофизических и фотохимических процессов. Но для этого нужно научиться генерировать комплексы окислов металла с кислородом в молекулярном пучке, и в первую очередь самих окислов металлов. В данной работе исследована возможность получения молекул окислов титана и вольфрама, являющихся фотокатализаторами, в молекулярном пучке с использованием фотодиссоциации летучих соединений этих металлов, а также испарения этих металлов в присутствии кислорода.

### **Актуальность темы**

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

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

связи с этим актуальной является задача генерации этих окислов в молекулярном пучке.

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

Изучение механизма фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама  $W(CO)_6$  представляет практический интерес, поскольку фоторазложение этого соединения используется для лазерно-индуцированного осаждения вольфрама из газовой фазы, для синтеза ультрадисперсных металлических частиц, генерации тонких пленок оксида вольфрама, а также в качестве прекурсора координационно ненасыщенных карбониллов переходных металлов.

### **Разработанность темы**

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

Представления о механизме фотокаталитических реакций основаны преимущественно на анализе продуктов фотокаталитического окисления различных веществ и являются в значительной мере гипотетическими. Значительного продвижения в понимании этих процессов можно было бы достичь, используя методы, разработанные для изучения элементарных фотофизических и фотохимических процессов в молекулах и молекулярных

комплексах. Такими методами, подходящими для изучения процессов образования активных интермедиатов на поверхности фотокатализаторов, являются визуализация карт скоростей и времяпролетная масс-спектрометрия. Эти методы могут реализоваться в условиях молекулярного пучка. Поэтому для изучения элементарных процессов фотокатализа необходимо генерировать кластеры молекул фотокатализаторов, а также их комплексы с кислородом в молекулярном пучке.

### **Цели и задачи работы**

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

1. С использованием люминесцентной спектроскопии исследовать процесс фотогенерации синглетного кислорода при УФ-возбуждении столкновительных комплексов изопрен-кислород в газовой фазе. Выполнена количественная оценка вклада этого процесса в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.
2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследовать механизм УФ-фотодиссоциации изопророксида титана в молекулярном пучке.
3. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов исследовать механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама, а также его кластера с кислородом, в молекулярном пучке.

4. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии исследовать генерация атомов металлов в молекулярном пучке при лазерном испарении вольфрама и титана, а также их окислов при лазерном испарении этих металлов в присутствии кислорода.

### **Научная новизна работы**

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

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

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

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



## **Теоретическая и практическая значимость работы**

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

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

Результаты изучения фоторазложения изопропоксида титана позволяют сделать вывод о том, что при использовании этого соединения для получения пленок двуокиси титана, молекулы  $\text{TiO}_2$  образуются не при разложении изопропоксида, как предполагалось ранее, а в результате реакций продуктов разложения изопропоксида с кислородом, который также присутствует при химическом осаждении двуокиси титана.

## **Методология и методы исследования**

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

Метод люминесцентной спектроскопии комплексов изопрен-кислород состоит в детектировании синглетного кислорода  $\text{O}_2$  ( $a^1\Delta_g$ ) по его люминесценции в ближнем ИК-диапазоне в полосе  $\alpha\text{-X}$  (0-0) с максимумом на 1,27 мкм, которая регистрируется широкополосным фотоприемником ближнего ИК-диапазона. Важной особенностью используемого подхода является проведение экспериментов при повышенном давлении кислорода, что существенно увеличивает сигнал люминесценции. Используемая

экспериментальная установка состоит из лазерного источника УФ-излучения, ячейки высокого давления, детектора ИК-люминесценции, УФ-фотодиода и цифрового осциллографа.

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

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

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

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

### **Степень достоверности результатов проведённых исследований**

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о фотопроцессах,

происходящих в исследуемых веществах. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

### **Апробация работы**

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

### **Личный вклад автора**

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

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научных статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

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

2. **K.S. Ershov**, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov. Tungsten Isotope-Specific UV-Photodecomposition of  $W(CO)_6$  at 266 nm // Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 123, №36. – С. 7751-7757. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06793;
3. А.Р. Пыряева, **K.S. Ershov**, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov. Singlet Oxygen Generation via UV-A, -B, and -C Photoexcitation of Isoprene-Oxygen ( $C_5H_8-O_2$ ) Encounter Complexes in the Gas Phase // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 124, №41. – С. 8469-8477. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c07509;
4. **Ершов К.С.**, Кочубей С. А., Бакланов А.В. Эффект насыщения коэффициента вторичной эмиссии в умножителях на основе микроканальных пластин // ПТЭ. – 2022. - №6. – С. 46-52. DOI: 10.1134/S0020441222060033.

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

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 2 «Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» и п. 5 «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций;

туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### **Объем и структура работы**

Работа изложена на 101 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 2 таблицы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методики исследования, результатов экспериментальных исследований и их анализа, заключения, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы, состоящего из 135 пунктов.

### **Благодарности**

Автор работы выражает благодарность д.х.н. А.В. Бакланову и к.ф.-м.н. С.А. Кочубею за постановку задач, научное руководство и помощь в работе над диссертацией; благодарит к.ф.-м.н. А.С. Богомолова и к.ф.-м.н. А.П. Пыряеву за помощь в подготовке и проведении экспериментов, Н. Дозморова за помощь в автоматизации экспериментальной установки, а также коллектив группы Молекулярной Фотодинамики ИХКГ СО РАН за ценные замечания и обсуждение результатов.

## Глава 1.

# ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИЗОПРЕН-КИСЛОРОД. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА И ИЗОПРОПОКСИДА ТИТАНА. ЛАЗЕРНОЕ ИСПАРЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ И ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.

### 1.1. Столкновительные комплексы изопрен-кислород

Изопрен  $C_5H_8$  является вторым после метана по распространенности биогенным летучим органическим соединением в атмосфере Земли и одной из важнейших молекул в фотохимии атмосферы [1]. Изопрен выделяется растениями и проникает в атмосферу в светлое время суток и участвует в нескольких атмосферных окислительных процессах, вызывающих образование вторичного органического аэрозоля и влияющих на увеличение озона [2-4]. Спектр поглощения изопрена находится в УФ-С спектральном диапазоне с максимумом поглощения на 216 нм [5], поэтому изопрен полностью прозрачен для солнечного излучения, проходящего через тропосферу Земли. Фотохимия молекулярного кислорода в УФ-спектральном диапазоне была рассмотрена Паркером (Parker) [5]. Фотопоглощение «изолированных» молекул кислорода также очень слабое во всем УФ-ИК-диапазоне. Все электронные переходы в этой спектральной области, начинающие из основного состояния молекулы  $O_2$  запрещены по спину и/или орбитальной симметрии.

Поглощение кислородом в диапазоне 242-290 нм характеризуется тремя слабыми дискретными полосами Герцберга I-III. Эти полосы соответствуют запрещенным переходам в состояния Герцберга I ( $A^3\Sigma_u^+$ ), II ( $c^1\Sigma_u^-$ ), III ( $A'^3\Delta_u$ ), соответственно. Обеспечивается УФ-поглощение молекулами кислорода, главным образом, переходом в состояние Герцберга I. Однако даже слабое взаимодействие молекулы кислорода с молекулярным окружением обеспечивает большое усиление УФ-поглощения кислородом в, так называемые, полосы

Вульфа или полосы «высокого давления» в спектре кислорода. Этот эффект обеспечивается столкновениями молекул кислорода с молекулярным окружением в газовой и конденсированной фазах. Появление этих полос, расположенных в спектральной области 240-290 нм, впервые наблюдал Вульф (Wulf) [6], а также Финкельнбург и Штайнер (Finkelburg and Steiner) [7] при повышенном давлении кислорода. В чистом кислороде появление этих полос приписывается поглощению, обусловленному столкновительными комплексами  $X-O_2$ , с переходом кислорода в состояние Герцберга III ( $A'^3\Delta_u$ ) кислорода [8-11]. Широкий разброс эффективности усиления поглощения был обнаружен для различных столкновительных партнеров [12-16]. Обзор возможных механизмов усиления поглощения в слабо взаимодействующих молекулярных комплексах был выполнен Робинсоном (Robinson) [17]. Минаев и его коллеги применили методы квантовой химии для исследования природы усиления запрещенных переходов в УФ-области в слабо взаимодействующих комплексах кислорода  $X-O_2$  [18-20]. Большой прогресс в понимании природы усиления УФ-поглощения в таких комплексах был достигнут при экспериментальном исследовании фотопроцессов в Ван-дер-Ваальсовых комплексах кислорода  $X-O_2$  с различными  $X$  в условиях молекулярного пучка [21-26]. Обзор данных, полученных со столкновительными комплексами в газовой фазе и Ван-дер-Ваальсовыми комплексами в молекулярном пучке, как моделью столкновительных комплексов, опубликован недавно Баклановым и Паркером [27].

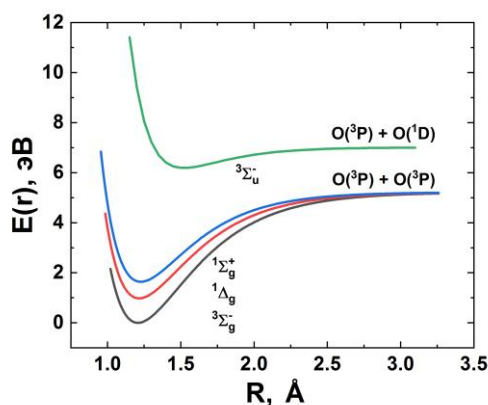


Рисунок 1 - Кривые потенциальной энергии для некоторых состояний молекулярного кислорода [28].

Важную роль в фотохимии атмосферы играют и другие электронно-возбужденные состояния молекулы  $O_2$ , лежащие по энергии ниже состояний Герцберга (Рисунок 1). Здесь следует отметить кислород в синглетном состоянии  $a^1\Delta_g$ , являющемся очень реакционноспособным состоянием кислорода, играющим большую роль в фотоиндуцированных процессах с участием кислорода [28].

Процессы, приводящие к образованию синглетного кислорода в атмосфере, рассмотрены Слэнджером и Коуплендом (Slanger and Copeland) [29]. Следует отметить, что рассмотренные ими процессы определяются возбуждением кислорода в состояния Герцберга и не включают фотопроцессы с участием столкновительных комплексов кислорода. Образование синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  при фотовозбуждении столкновительных комплексов кислорода было зарегистрировано в работах Пыряевой (Трушиной) с соавторами [30-32], в которых образование  $a^1\Delta_g$  регистрировалось по появлению его люминесценции в ближнем ИК-диапазоне. В этих работах обнаружено, что синглетный кислород  $^1O_2$  появляется после фотовозбуждения столкновительных комплексов  $X-O_2$  ( $X = O_2, N_2$  [30,31] и изопрен  $C_5H_8$  [32]) в газовой фазе под действием излучения УФ-С области спектра ( $\lambda < 280$  нм). В работах [31] и [32] измерен и квантовый выход образования синглетного кислорода при возбуждении этих столкновительных комплексов, варьирующийся в диапазоне от 1 до 2.

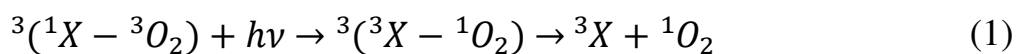
Образование синглетного кислорода, наблюдаемое ранее Огилби (Ogilby) с соавторами после УФ-фотовозбуждения различных растворителей, содержащих растворенный кислород, также было отнесено к поглощению «контактными» комплексами  $X-O_2$ , являющимися аналогами столкновительных газофазных комплексов [35-37]. Недавно Манфрин (Manfrin) и др. [38] обнаружили, что синглетный кислород образуется во вторичных органических аэрозолях (ВОА), полученных из ароматических прекурсоров. Фотопроцессы, контролируемые «контактными» комплексами  $X-O_2$ , тоже могут способствовать фотогенерации  $^1O_2$  в ВОА, содержащих растворенный кислород. Здесь следует отметить, что



синглетный кислород участвует в окислении более 80% липидов внутри ткани листа, что вызывает повреждение листьев растений. [39-40]. При этом предполагается, что выделение изопрена листьями растений обеспечивает защитную функцию, поскольку изопрен реагирует с синглетным кислородом  $O_2$  ( $a^1\Delta_g$ ) [42-43]. Тем не менее, в приведенных выше примерах участие изопрена в фотогенерации синглетного кислорода указывает на поведение, противоположное известной защитной функции изопрена. Поэтому процесс фотогенерации синглетного кислорода столкновительными комплексами кислород-изопрен представляет большой интерес.

Было предложено два механизма, объясняющих образование синглетного кислорода после УФ-поглощения столкновительными комплексами  $X-O_2$ . Образование синглетного кислорода при фотовозбуждении комплексов УФ-С  $X-O_2$  ( $X = O_2, N_2$  и  $C_5H_8$ ) в полосе «высокого давления» в газофазных экспериментах было объяснено двухстадийным процессом [30-33]. На первой стадии, в результате поглощения фотона, образуется кислород в состоянии Герцберга III  $O_2(A'^3\Delta_u)$ . Далее в процессе триплет-триплетной аннигиляции при столкновении этого возбужденного триплетного состояния с молекулой кислорода в основном (тоже триплетном) электронном состоянии  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  образуются две молекулы синглетного кислорода.

Результаты по фотогенерации синглетного кислорода, полученные при УФ-возбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов  $X-O_2$ , позволили Бакланову и соавторам [33] сделать вывод, что имеет место механизм образования синглетного кислорода, связанный с двойным переворотом спина (double spin-flip) в комплексах. Этот механизм включает супрамолекулярный переход в комплексе с одновременным изменением спинового состояния обеих молекул с последующим распадом комплекса



Впервые эти полосы, которые в настоящее время отнесены к переходу с двойным переворотом спина, наблюдались Эвансом (Evans), исследовавшим

спектры поглощения растворителей, насыщенных кислородом при высоких давлениях [44-46]. В ароматических [45] и ненасыщенных углеводородных [46] растворителях, содержащих растворенный кислород, наблюдались две новые полосы. Эванс идентифицировал длинноволновую полосу как синглет-триплетный переход  $T \rightarrow S$  в молекулах растворителя, усиленный взаимодействием с кислородом. Усиление синглет-триплетного поглощения в комплексе  $X-O_2$  обеспечивается парамагнитной природой молекулы  $^3O_2$ . Обменное взаимодействие обеспечивает перемешивание возбужденного состояния комплекса  $^3(^3X - ^3O_2)$  с другим возбужденным состоянием той же полной кратности  $^3(X(S^*) - ^3O_2)$ , где молекула  $X$  находится в возбужденном синглетном состоянии  $S^*$ . Это взаимодействие или «примесь» состояния с переносом заряда к состоянию комплекса  $^3(^3X - ^3O_2)$  предполагались ответственными за перенос силы осциллятора с разрешенного синглет-синглетного ( $S^* \leftarrow S_0$ ) на запрещенный  $T_1 \leftarrow S_0$  переход в молекуле  $X$  [47]. Позже роль этих механизмов была подтверждена результатами квантовохимических расчетов, проведенных Минаевым и соавторами [18-20]. Цубомурой и Малликеном (Tsubomura and Mulliken) [48] наблюдались и более интенсивные полосы в более коротковолновой области, которые они предполагали обусловленными прямым переходом в состояние с переносом заряда «контактного комплекса»  $X-O_2$ . Альтернативное отнесение этой полосы было сделано Дийкграафом (Dijkgraaf) и др. [49], которые объяснили это поглощение наличием «кооперативного» (simultaneous) перехода в комплексе с изменением спина в обеих молекулах. Такое отнесение позже было поддержано Эвансом и Такером (Tucker) [50]. «Кооперативный» переход - это переход двойной спин-флип [33] (первый шаг в процесс (1). В ранее проведенных теоретических обзорах [47] и анализе результатов квантово-химических расчетов [17,18], эти переходы были приписаны переносу силы осциллятора с разрешенных синглет-синглетных переходов, обеспечиваемому взаимодействием молекул в столкновительном комплексе. Огилби и соавторы [35-37] соотнесли фотогенерацию синглетного

кислорода в результате возбуждения растворителей, содержащих кислород, к этой коротковолновой полосе, которое обеспечивается переходами в состояния с переносом заряда, описанными Цубомурой и Малликеном [48]. Однако, многочисленные данные, полученные в экспериментах по обнаружению возникающего синглетного кислорода при фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов X-O<sub>2</sub> в молекулярных пучках [26,27,33,34] позволили сделать вывод, что образование синглетного кислорода определяется процессом двойного переворота спина (double spin-flip), и соответствующая полоса принадлежит переходу с двойным переворотом спина. Чтобы обеспечить эффективный переход с двойным переворотом спина, энергия фотона должна быть достаточной для одновременного «вертикального» возбуждения кислорода в синглетное состояние ( $\Delta E_{\text{vert}} (^1O_2 \leftarrow ^3O_2)$ ) и партнера по комплексу X в триплетное состояние ( $\Delta E_{\text{vert}} (^3X \leftarrow ^1X)$ ) [26,33]

$$h\nu_{\text{max}} \approx \Delta E_{\text{vert}} (^1O_2 \leftarrow ^3O_2) + \Delta E_{\text{vert}} (^3X \leftarrow ^1X) \quad (2)$$

Если энергия  $\Delta E_{\text{vert}} (^3X \leftarrow ^1X)$  достаточно мала, то фотогенерация синглетного кислорода через процесс двойной спин-флип может протекать в более длинноволновой области спектра, чем это необходимо для возбуждения состояния Герцберга III молекулы O<sub>2</sub> в столкновительном комплексе X-O<sub>2</sub> (спектральный диапазон УФ-С). В этом случае процесс двойного переворота спина реализуется под действием излучения спектральных диапазонов УФ-В и УФ-А. Этот спектральный диапазон представляет интерес для атмосферы, поскольку солнечное излучение этого диапазона ( $\lambda \gtrsim 300$  нм) достигает поверхности Земли. Изопрен – это молекула, которая соответствует этому условию. Расчетное положение спектральной полосы перехода двойной спин-флип Ван-дер-Ваальсова комплекса C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> составляет  $h\nu_{\text{max}} = 4.2$  эВ [33], что соответствует длине волны  $\lambda \approx 300$  нм (УФ-В диапазон). В представленной работе исследована фотогенерация синглетного кислорода, обеспечиваемая фотовозбуждением в УФ-областях спектра С, В, А столкновительных комплексов

изопрена с кислородом в газовой фазе при высоком давлении кислорода. Синглетный кислород детектировался по его инфракрасной люминесценции с максимумом на 1,27 мкм. Использование высокого давления кислорода позволяет увеличить вклад в поглощение столкновительных комплексов  $C_5H_8-O_2$ . Это также делает наблюдаемой люминесценцию  $^1O_2$ , возникающей из-за ее усиления при столкновении синглетного кислорода с молекулой в основном состоянии  $^3O_2$ . Дело в том, что излучательный переход  $O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$ , отвечающий за люминесценцию с максимумом на 1.27 мкм, запрещен по спину и орбитальной симметрии, и характеризуется очень большим радиационным временем жизни 72 мин [51]. Запрет частично снимается в столкновительных комплексах X- $O_2$  [51,52]. Использование константы скорости для люминесценции, индуцированной столкновениями  $O_2-O_2$ , из обзора [51], позволяет оценить радиационное время при давлении кислорода  $P_{O_2}=100$  атм, равным 10 с, что примерно в 420 раз короче собственного радиационного времени жизни синглетного кислорода. Соответственно растет и амплитуда сигнала люминесценции. Экспериментальный подход с использованием повышенного давления кислорода (до 100 атм и более) для регистрации образования синглетного кислорода при фотовозбуждении столкновительных комплексов кислорода X- $O_2$  был реализован ранее в работах Пыряевой (Трушиной) с соавторами [30-32].

Полученные в диссертации экспериментальные данные по люминесценции синглетного кислорода и спектрам поглощения столкновительных комплексов изопрена с кислородом были также использованы для оценки вклада таких комплексов в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере, а также оценки влияния процесса с участием комплексов на время жизни изопрена в атмосфере.

## 1.2. Изучение фотокаталитических процессов на $\text{TiO}_2$ и $\text{WO}_3$

Изучение природы фотохимических и фотофизических процессов на поверхности фотокатализаторов окисления представляет собой большой интерес для фотохимического преобразования солнечной энергии, фотоэлектрохимии, фотокаталитического расщепления воды и производства водорода, фотохимического разложения нежелательных веществ в воздухе и воде [53-58]. Одним из самых широко используемых фотокатализаторов является двуокись титана  $\text{TiO}_2$ . При этом интерес представляет не только окись титана. Так, интересным является триоксид вольфрама  $\text{WO}_3$ . Это соединение является фотокатализатором и имеет одно преимущество перед широко используемой окисью титана. Крыло спектра поглощения оксида вольфрама лежит в более длинноволновой области по сравнению со спектром  $\text{TiO}_2$  (Рисунок 2), что позволяет более эффективно использовать солнечную энергию для фотокатализа.

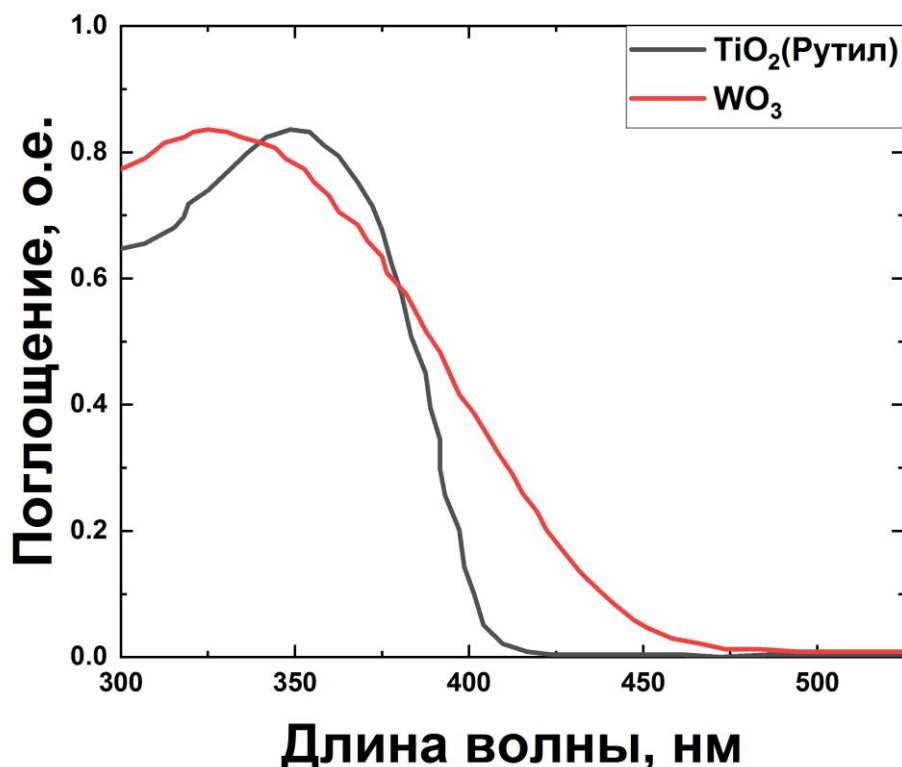


Рисунок 2 - Спектры поглощения для разных фотокатализаторов, включая оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  [59].

Более того, важной особенностью этого соединения является и то, что уже маленькие комплексы этих молекул (димеры-тетрамеры) близки по электронным свойствам к макрообразцу вещества [60]. Это обстоятельство дает возможность фундаментального понимания сложных фотокаталитических процессов на поверхности на основании исследования фотопроцессов с участием небольших кластеров в качестве модельных систем.

Представления о механизме фотокаталитических реакций основаны преимущественно на анализе продуктов фотокаталитического окисления различных веществ и являются в значительной мере гипотетическими [60]. Значительного продвижения в понимании этих процессов можно было бы достичь, используя методы, разработанные для изучения элементарных фотофизических и фотохимических процессов в молекулах и молекулярных комплексах. Такими методами, подходящими для изучения процессов образования активных интермедиатов на поверхности фотокатализаторов, являются визуализация карт скоростей и времяпролетная масс-спектрометрия [61]. Эти методы реализуются в условиях молекулярного пучка. Поэтому для изучения элементарных процессов фотокатализа необходимо генерировать кластеры молекул фотокатализаторов, а также их комплексы с кислородом в молекулярном пучке.

Оксиды вольфрама  $WO_3$  и титана  $TiO_2$  являются нелетучими веществами, и их генерация в газовой фазе может осуществляться тремя возможными путями: нагревом, лазерным испарением и фотодиссоциацией летучих соединений. В статье [62] приведены данные эксперимента по нагреву волокон металла, в данном случае - вольфрама, над которыми проходил поток из кислорода и гелия при давлении 0.5 торр.

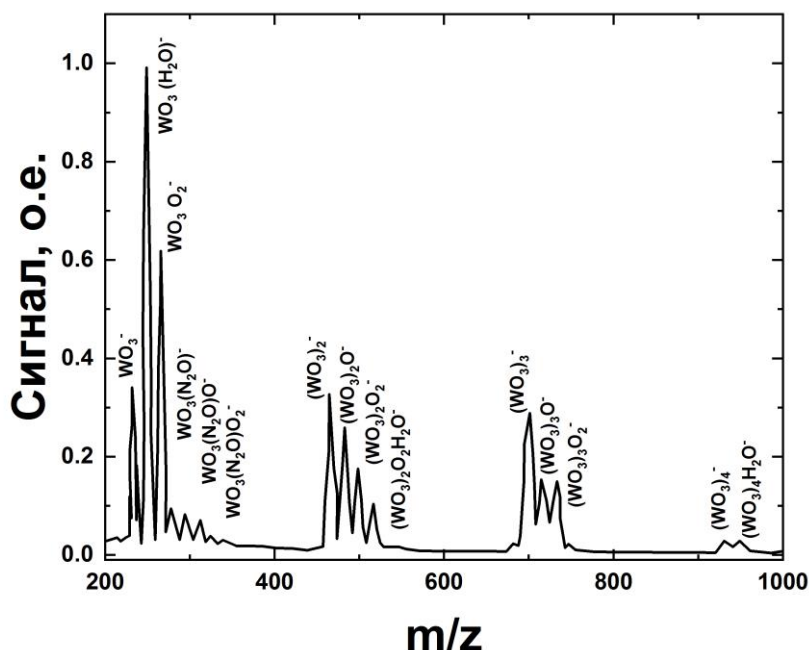


Рисунок 3 – Экспериментальный масс-спектр при нагреве волокон вольфрама в присутствии кислорода [62].

При данном методе генерации кластеров существует техническая сложность – необходимы большие температуры для нагрева волокон металлов вольфрама и титана. На масс-спектре (Рисунок 3) показаны оксид вольфрама, кластеры окислов, комплексы с кислородом и водой, однако широкий спектр образующихся веществ затрудняет исследование механизмов образования активных интермедиатов. Фотодиссоциация летучих соединений, а также лазерное испарение титана и вольфрама будут рассматриваться в следующих главах.

### 1.2.1 Фотодиссоциация изопророксида титана

Существует еще один метод генерации оксидов - фотодиссоциация летучих веществ, при которой летучие соединения под действием излучения диссоциируют на фотофрагменты, которые впоследствии могут образовывать с молекулами кислорода кластеры оксидов и Ван-дер-Ваальсовы комплексы.

Летучим соединением, содержащим атом титана, является изопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$  (ТТИР) (Рисунок 4). Несмотря на то, что изопропоксид титана имеет более низкое давление пара, по сравнению с другим широко используемым прекурсором  $\text{TiCl}_4$  (0,1 и 12 торр, соответственно, при 298 К) [63] - первый не содержит хлора и позволяет осаждать  $\text{TiO}_2$  при более низких температурах [64].

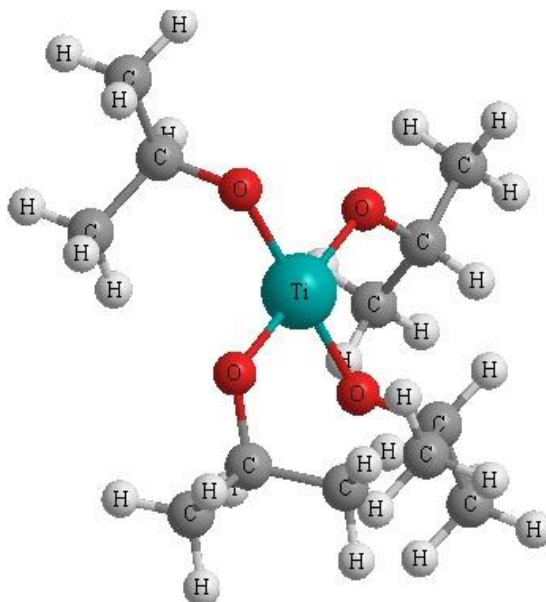


Рисунок 4 – Структура изопропоксида титана.

Изопропоксид титана применяют для газофазного синтеза  $\text{TiO}_2$  при окислении в пламени [65, 66] и при химическом осаждении из газовой фазы (CVD) с термическим [63, 67-69] или фотоиндуцированным разложением [64, 70]. Процесс термического разложения хорошо работает для получения наночастиц  $\text{TiO}_2$  с желаемыми размером, формой и однородностью состава, а также с кристалличностью [64, 67].

Механизм и кинетика термического разложения ТТИР необходимы для моделирования образования  $\text{TiO}_2$  в пламени или в условиях CVD. В свою очередь, правильная кинетическая модель имеет решающее значение для надежной экстраполяции полученных кинетических параметров, выходящие за пределы температур и других условий конкретного эксперимента. Хотя газофазный термолиз ТТИР был широко изучен экспериментально и теоретически, однако, как кинетика, так и механизм начальных стадий термолиза все еще остаются



неясными. Окуяма (Okuyama) и коллеги [67] изучали термоллиз паров ТТІР в проточном реакторе в диапазон температур 500-660 К.

Процесс разложения ТТІР Окуяма с соавторами представили уравнением:



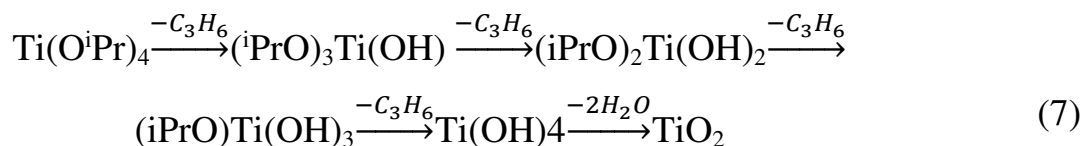
Эффективная константа скорости первого порядка термического разложения ТТІР оценивалась как  $k = 3,96 \cdot 10^5 \times \exp(-8479,7/T) \text{ c}^{-1}$ . В работе [71] с использованием масс-спектрометрии была измерена кинетика изменения концентрации исходного вещества и продуктов при термическом разложении ТТІР. Кинетика термического разложения ТТІР также изучалась экспериментально путем измерения либо временной зависимости толщины пленки  $\text{TiO}_2$  [71,72], либо размера и концентрации аэрозольных наночастиц  $\text{TiO}_2$  [69]. Шмаков и др. [65] изучали продукты и промежуточные соединения конверсии ТТІР в  $\text{H}_2/\text{O}_2$  пламени с использованием масс-спектрометрии для анализа продуктов и микротермопарных измерений температуры. На основе измеренных профилей концентрации ТТІР и простых продуктов, авторы пришли к выводу, что гидролиз является преобладающим каналом разложения ТТІР в пламени. Кроме того, авторы выполнили расчеты DFT как для бимолекулярного (гидролизного), так и для мономолекулярных каналов разложения ТТІР. В хорошем согласии с наблюдаемыми концентрационными профилями был обнаружен бимолекулярное разложение ТТІР, который доминирует с умеренным активационным барьером  $\sim 12$  ккал / моль [65]. Для реакций мономолекулярного распада ТТІР в этой работе выполнены DFT расчеты характеристик переходных состояний, на основе которых с использованием теории переходного состояния рассчитаны аррениусовские параметры температурной зависимости констант скоростей. Среди мономолекулярных каналов самый низкий активационный барьер  $\sim 57$  ккал/моль получен в работе [65] для 4-центрового отщепления молекулы пропилена



Согласно расчетам, два безбарьерных радикальных канала, соответствующих С-О и С-С разрыву связей, имеют энергии диссоциации выше 85 ккал/моль:



В недавних работах Бюргера (Buerger) и коллег [73,74] теоретически изучен механизм термического разложения ТТIP с помощью теории DFT (B97-1/6-311 + G(d, p)) и CBS-Q. Используя константы скорости, рассчитанные в рамках теорий РРKM и переходного состояния, авторы предложили кинетический механизм термолиза ТТIP [74]. В соответствии с предыдущими вычислительными результатами [65], они пришли к выводу [74], что преобладающий канал разложения ТТIP - это последовательное четырехцентровое отщепление пропилена, приводящее в конечном счете к  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , который превращается в  $\text{TiO}_2$  (7).



Следует ожидать, что каналы мономолекулярного распада при термическом нагреве и при фотовозбуждении должны совпадать. Таким образом, имеющиеся литературные данные указывают на возможность фотогенерации двуокиси титана из летучего изопророксида титана.

### 1.2.2 Фотодиссоциация гексакарбонила вольфрама

В качестве летучего соединения, содержащего вольфрам, был выбран гексакарбонил вольфрама  $\text{W}(\text{CO})_6$  (Рисунок 5).

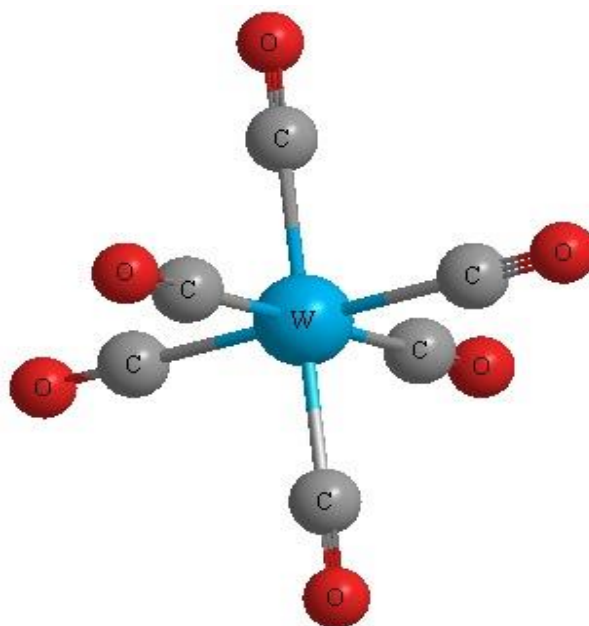
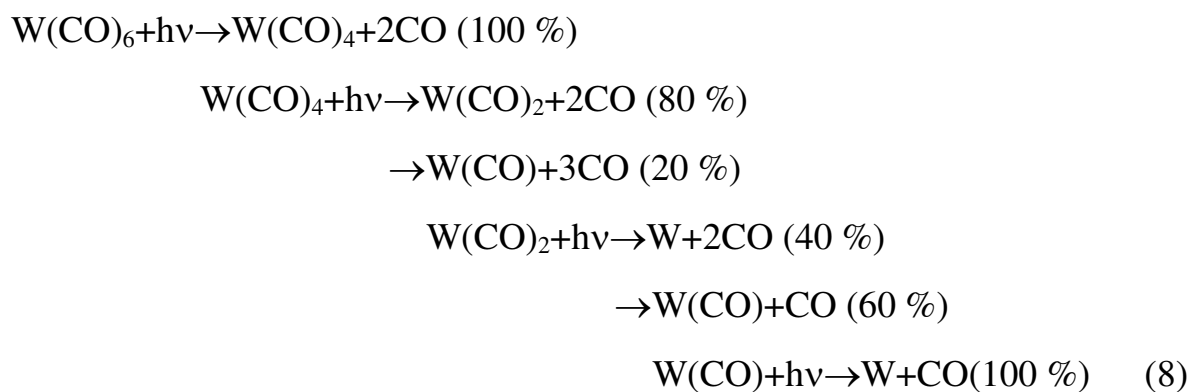


Рисунок 5 – Структура гексакарбонила вольфрама.

Гексакарбонил вольфрама  $W(CO)_6$  используется в качестве прекурсора координационно ненасыщенных карбонил переходных металлов, в качестве прекурсора при лазерном осаждении вольфрама из газовой фазы (LCVD) [75-81], для синтеза сверхмелкодисперсных металлических частиц [82], а также для получения тонких пленок оксидов вольфрама, имеющих многочисленные применения. Среди приложений LCVD можно отметить недавно наблюдавшийся и исследованный процесс, специфичный для гексакарбонила вольфрама. В условиях LCVD с использованием фемтосекундного лазера наблюдается спонтанная генерация нанорешеток вольфрама [79-81].

Фотохимия  $W(CO)_6$  изучалась в растворе, в твердой матрице и в газовой фазе. В растворе или твердой матрице фотовозбуждение ультрафиолетовым излучением сопровождается удалением одной CO-группы с заменой ее молекулой растворителя и матрицы или с рекомбинацией обратно в гексакарбонил [83-86]. Показано, что газофазная фотохимия  $W(CO)_6$  протекает как последовательное отщепление молекул CO со степенью фрагментации, зависящей от длины волны и интенсивности лазерного излучения [87-90]. При низкой плотности энергии лазерного излучения в несколько  $мДж \cdot см^{-2}$  происходит однофотонный процесс с отщеплением одной (351 и 308 нм) или, в

основном, двух молекул CO (248 нм) [87,88]. При более высоких значениях плотности энергии излучения обеспечиваются условия для дальнейшего разложения [89, 90]. Венкатараман (Venkataraman) с коллегами использовали спектроскопию фрагментов в молекулярном пучке, которая позволила им оценить поступательную энергию фотофрагментов [89]. Полученные результаты позволили авторам наблюдать вклад n-фотонных процессов фотодиссоциации с  $n = 1, 2, 3$  при значениях плотности энергии лазерного импульса до  $250 \text{ мДж/см}^2$ . Идентифицированы фотофрагменты n-фотонного процесса при 248 нм, возникающие в однофотонной фотодиссоциации фрагментов-предшественников, появляющихся в (n-1) -фотонном процессе. Таким образом показано, что фотодиссоциация протекает как последовательность однофотонных процессов, обеспечивающих расщепление одной или двух связей W-CO с образованием атомов вольфрама в качестве регистрируемых фотофрагментов. На основании полученных результатов авторы предложили следующий механизм фотодиссоциации этого вещества, в скобках указан выход:



В соответствии с этой схемой видно, что для полной фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама с образованием атомов вольфрама необходимо 3-4 фотона излучения KrF лазера на длине волны 248 нм.

По оценкам, значения сечения поглощения фотона для последовательных однофотонных процессов снижаются в пределах одного порядка величины [89]. Все фотофрагменты, включая атом конечного продукта W, были обнаружены как ионы, получающиеся в результате фотоионизации быстрыми электронами. Появление нейтральных W-атомов в основном ( $a^5D_J$ ) и возбужденном ( $a^7S_3$ )

электронных состояниях, обнаруженных с помощью лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ), наблюдалось Кэмпбеллом и МакКлином (Campbell and McClean), когда гексакарбонил  $W(CO)_6$  облучался KrF-лазером (248 нм) при значениях плотности энергии лазерного импульса 50-400 мДж /  $см^2$  [90].

Удобным методом фоторазложения гексакарбонила является возбуждение излучением 4-й гармоники Nd-YAG лазера с длиной волны 266 нм. В спектре поглощения гексакарбонила вольфрама (Рисунок 6) на 266 нм находится плечо линии с большим сечением поглощения 14 Мбарн ( $1,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ) в максимуме на длине волны 287 нм [91]. На основании результатов квантово-химических вычислений (теория функционала плотности с зависимостью от времени (TD DFT) с учетом спин-орбитальной связи), Мендес (Mendes) и коллеги выполнили отнесение этой полосы. В соответствии с этим отнесением, эта полоса соответствует переходу в возбужденное «спин-орбитальное» состояние с примесью переходов с переносом заряда с металла на лиганд и внутрелигандного возбуждения. При этом, плечо на 266 нм соответствует переходу  $1_0^2$  с возбуждением валентного CO колебания.

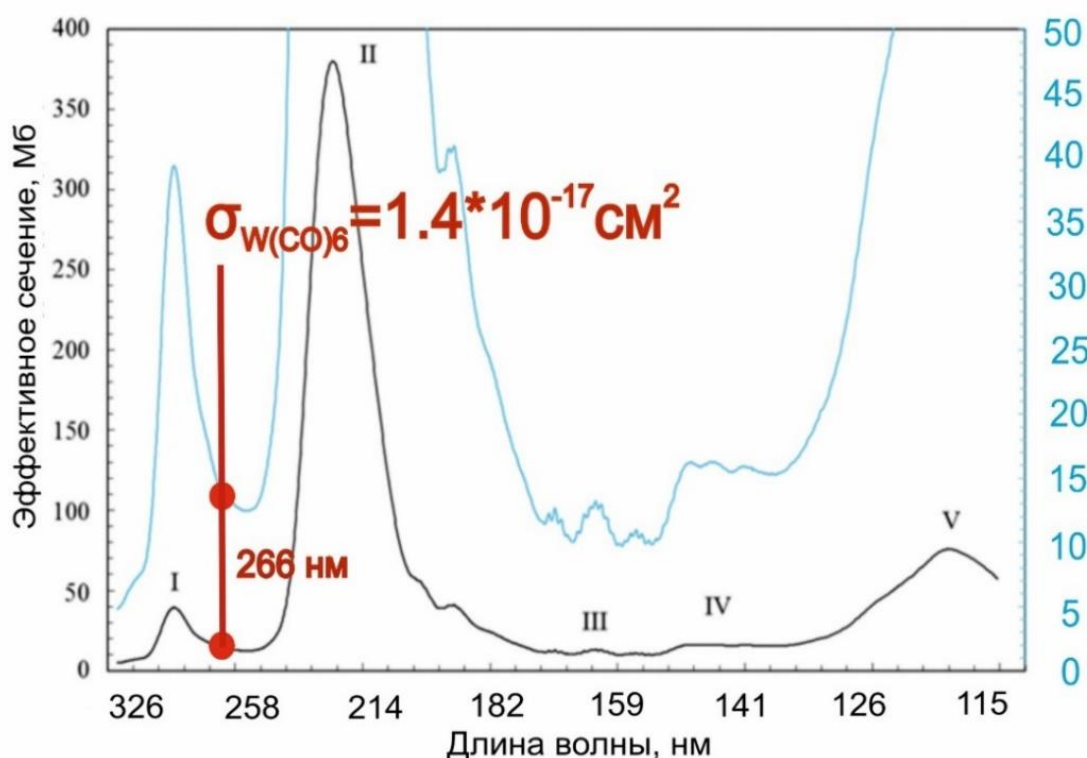


Рисунок 6 – Спектр поглощения гексакарбонила вольфрама [91].

Таким образом, при фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама следует ожидать в конечном итоге образования атомов вольфрама.

### 1.2.3 Лазерное испарение титана и оксидов титана

При лазерном испарении излучение воздействует на металл и выбивает атомы и кластеры. В работе [92] получен масс спектр оксидов титана и их комплексов с кислородом при лазерном испарении излучением на основной частоте Nd-YAG лазера (длина волны 1.064 мкм) в сверхзвуковом потоке смеси He/O<sub>2</sub> (Рисунок 7). На рисунке видно (см. Рисунок 7), что этим методом можно получить мономеры TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сигнал от димеров (TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и (TiO)<sub>2</sub>, а также комплексы TiO-(O<sub>2</sub>) и TiO<sub>2</sub>-(O<sub>2</sub>).

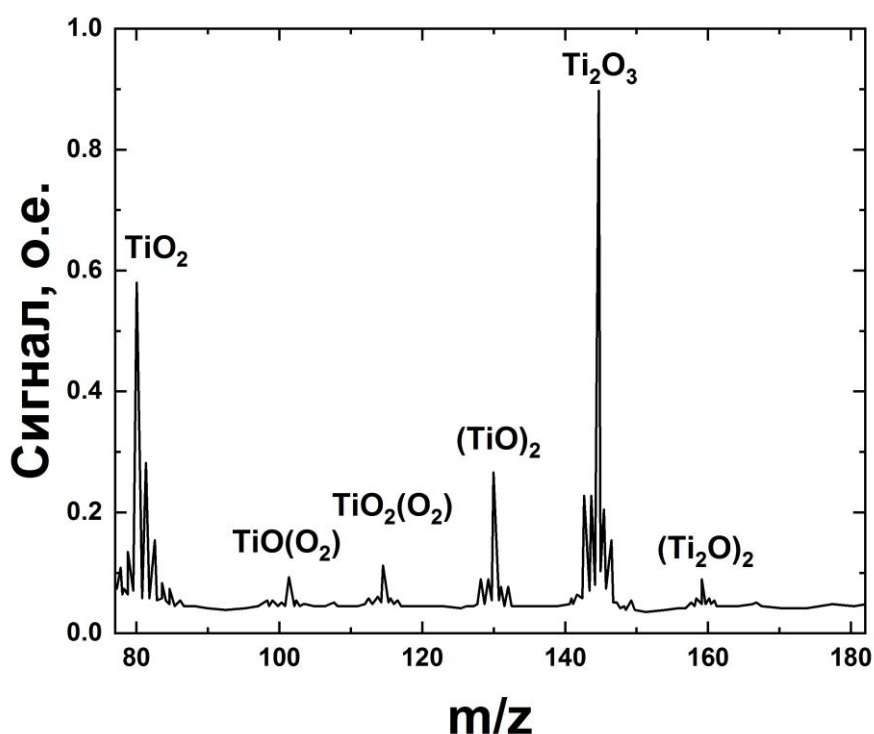


Рисунок 7 – Масс-спектр оксидов титана и их комплексов с кислородом методом лазерного испарения [92].

Однако, в работе [93] было показано, что помимо атомов и оксидов титана, могут образовываться кластеры высших оксидов (Рисунок 8). Такие кластеры могут усложнить исследования элементарных процессов. В работе [93] лазерное испарение производилось с помощью излучения 2-й гармоники Nd:YAG лазера на длине волны 532 нм и вращаемого стержня из Ti в качестве мишени. Образующаяся газовая фаза подхватывалась потоком смеси кислорода O<sub>2</sub>(5-10%) с аргоном.

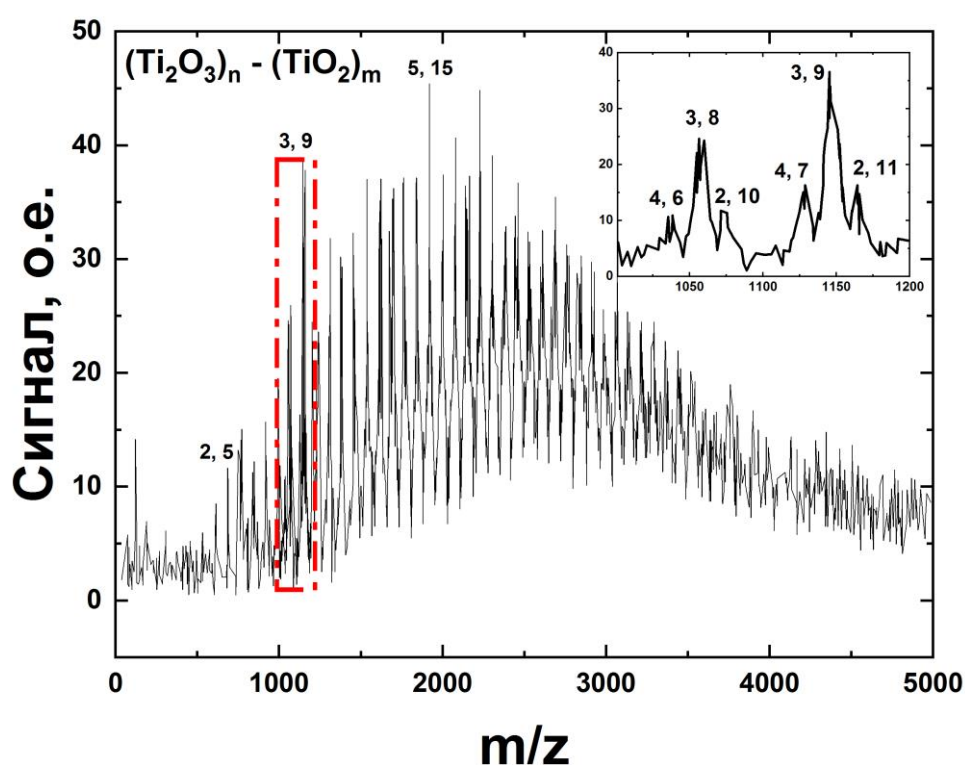


Рисунок 8 – Масс-спектр комплексов оксидов титана, полученных методом лазерного испарения на длине волны 532 нм, цифры над пиками соответствуют количеству молекул (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – первая цифра, вторая цифра – количеству молекул TiO<sub>2</sub> [93].

Для ионизации оксидов в данных работах [92, 93] использовалось излучение лазера на красителе в диапазоне длин волн 535.9-537 нм, эксимерных лазеров KrF и ArF, и перестраиваемого инфракрасного лазера. Для регистрации ионов использовалась времяпролетная масс-спектрометрия. В представленной работе была предпринята попытка генерировать атомы и оксиды похожими методами, которые будут описаны ниже.

### 1.2.4 Лазерное испарение вольфрама

Лазерное испарение вольфрама и его оксидов в вакууме и газовой фазе широко применяется при приготовлении тонких пленок разной природы [94-96].

Таблица 1 – Результаты приготовления пленок на разных длинах волн с помощью лазерного испарения [97]

Wavelength (nm)	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	Thickness (nm)	Deposition rate (nm/pulse)	Roughness (10 <sup>-6</sup> m)	No. droplets/mm	Droplet average size (10 <sup>-6</sup> m)
355	1.5	40	0.002	0.015	0.12	0.110
	5	800	0.044	0.017	1.06	0.342
	10	280	0.015	0.028	3.06	0.562
532	1.5	180	0.01	0.012	2.06	0.166
	5	520	0.028	0.024	3.06	0.410
	10	100	0.005	0.102	15	0.612
1064	1.5	-	-	-	-	-
	5	50	0.002	0.010	0.25	0.742
	10	100	0.005	0.010	0.81	0.340

Результаты, представленные в таблице (Таблица 1), показывают, что для генерации тонких пленок вольфрама можно использовать любую из трех гармоник Nd:YAG лазера. При этом в наших целях, для генерации атомов и оксидов вольфрама, лучше использовать либо вторую, либо 3-ю гармонику лазера.

В статье [98] авторы испаряли вольфрам в дистиллированной воде второй гармоникой Nd:YAG лазера с разной плотностью энергии в импульсе и длительностью процесса. Они наблюдали образование оксидов W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>.

По масс-спектрометрии вольфрама при лазерном испарении работы не обнаружены, однако, данные работы и многочисленные работы по выращиванию различных пленок, содержащих оксиды вольфрама, напыленных с помощью лазерного испарения, дают обнадеживающие результаты по получению атомов и оксидов вольфрама.

Подобные указанным в обзоре подходы были использованы в представленной работе для генерации атомов металлов Ti и W, и их оксидов в молекулярном пучке.



## Глава 2.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная глава содержит две части. В части 2.1 описаны экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотолюминесценции синглетного кислорода в комплексах изопрен-кислород. В части 2.2 приведены экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама и изопропоксида титана, а также методы для лазерного испарения вольфрам- и титаносодержащих веществ.

#### 2.1. Экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотолюминесценции синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород

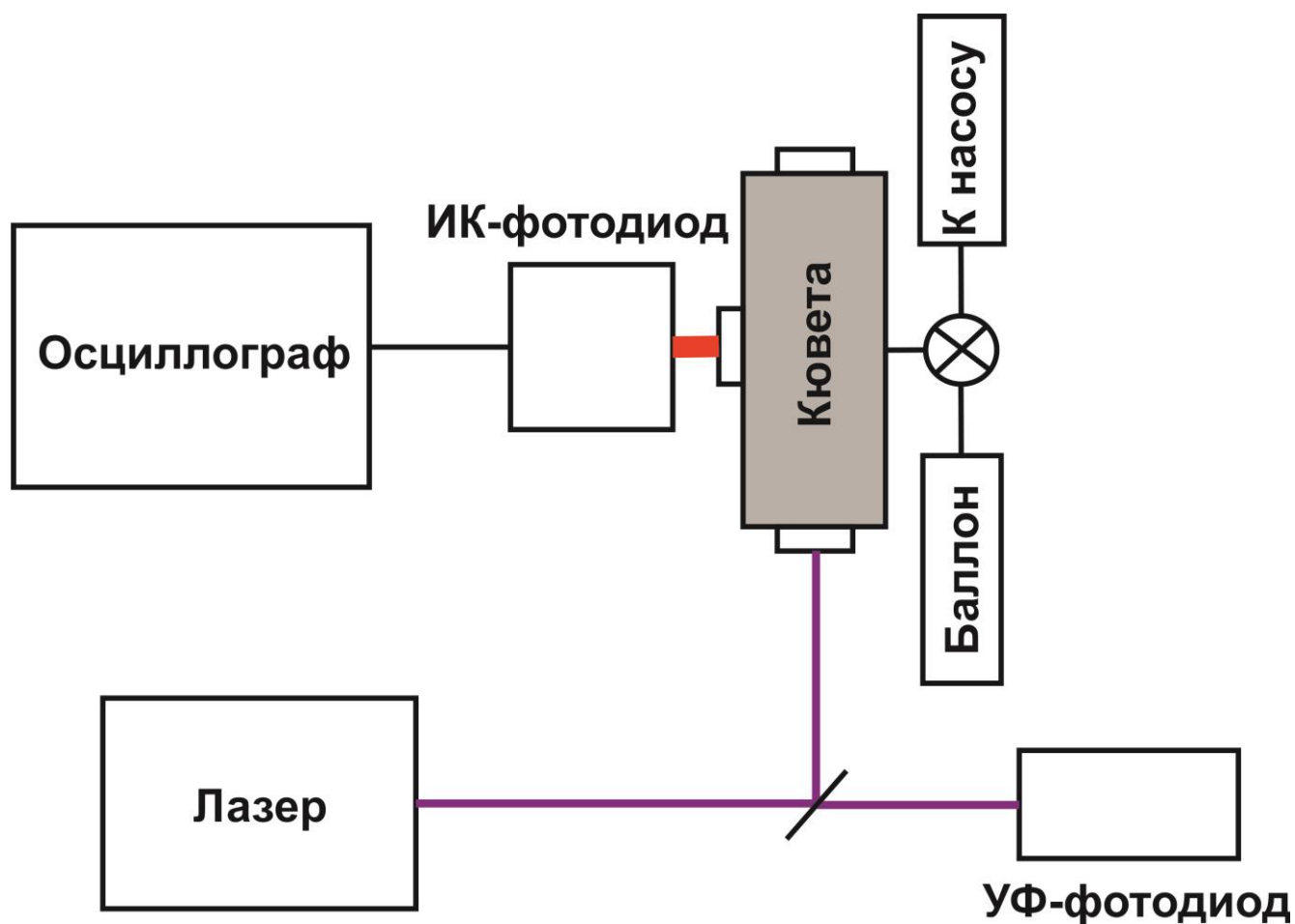


Рисунок 9 - Схема экспериментальной установки для регистрации люминесценции синглетного кислорода в комплексах изопрен-кислород

Используемая экспериментальная установка аналогична описанной в статье [32] и состоит из лазерного источника УФ-излучения, ячейки высокого давления, детектора ИК-люминесценции, УФ-фотодиода и цифрового осциллографа (Рисунок 9). Газовая смесь кислорода (99.99 %) с парами изопрена (99 % Sigma-Aldrich) напускалась в ячейку из нержавеющей стали, рассчитанную на работу при давлении 150 бар. Давление кислорода и изопрена варьировалось в пределах 3.5-110 бар и 70-516 мбар, соответственно. Кювета имеет три кварцевых окна диаметром 13.5 мм и толщиной 10 мм. В окнах использовались уплотнительные кольца из тефлона или меди. Длина оптического пути равна 5.5 см. Газ в ячейке облучали непосредственно лазерным УФ-излучением с длинами волн 266, 308 и 355 нм. Для возбуждения на длинах волн 266 (энергия импульса 1-45 мДж) и 355 (3.6 – 22 мДж) нм использовались четвертая и третья гармоники Nd-YAG-лазера, соответственно. Возбуждение на длине волны 308 нм (энергия импульса 1.6 – 20 мДж) обеспечивалось излучением эксимерного XeCl лазера. В этих экспериментах пятно лазерного излучения в кювете имело сечение площадью около 0.2 см<sup>2</sup>. Энергия лазерного импульса измерялась на выходе облученной ячейки с помощью измерителя энергии (Gentec-EO, QE25SP-S-MT-D0). Набор цветных оптических стеклянных фильтров УФС-2 (для 355 нм) и УФС-1 (для 308 нм), а также кварцевые фильтры для 266 нм использовались для ослабления излучения на 266, 308 и 355 нм при измерении зависимости сигнала люминесценции от энергии импульса.

Синглетный кислород O<sub>2</sub> ( $a^1\Delta_g$ ) был обнаружен по его люминесценции в ближнем ИК-диапазоне в полосе а-Х (0-0) с максимумом на 1,27 мкм, которая регистрировалась перпендикулярно направлению лазерного луча широкополосным фотоприемником ближнего ИК-диапазона на основе InGsAs-фотодиода G12180-250A (Hamamatsu), который описан в работе Гольдорта и др. [99]. Комбинация кремниевой пластины 0.4 мм с интерференционным фильтром (пик пропускания 1270 нм, в максимуме – 92,5%, полуширина пропускания – 30 нм) использовалась для регистрации ИК-люминесценции в узком спектральном

диапазоне в области около 1,27 мкм. Сигналы люминесценции были получены путем усреднения серии из 1024 импульсов.

## 2.2. Экспериментальные методы, использующиеся для изучения фотодиссоциации изопророксида титана, гексакарбонила вольфрама и лазерного испарения вольфрамсодержащих и титансодержащих соединений

### 2.2.1. Спектр поглощения

Для получения спектров поглощения изопророксида титана используется кварцевая цилиндрическая кювета с исследуемым веществом и спектрофотометр Varian Cary 50 для видимого и ультрафиолетового диапазона. Кювета продувается аргоном для снижения содержания паров воды. Далее в кювету помещается капля изопророксида титана. Так как данное вещество является летучим, через некоторое время кювета заполняется парами изопророксида Ti. После того, как кювета заполнилась парами летучего соединения, она помещается в спектрофотометр, где и снимаются спектры поглощения в газовой фазе при комнатной температуре. Длина оптического пути составляет 10 см.

### 2.2.2. Времяпролетная масс-спектрометрия

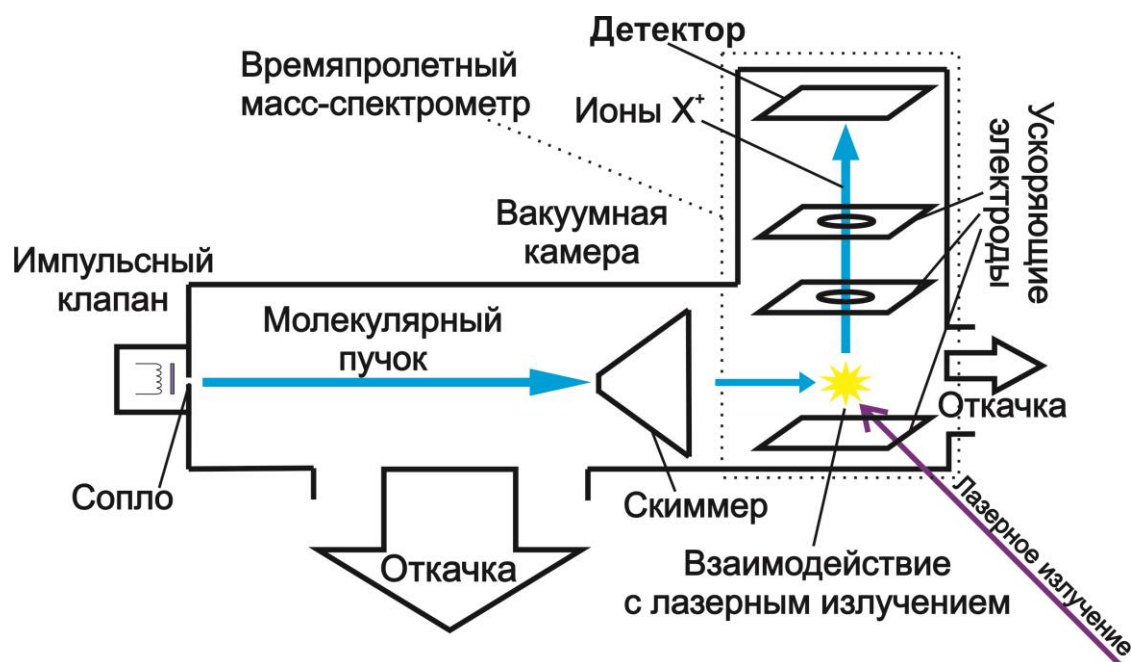


Рисунок 10 - Схема экспериментальной установки для получения времяпролетных масс-спектров и карт скоростей [100]

Для получения масс-спектров используется установка, изображенная на рисунке (Рисунок 10). Основной частью установки является высоковакуумная камера, откачиваемая турбомолекулярным насосом с азотной ловушкой. Внутри камеры находится импульсный электромагнитный клапан, два скиммера, формирующие узкий молекулярный пучок и времяпролетный масс-спектрометр в конфигурации Уайли и Макларена (W. C. Wiley and I. H. McLaren) [101] (Рисунок 11). Молекулы, эффективно охлаждаются при формировании молекулярного пучка и проходят через два скиммера (2,5 и 3,5 мм диаметром), первый расположен в 50 мм от сопла, второй в 150 мм от первого скиммера. Молекулярный пучок проходит по центру между двух электродов (репеллера и экстрактора) в 6 мм от каждого, здесь также происходит взаимодействие лазерного излучения с пучком. В этой стандартной установке электростатические линзы состоят из трех электродов: репеллера, экстрактора и заземленного электрода с отверстиями диаметром 16мм. Горизонтально поляризованное излучение (параллельно движению молекулярного пучка) со спектральной шириной  $0.2 \text{ см}^{-1}$  и с энергией импульса от 20 до 4700 мкДж фокусируется в область взаимодействия с помощью линзы, фокусное расстояние которой 15 см. Образующиеся ионы из области ионизации попадают во времяпролетную трубу. На выходе времяпролетной трубы ионы регистрируются с помощью детектора, состоящего из шевронной сборки двух микроканальных пластин и люминесцентного экрана.

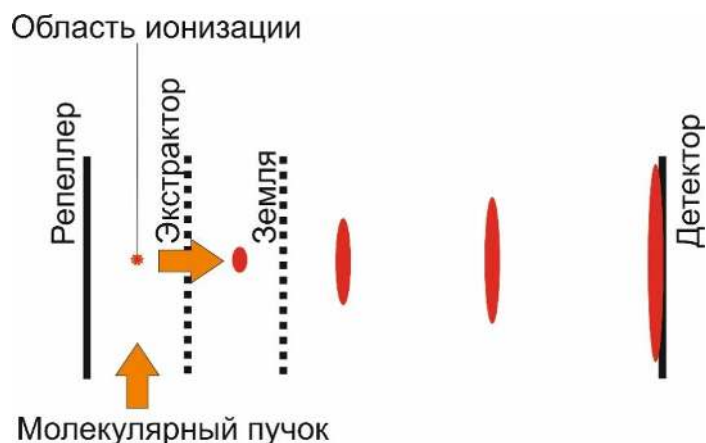


Рисунок 11 - Масс-спектрометр Уайли – Макларена, красным цветом схематично показано движение облака ионов [101]

### 2.2.3. Визуализация карт скоростей

Для более детального описания механизма диссоциации веществ применяется метод визуализации карт скоростей. Данный метод схож с времяпролетной масс-спектрометрией, однако, он дает информацию о начальной скорости фотофрагментов и направлениям разлета ионов по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения.

Для регистрации карт скоростей используются открытые электроды, работающие как линзы, для того, чтобы собрать ионы с одинаковыми скоростями и направлением в одну точку, пренебрегая тем, где они появились. Однако, если ионы имеют некоторые поперечные скорости, то они соберутся не в одну точку, а будут иметь некоторое распределение.

При движении в пролетной трубе ионы образуют так называемую Ньютоновскую сферу (распределение ионов по скоростям), на поверхности которой они располагаются, причем размеры сферы определяются произведением скорости ионов и времени пролета.

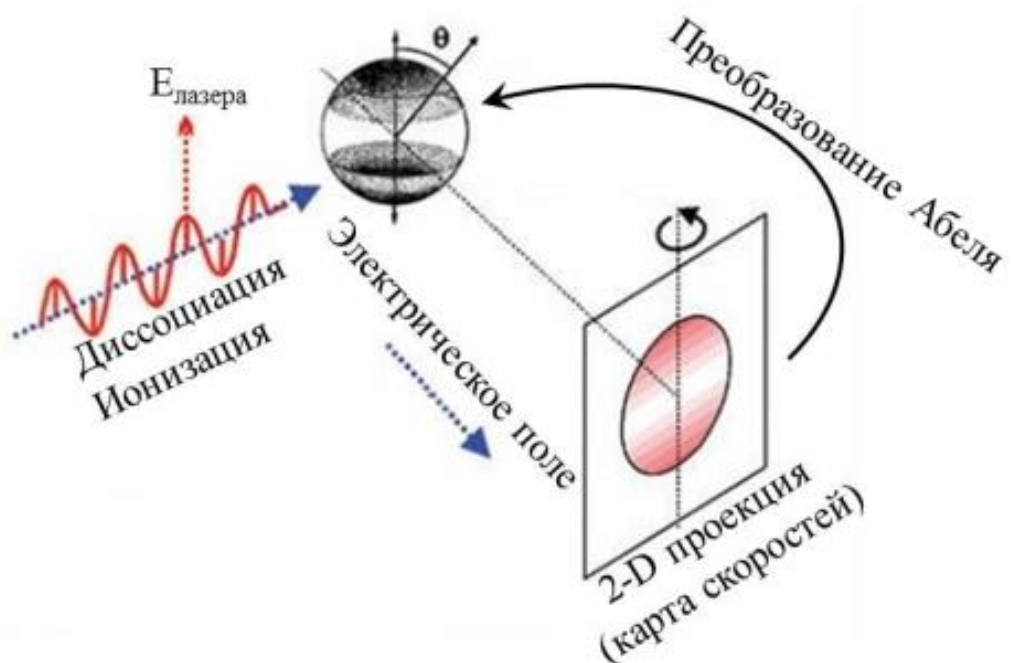


Рисунок 12 - 2D проекция (карта скоростей) трехмерного распределения по углам ионов на плоскость [61]

При проекции на экран детектора сфера преобразуется в круг (Рисунок 12), на котором распределение может быть неравномерным в связи с симметрией перехода исходной молекулы. Для того, чтобы восстановить исходную сферу с 2D проекции на экране детектора используют математические алгоритмы. Например, обратное преобразование Абеля.

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (9)$$

Обратное преобразование Абеля продемонстрировано в уравнении (9), где  $s(r)$  – проекция сферической функции на плоскости,  $f(r)$  – функция, полученная в экспериментах. Затем его можно использовать для восстановления исходного распределения, поскольку теперь у нас есть рецепт получения  $s(r; z_0)$  для каждой строки  $f(x; z_0)$  проецируемого изображения.

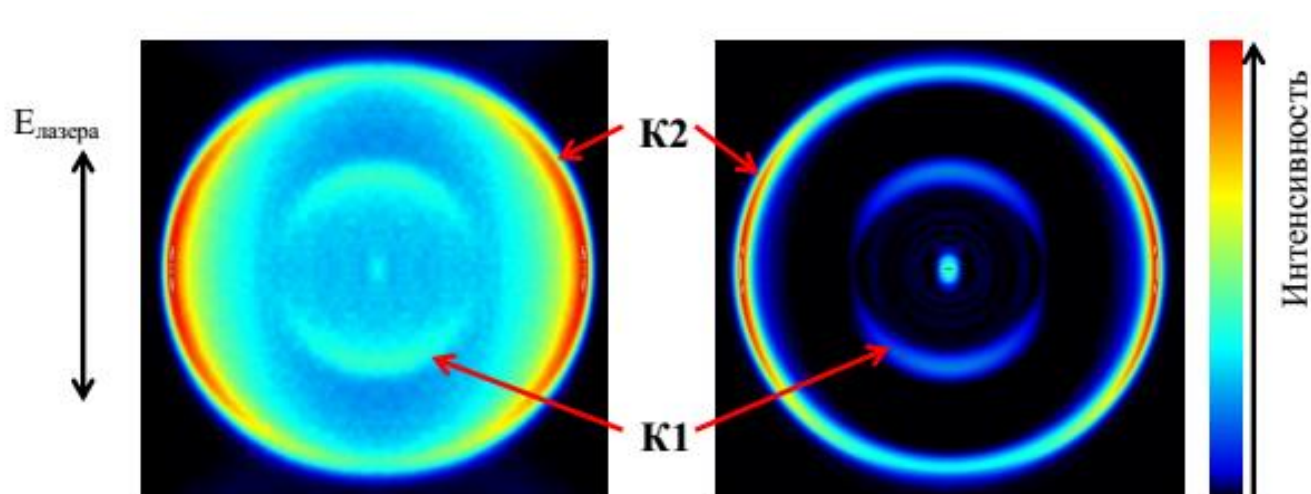


Рисунок 13 - Примеры карты скоростей до (слева) и после преобразования Абеля для молекулы иода [102]

Примеры карт скоростей до и после преобразования Абеля при фотодиссоциации молекулы иода излучением 447,34 нм показаны в работе [102] (Рисунок 13). На картах скоростей видно два канала фотодиссоциации молекулы K1 и K2, скорость молекул для первого канала больше, чем для второго канала, а также ионы для первого канала летят параллельно поляризации излучения, для второго канала – перпендикулярно. Также, в левой части рисунка (см. Рисунок

13) изображены карты скоростей после преобразования Абеля – центральный срез Ньютоновских сфер двух каналов.

Распределение по скоростям можно извлечь из карт скоростей после обратного преобразования Абеля суммированием по углам. Пример распределений показан ниже (Рисунок 14).

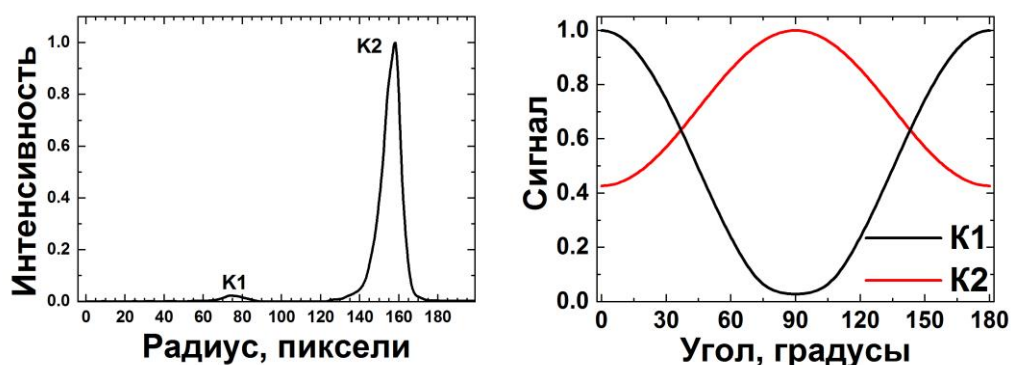


Рисунок 14 - Пример распределений в зависимости от радиуса (слева) и угла (справа) после преобразования Абеля для молекулы иода, соответствующие картам скорости, показанных на рисунке выше (см. Рисунок 13) [102]

Технически это осуществляется следующим образом. Выбор интересующего по массе иона осуществляется с помощью импульсного напряжения, подаваемым на одну из микроканальных пластин. Импульс по длительности варьировался от 200 до 400 нс, в зависимости от иона. CCD камера фиксирует изображения на люминесцентном экране каждый импульс. Времена синхронизации для лазера, клапана, детектора и камеры контролируются цифровым генератором импульсов в повторяющемся режиме с частотой 1 Гц. Изображения с CCD камеры копятся (более 1000 импульсов) на ПК в программе, написанной коллегой из ИХКГ СО РАН, Дозморовым Николаем Владимировичем. Последующая обработка происходит в программе Давис [103]. В данной программе выполняется симметризация карт скоростей и преобразование Абеля [104]. Преобразованные изображения содержат всю необходимую информацию, чтобы извлечь полное трехмерное распределение по величине и направлению скоростей фотофрагментов.

### 2.2.4. Молекулярный пучок

В случае фотодиссоциации летучих соединений, газовая смесь, находящаяся в объеме клапана 1 включает в себя чистый He, O<sub>2</sub> или их смесь в разных пропорциях с парами гексакарбонила вольфрама или изопророксида титана. Полное давление в камере клапана составляет 2 атм. Для определения объемного расхода газа используются ротаметр. По системе труб смесь газов или чистый газ проходят через кювету с исследуемым веществом. Кювета для изопророксида титана состоит из двух сообщающихся емкостей цилиндрической формы (Рисунок 15 а)). Данная конструкция не позволяет жидкости попадать в систему труб. Для гексакарбонила вольфрама используется кювета цилиндрической формы (Рисунок 15 б)), наполненная кварцевой ватой с порошком гексакарбонила вольфрама. Таким образом газ насыщается парами одного из этих малолетучих веществ. Далее газовый поток с исследуемым веществом попадает в импульсный клапан.

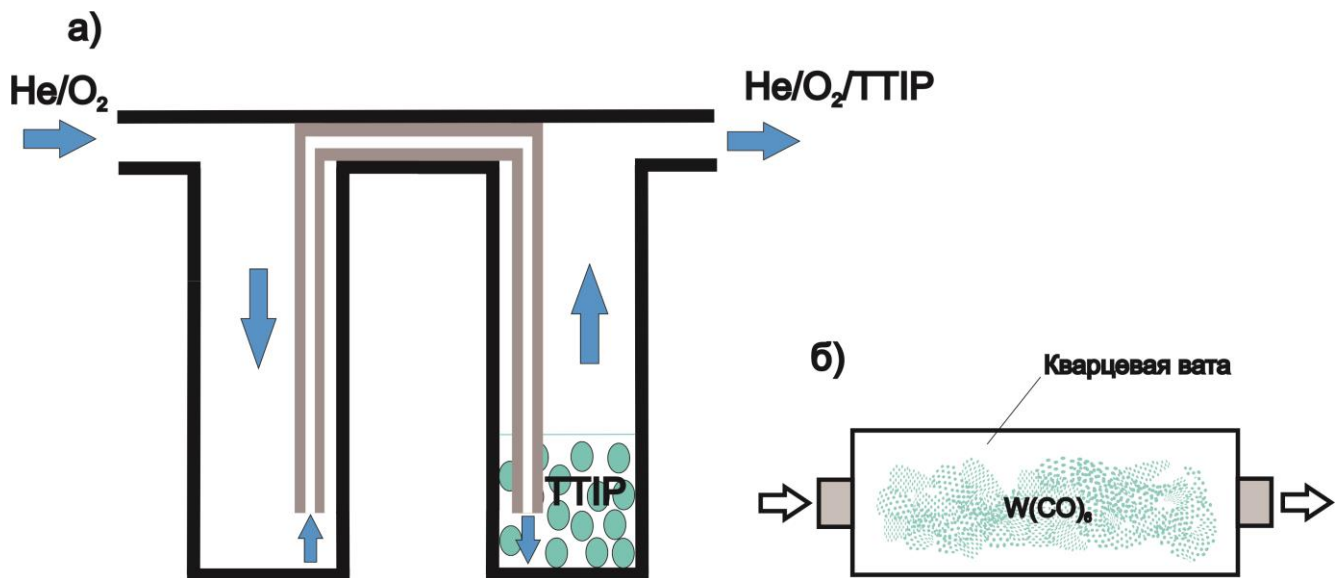
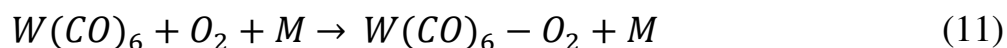
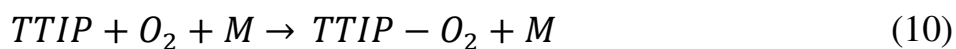


Рисунок 15 - Кюветы для: а) изопророксида титана и б) гексакарбонила вольфрама

Импульсный клапан применяется для формирования молекулярного пучка и генерации Ван-дер-Ваальсовых комплексов. При открытии клапана происходит адиабатическое расширение заранее приготовленной газовой смеси в объем вакуумной камеры, при этом газ охлаждается до температуры в несколько



Кельвин. Диаметр сопла составляет 0,34 мм. На выходе из сопла клапана частицы сталкиваются между собой, при этом в охлаждающейся струе газа возможно образование Ван-дер-Ваальсовых комплексов (10 – 11):



где  $M$  – третья частица (атом или молекула газа носителя), уносящая выделяющуюся при образовании комплекса энергию. На расстоянии порядка 10÷15 калибров и более от сопла клапана плотность газовой струи уменьшается настолько, что дальнейшие столкновения между частицами становятся очень маловероятными. Далее узкая часть молекулярного пучка выделяется специальными селекторами – скиммерами. Расстояние от импульсного клапана до скиммера составляет 60 мм. Диаметр отверстия в скиммере - 3 мм. Охлажденный и сформированный пучок попадает в область фотовозбуждения молекул и фотоионизации фрагментов.

### 2.2.5. Лазерное испарение

Метод лазерного испарения реализовался следующим образом: атомы титана и вольфрама, а также их оксиды получались путем направления излучения на титановую или вольфрамовую фольгу, монокристалл  $TiO$ , спрессованный диоксид титана, титановый или вольфрамовый стержни, прикрепленные рядом с соплом (Рисунок 16). На образец подавалось излучение второй или четвертой гармоники твердотельного Nd:YAG лазера, длины волн которых 532 и 266 нм, соответственно. В область ионизации вводилось излучение четвертой гармоники, получаемой из второй гармоники Nd:YAG лазера, а в ряде экспериментов, четвертой + второй гармоники, действующих одновременно. В этих экспериментах использовались в качестве газа-носителя – гелий, кислород и смесь 10% кислорода в гелии, а также аргон.

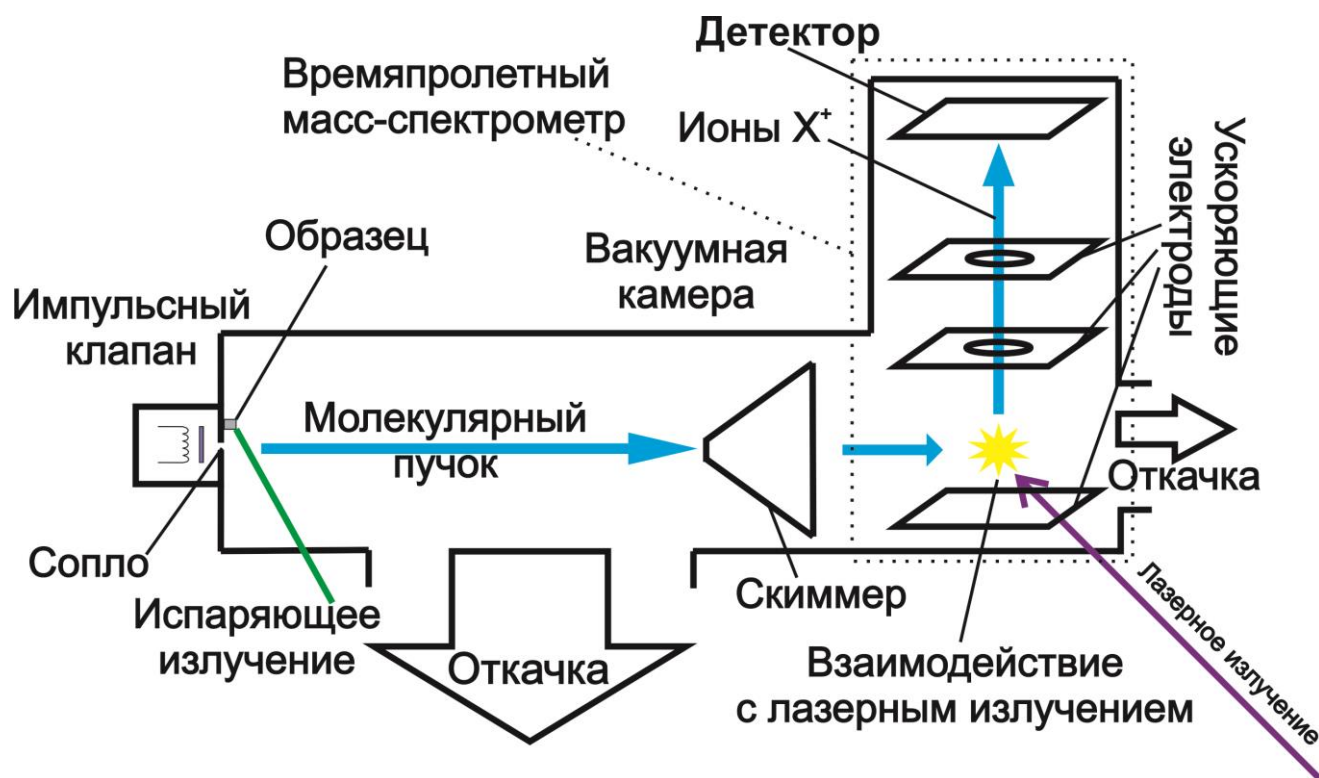


Рисунок 16 - Экспериментальная установка при лазерном испарении

## 2.2.6. Калибровка

### 2.2.6.1. Калибровка масс-спектров

Для калибровки масс-спектров исследуемых веществ была использована фотоионизация молекул иода  $I_2$ .

Суть метода заключается в использовании двух квантов четвертой гармоники Nd:YAG лазера для возбуждения молекулы. Данная длина волны лежит в области поглощения молекулы йода  $I_2$  [105]. Эксперименты с молекулой иода проводились с использованием газовой смеси ( $I_2+He$ ) суммарным давлением в клапане 3 атмосферы, газ носитель гелий, доля паров иода в смеси составляла  $\sim 0,08\%$  (соответствует давлению паров при комнатной температуре [106]). Газовая смесь была получена продуванием гелия через кювету с кристаллическим иодом.

Ниже приведен масс-спектр ионов иода (Рисунок 17). На этом рисунке обозначены два пика иода –  $I^+$  с массой 127 а.е.м. и  $I_2^+$  с массой 254 а.е.м. Зная, что время зависит от массы как  $t = A + B\sqrt{m}$ , были найдены константы A и B.

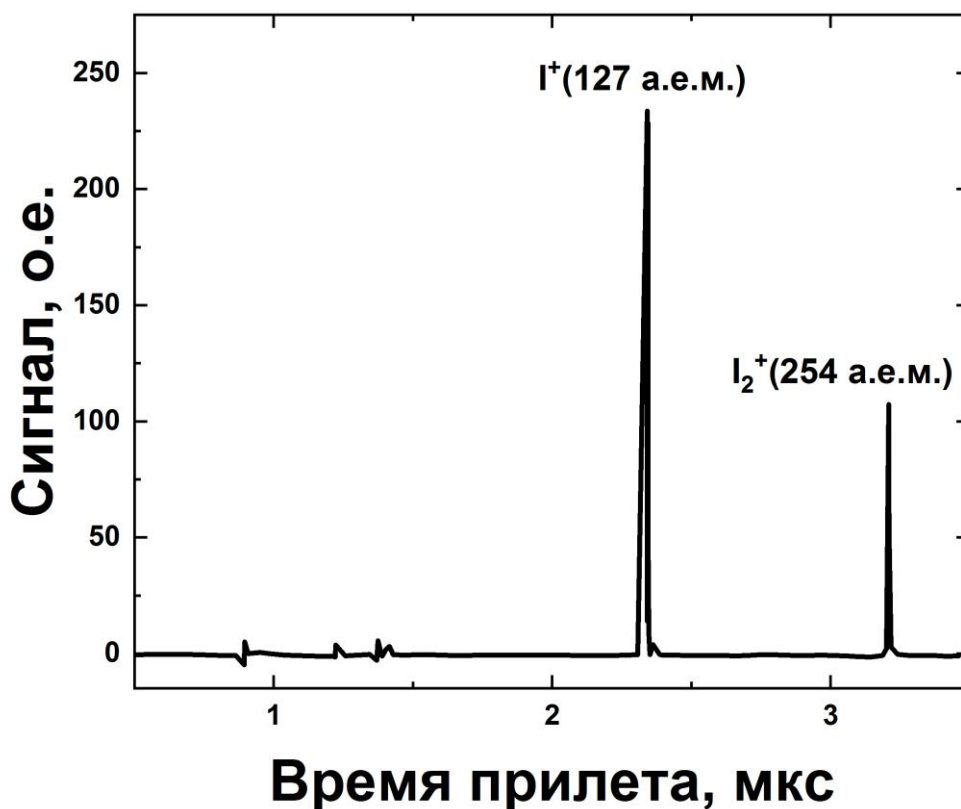


Рисунок 17 - Масс-спектр ионов иода ( $I^+$  и  $I_2^+$ )

Используя калибровку, можно перейти к масс-спектрам фотофрагментов исследуемых веществ.

#### 2.2.6.2. Калибровка изображений карт скоростей

Для калибровки экрана была использована фотодиссоциация молекулы иода, у которой известна энергия связи, а также при возбуждении двухатомной молекулы, вся энергия кванта переходит в кинетическую энергию разлетающихся атомов иода. При этом можно довольно точно откалибровать экран по энергии, так как каналы диссоциации имеют узкое распределение по энергии.

В статье [100] имеются данные по каналам диссоциации молекулы  $I_2$  при использовании излучения с длиной волны 266 нм. Излучение было поляризовано горизонтально.

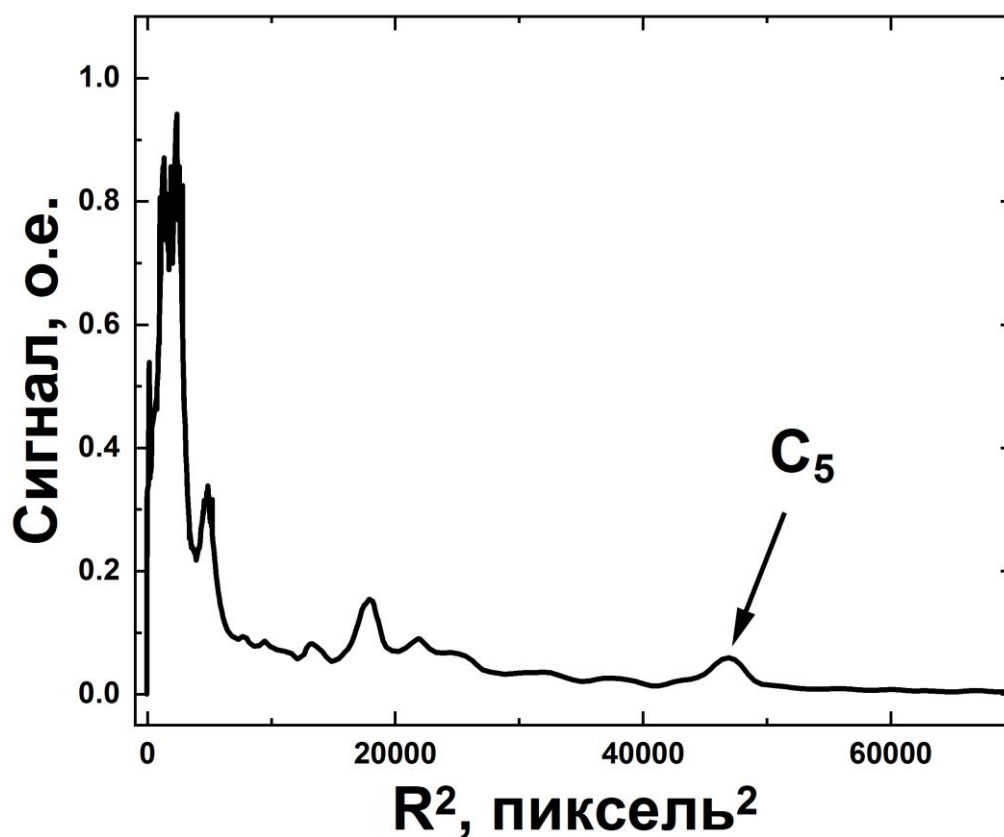


Рисунок 18 - Распределение по кинетической энергии фотофрагмента (КЭФ), полученное в результате инверсии изображений карт скоростей

Выше приведено полученное распределение по кинетической энергии (Рисунок 18). На этом рисунке обозначен канал  $C_5$  (обозначение из работы [100]) для диссоциации молекулы иода с известной кинетической энергией образующихся атомов I, равной 1.016 эВ. Эта калибровка позволяет по величине радиуса изображения облака фотоионов на детекторе определять кинетическую энергию соответствующего фотофрагмента.

## Глава 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

## 3.1. Фотолюминесценция синглетного кислорода в столкновительных комплексах изопрен-кислород

Для того, чтобы понять, какое излучение использовать для проверки механизмов образования синглетного кислорода из комплексов изопрен-кислород следует обратиться к спектру поглощения комплексов и отдельных молекул. Ниже (Рисунок 19) представлен спектр поглощения, обеспечиваемый столкновительными комплексами изопрена с кислородом.

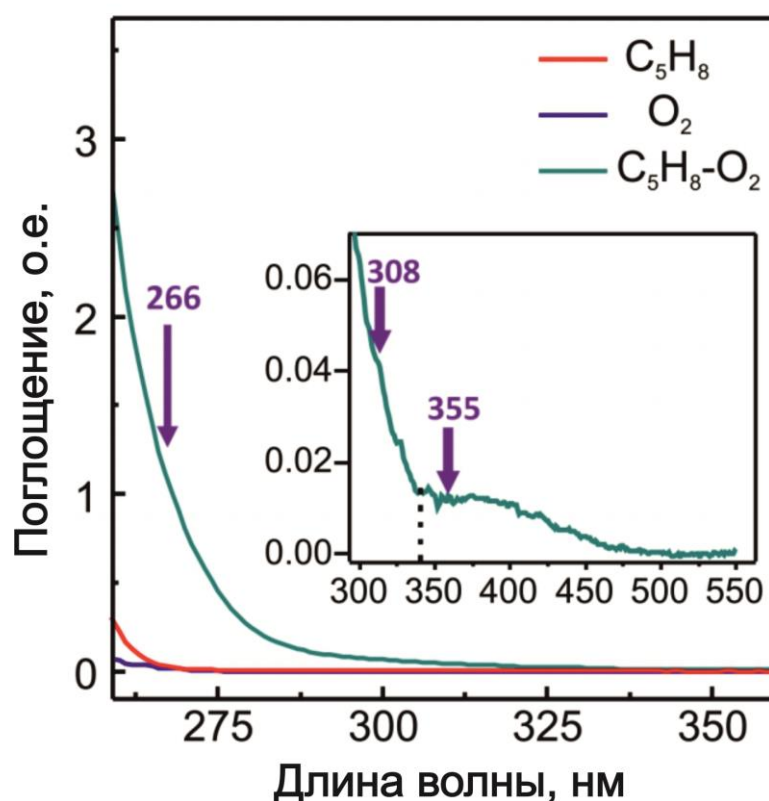


Рисунок 19 - Спектр, представленный на основном графике, соответствует спектру поглощения изопрена с кислородом  $C_5H_8$  (516 мбар) -  $O_2$  (81 бар) в газовой фазе (оптическая длина  $l=5,5$  см) [107]. Длинноволновая часть спектра поглощения столкновительных комплексов изопрен-кислород, полученного после вычитания спектров индивидуального изопрена (красная линия) и кислорода (синяя линия), представлена (темно-голубая линия) на вставке. Стрелками показаны длины волн лазерного излучения, использовавшиеся в данной работе для возбуждения столкновительных комплексов  $C_5H_8-O_2$ . Короткая пунктирная линия соответствует линии разделения спектра на полосы, соответствующие переходам двойной спин-флип и усиленное  $T \leftarrow S$  поглощение, использованного в работе для количественных оценок (см. текст).

Спектр поглощения комплекса  $C_5H_8-O_2$  подобен спектру, представленному Пыртовой и др. [32], длинноволновая часть спектра на вставке масштабирована. Спектр содержит несколько вкладов. Коротковолновая часть соответствует возбуждению состояния Герцберг III  $O_2$  в комплексе. Установлено, что форма спектра поглощения столкновительными комплексами  $X-O_2$  в этой полосе для различных  $X$  подобна форме спектра поглощения для свободной молекулы кислорода  $O_2$  [14-16], имеющем длинноволновую границу около 290 нм. Длинноволновое плечо на вставке (см. Рисунок 19), начинающееся после 350 нм, подобно спектру, который наблюдал Эванс [46] при поглощении изопрена, растворенного в насыщенном кислородом хлороформе при 130 атм. Оба эти спектра отсутствуют в чистом изопрене или кислороде, но проявляются в их смеси. Небольшую разницу в форме этих спектров можно объяснить различием в распределении по межмолекулярным расстояниям и ориентации в столкновительных комплексах  $C_5H_8-O_2$  в газовой фазе и столкновительных комплексах  $C_5H_8-O_2$ , растворенных в хлороформе. Эванс отнес эту полосу к синглет-триплетному ( $T_1 \leftarrow S_0$ ) переходу в изопрене, который резко усиливается в столкновительном комплексе  $C_5H_8-O_2$ . На рисунке (см. Рисунок 19) при длинах волн короче 350 нм, а также в спектре, зарегистрированном Эвансом [46], наблюдается увеличение поглощения. Это поглощение, начинающееся на синем краю усиленной полосы поглощения  $T_1 \leftarrow S_0$ , соответствует переходу двойной спин-флип. В отличие от поглощения в состояние Герцберг III и на переходе  $T_1 \leftarrow S_0$ , поглощение в процессе двойной спин-флип не является результатом усиления поглощения, существующего в отдельных молекулах. Переход двойной спин-флип реализуется только в комплексе. Длинноволновый спад полосы перехода двойной спин-флип также может давать незначительный вклад в поглощение при 355 нм. В итоге можно заключить, что в комплексе  $C_5H_8-O_2$  излучение при 266 нм возбуждает состояние Герцберг III кислорода, при 308 нм – переход двойной спин-флип и при 355 нм – преимущественно усиленный в комплексе переход  $T_1 \leftarrow S_0$ .

Ниже (Рисунок 20) показаны временные профили сигнала ИК-люминесценции на 1.27 мкм, возникающие после импульсного возбуждения чистого кислорода и газовой смеси изопрена с кислородом при повышенном давлении O<sub>2</sub>.

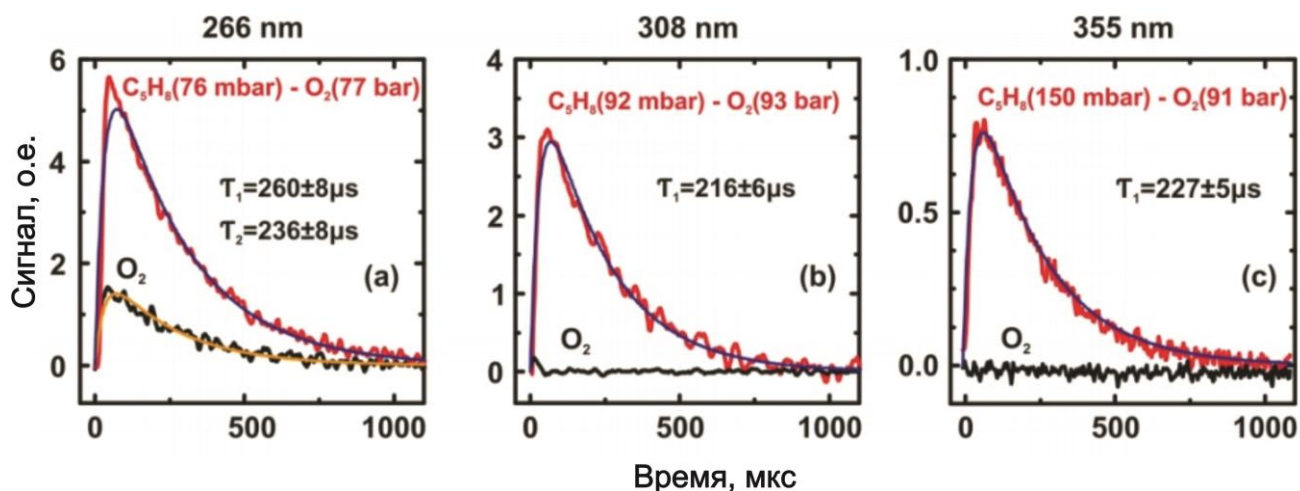


Рисунок 20 - Временные профили сигнала люминесценции на 1.27 мкм, наблюдаемые после возбуждения газовой смеси изопрена и кислорода на длинах волн 266, 308 и 355 нм. Также представлены аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных временных профилей биекспоненциальными кривыми. Значение времени спада  $\tau_1$  на рисунках (а)-(в) принадлежит профилю для смеси C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>,  $\tau_2$  на рисунке (а) – для чистого O<sub>2</sub>. Указанная погрешность соответствует значению одного стандартного отклонения.

Сигналы люминесценции, регистрируемые в чистом кислороде на всех длинах волн возбуждающего излучения, были в несколько раз меньше (или отсутствовали), чем сигналы в изопрен-кислородной смеси во всем используемом диапазоне давления кислорода. Таким образом, при возбуждении столкновительные комплексы изопрен-кислород вносят основной вклад в образование синглетного кислорода. Также можно заметить, что амплитуда сигнала ИК-люминесценции и его временной профиль, измеренные как в смесях изопрена с кислородом, так и в чистом кислороде, не зависят от количества лазерных импульсов, поэтому можно исключить накопление и влияние любых продуктов, которые могли образоваться при облучении смеси. Эти кривые очень хорошо согласуются с биекспоненциальными временными профилями, показанными на рисунке (см. Рисунок 20). При возбуждении на длине волны 266 нм, где сигнал был выше, был зарегистрирован спектр люминесценции синглетного кислорода, который приведен в работе [108] (Рисунок 21).

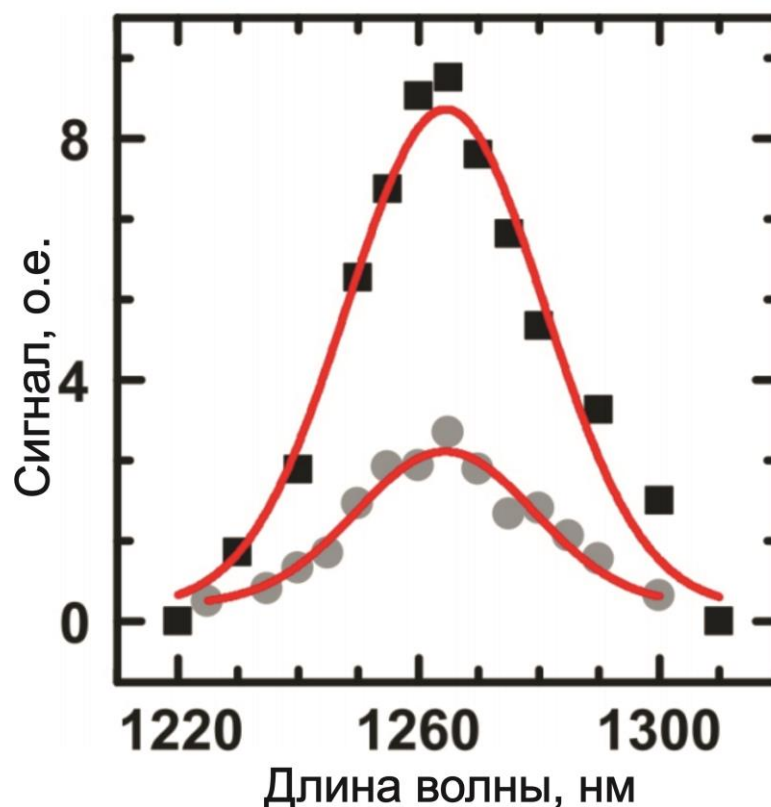


Рисунок 21 - Спектр ИК-люминесценции синглетного кислорода после фотовозбуждения смеси  $C_5H_8$ (147 мбар)- $O_2$ (83 бар) (черные квадраты) и чистого кислорода (серые кружки) лазерным излучением на длине волны 266 нм [108].

Значения времени затухания сигнала люминесценции  $\tau_1$ , (см. Рисунок 20), ожидаемы для синглетного кислорода. Пыррева и др. обсудили процессы, которые описывают кинетику затухания люминесценции синглетного кислорода в газовой смеси изопрен-кислород при 266 нм [32]. Был сделан вывод, что время спада определяется скоростью тушения кислородом (константа скорости  $k_q^{Ox}$ ) и скоростью тушения ( $k_q^{Iso}$ ) и реакции ( $k_r$ ) с изопреном. Экспериментальные данные позволили Пырревой и др. [32] оценить сумму последних двух констант скоростей  $(k_r + k_q^{Iso}) = (2 \pm 1) \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Ранее Трушина и др. [30] определили константу скорости  $k_q^{Ox} = (1,93 \pm 0,02) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Используя данные значения, можно оценить характерное время затухания в смеси  $C_5H_8$  (76 мбар)- $O_2$  (77 бар), которое должно быть равным 257 мкс. Это значение очень близко к числу 260 мкс, найденному для временного профиля, представленного на рисунке (см. Рисунок 20а). Значения, (см. Рисунок 20 б) и в))



также близки к рассчитанным для величин парциального давления, используемого в экспериментах.

Измеренные зависимости амплитуды люминесценции от энергии лазерного импульса представлены ниже (Рисунок 22).

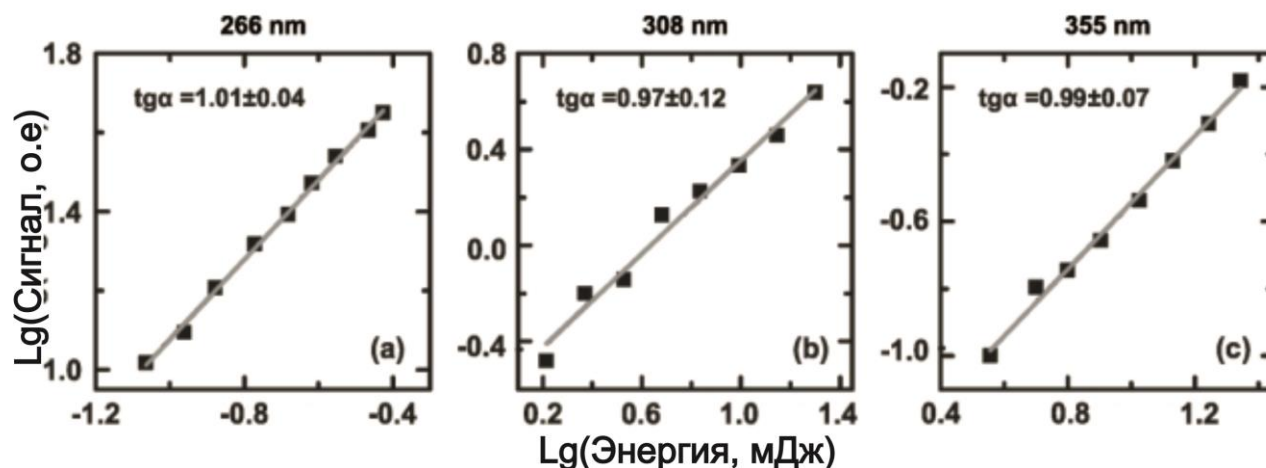
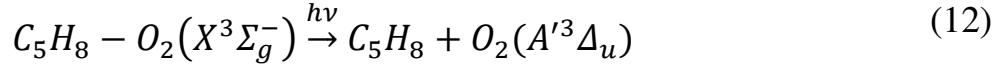


Рисунок 22 - Зависимость амплитуды люминесценции синглетного кислорода от энергии лазерного импульса, наблюдаемой после УФ-фотовозбуждения смеси  $C_5H_8-O_2$  при повышенном давлении кислорода. Погрешность, указанная для наклона аппроксимирующих линий, соответствует удвоенному стандартному отклонению, погрешность найдена с помощью аппроксимации методом наименьших квадратов.

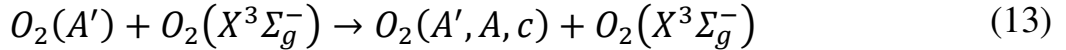
Значения наклона, близкие к единице, указывают на то, что образование синглетного кислорода является однофотонным процессом на всех трех длинах волн возбуждения, как это было обнаружено в работе [32] для возбуждения на длинах волн 248 и 266 нм. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что однофотонное возбуждение комплексов  $C_5H_8-O_2$  в полосах усиленного в комплексе перехода кислорода в состояние Герцберга III  $T_1 \leftarrow S_0$  приводит к образованию синглетного кислорода. Ниже обсудим механизм появления синглетного кислорода.

Фотовозбуждение на длине волны 266 нм вызывает люминесценцию синглетного кислорода как в чистом  $O_2$ , так и в смеси  $C_5H_8-O_2$  (см. Рисунок 21). Механизм фотогенерации синглетного кислорода при повышенном давлении чистого кислорода определяется вкладом стокновительных комплексов  $O_2-O_2$ , как это было установлено в работах [30-31]. В работе [32] было предложен возможный механизм генерации синглетного кислорода из комплексов  $C_5H_8-O_2$  при возбуждении на 266 нм, который состоит из нескольких последовательно

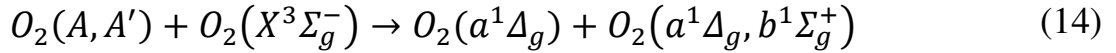
идущих каналов. Первый канал, похожий на тот, который установили в работах [30-31], для возбуждения столкновительных комплексов  $O_2-O_2$  и  $N_2-O_2$ , протекает через возбуждение молекул кислорода в комплексах в состояние Герцберга III:



После этого происходит быстрое установление равновесия между тремя близкими по энергии состояниями Герцберга I ( $A^3\Sigma_u^+$ ), II ( $c^1\Sigma_u^-$ ) и III ( $A'^3\Delta_u$ ) [30]:



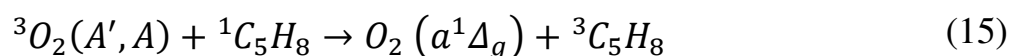
За процессом (13) следует дальнейшая столкновительная триплет-триплетная аннигиляция, дающая образование синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$ , процесс подробно рассмотрен Трушиной и др. [31]:



с последующей быстрой столкновительной релаксацией  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в состояние  $O_2(a^1\Delta_g)$  [109]. Здесь следует учитывать, что присутствие изопрена обеспечивает новые процессы тушения синглетного кислорода. Указанные выше параметры скорости тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  в столкновении с изопреном [32] позволяют оценить роль этого процесса. Оценки показывают, что он оказывает лишь незначительное влияние на время затухания люминесценции без влияния на амплитуду сигнала. В то же время тушение второго синглетного состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , возникающего в процессе (14), может иметь существенное влияние на выход  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Известно, что тушение синглетного состояния  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  с переходом в нижележащее состояние  $O_2(a^1\Delta_g)$  ненасыщенными углеводородами происходит быстрее примерно на 4 порядка по сравнению с тушением  $O_2(a^1\Delta_g)$  в основное состояние  $O_2$  (см. перечень скоростей тушения, приведённые в табл. статьи [110]).

В проведенных экспериментах настоящей работы соотношение концентраций изопрена к кислороду  $[C_5H_8]/[O_2] = 10^{-3}$ . Это означает, что тушение  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  изопреном происходит во временном масштабе, намного меньшем, чем наблюдаемое время затухания люминесценции  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Более того, это

тушение может включать химическую реакцию изопрена с  $O_2$  ( $b^1\Sigma_g^+$ ), что снижает конечный выход  $O_2$  ( $a^1\Delta_g$ ). Редди (Reddy) [111] обнаружил, что выход продуктов реакции должен быть равен единице, что указывает на то, что каждая молекула  $O_2$  ( $b^1\Sigma_g^+$ ) реагирует с пренебрежимо малым вкладом столкновительной релаксации  $O_2$  ( $b^1\Sigma_g^+$ )  $\rightarrow$   $O_2$  ( $a^1\Delta_g$ ). Результаты измерений квантового выхода  $O_2$  ( $a^1\Delta_g$ ) в работе [111], соответствуют этому ожиданию. Также может появиться синглетный кислород в процессе сенсбилизации триплетным изопреном, появляющимся в процессе

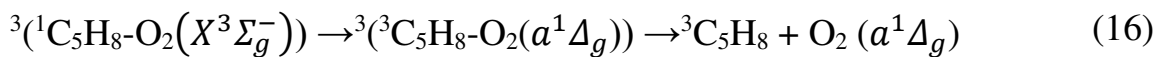


По оценкам, вклад этого процесса очень мал, поскольку концентрация молекул кислорода выше, чем концентрация изопрена, на два-три порядка в настоящих условиях [32].

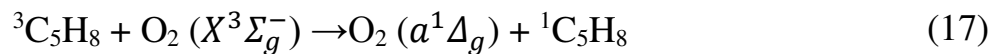
Полученные данные позволяют количественно оценить рост сечения поглощения фотона кислородом в полосе Герцберга в комплексе по сравнению с изолированной молекулой  $O_2$ . Здесь следует обратить внимание на то, что выход синглетного кислорода, обеспечиваемый вкладом комплексов  $C_5H_8-O_2$  примерно в 2.5 раза выше по сравнению с вкладом комплексов  $O_2-O_2$  (см. Рисунок 20 а)). В этом эксперименте концентрация  $C_5H_8$  ниже, чем концентрация  $O_2$ , в 1000 раз. Таким образом, можно сделать вывод, что усиление столкновительного поглощения  $O_2$  в полосах Вульфа для комплекса  $C_5H_8-O_2$  выше примерно в 1000 раз по сравнению с усилением в комплексе  $O_2-O_2$ . Шардананд (Shardanand) [112] оценил фактор усиления поглощения в столкновительном комплексе  $O_2-O_2$  примерно в 1000 раз выше, по сравнению с поглощением свободной молекулы  $O_2$ . Это позволяет оценить коэффициент усиления поглощения  $O_2$  с переходом в состояние Герцберга III в столкновительном комплексе  $C_5H_8-O_2$  по сравнению с поглощением свободной молекулы  $O_2$  примерно в  $10^6$  раз.

При фотовозбуждении на длине волны 308 нм синглетный кислород образуется только в смеси  $C_5H_8-O_2$  (см. Рисунок 20 б)). Принимая во внимание выше приведенную оценку положения максимума полосы перехода двойной

спин-флип на  $\approx 300$  нм, можно заключить, что длина волны 308 нм расположена на красной стороне этой полосы в комплексе  $C_5H_8-O_2$ . Возбуждение столкновительного комплекса изопрен-кислород в полосе перехода двойной спин-флип соответствует кооперативному возбуждению через разрешенный по полному спину переход с одновременным изменением спина обоих партнеров. Такое возбуждение приводит к образованию синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  и триплетного изопрена  ${}^3C_5H_8$  в процессе

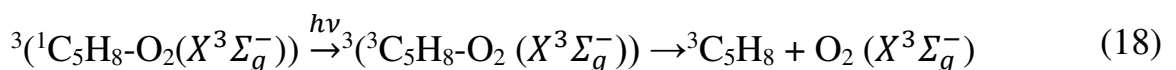


Ранее, Пыряева и др. [32] оценили, что диссоциацию триплетной молекулы изопрена, образующейся в процессе (16), можно исключить. Энергию нижнего триплетного состояния в изопрене можно определить с учетом спектрального положения 0-0 полосы перехода  $T_1 \leftarrow S_0$  в изопрене, найденной в статье [46]. Указанное значение  $21\,000\text{ см}^{-1}$  [46] соответствует значению  $\Delta E_{T-S} \approx 2,6$  эВ, что выше, чем энергия, необходимая для возбуждения кислорода в состояние  $a^1\Delta_g$  (0,977 эВ). Это позволяет ожидать, что триплетный изопрен может сенсibiliзировать появление синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  в процессе:



Следовательно, можно ожидать, что возбуждение полосы перехода двойной спин-флип столкновительных комплексах  $C_5H_8-O_2$  может сопровождаться образованием двух молекул синглетного кислорода.

Фотовозбуждение на 355 нм приводит к люминесценции синглетного кислорода только в смеси  $C_5H_8-O_2$  (см. Рисунок 20 в)). Длина волны 355 нм соответствует спектральному диапазону, в котором красная сторона полосы перехода двойной спин-флип перекрывается с синей стороной полосы усиленного поглощения  $T \leftarrow S$ . Усиленное поглощение  $T \leftarrow S$  в столкновительном комплексе  $C_5H_8-O_2$  - это процесс, приводящий к образованию изопрена в состоянии  $T_1$  без изменения спина кислорода



Диссоциацию молекул изопрена, возникающую в процессе (18), также, как и для процесса (16), можно исключить. Появляющийся триплетный изопрен может образовывать синглетный кислород  $O_2$  ( $a^1D_g$ ) в процессе (17). Можно количественно оценить фактор увеличения поглощения  $T \leftarrow S$ , вызванный столкновениями (3.21), для 1,3-бутадиена ( $C_4H_6$ ), имеющего аналогичные молекулярные орбитали  $\pi$ -системы, участвующей в переходе  $T_1 \leftarrow S_0$ . Следует отметить, что спектр усиленного синглет-триплетного поглощения в спектре столкновительного комплекса  $C_4H_6-O_2$  в растворе, также измеренный Эвансом [46], очень похож на таковой для комплекса изопрена, представленный в той же статье. Очень слабое поглощение в пределах  $T_1 \leftarrow S_0$  полосы индивидуальной молекулы  $C_4H_6$  было измерено Робинсоном (Robinson) и др. [113] в спектральном интервале 20500-23000  $cm^{-1}$  с использованием внутрирезонаторной спектроскопии. Самый интенсивный переход ( $\lambda_{max} \approx 446$  нм) в исследованном интервале соответствует сечению поглощения около  $2,5 \cdot 10^{-26} cm^2$  [113]. В спектре (см. Рисунок 19) поглощение на  $\lambda = 446$  нм ( $Abs \approx 0,004$ ) обеспечивается столкновительными комплексами  $C_5H_8-O_2$  и соответствуют сечению поглощения  $1,3 \cdot 10^{-22} cm^2$  в пересчете на концентрацию  $C_5H_8$  в смеси. Результаты квантово-химических расчетов строения Ван-дер-Ваальсовых комплексов, выполненных в работе [114] позволяют оценить расстояние между X и  $O_2$  в комплексе  $C_5H_8-O_2$  равным 4 Å. Эта величина позволяет оценить стационарную концентрацию столкновительных комплексов  $C_5H_8-O_2$  при давлении кислорода в 80 бар, и она должна составлять  $\frac{[C_5H_8-O_2]}{[C_5H_8]+[C_5H_8-O_2]} \approx 0.5$ . Из этого, наконец, можно оценить усиление  $T_1 \leftarrow S_0$  перехода в столкновительном комплексе  $C_5H_8-O_2$  в сравнении со свободными молекулами  $C_5H_8$  в примерно  $10^4$  раз.

Представленные выше результаты позволяют оценить вклад образования синглетного кислорода за счет фотовозбуждения столкновительных комплексов  $C_5H_8-O_2$  в полосах перехода двойной спин-флип (16) и усиленного  $T \leftarrow S$  поглощения (18) в условиях тропосферы. Здесь не принимается во внимание учет фотовозбуждение с переходом кислорода в состояние Герцберга III в процессе

(12), поскольку соответствующая спектральная область не представлена в тропосферном спектре солнечного излучения [113]. Максимально возможный квантовый выход синглетного кислорода, образующегося при возбуждении в полосе перехода двойной спин-флип (16), за которым следует процесс (17), равен  $\varphi_1=2$ . Фотовозбуждение в пределах усиленной T←S полосы поглощения (18), за которой следует процесс (17), может дать  $\varphi_2=1$ . Суммарная скорость фотогенерации  $^1\text{O}_2$  равна

$$W_{\text{tot}} = \varphi_1 \cdot W_1 + \varphi_2 \cdot W_2 = 2W_1 + W_2, \quad (19)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  - скорости поглощения фотонов в полосе перехода двойной спин-флип и полосе усиленного T←S поглощения, соответственно. Скорости  $W_1$  и  $W_2$  определяются интенсивностью солнечного излучения  $I$  (фотон / (см<sup>2</sup> · с · Å)), сечением поглощения  $\sigma'_{\text{C}_5\text{H}_8-\text{O}_2}$  (см<sup>5</sup> · молекула<sup>-1</sup>) столкновительного комплекса  $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$  и концентрациями изопрена и кислорода в соответствии с выражением:

$$W_{\text{tot}} = \left\{ 2 \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \sigma'_{\text{C}_5\text{H}_8-\text{O}_2}(\lambda) \cdot d\lambda + \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I(\lambda) \cdot \sigma'_{\text{C}_5\text{H}_8-\text{O}_2}(\lambda) \cdot d\lambda \right\} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{C}_5\text{H}_8] \quad (20)$$

Излучение с длинами волн короче  $\lambda_1 = 290$  нм отсутствует в спектре солнечного излучения в нижних слоях атмосферы, потому что он полностью поглощается озоновым слоем. Граница между полосой перехода двойной спин-флип и полосой усиленного T←S поглощения была проведена на  $\lambda_2 = 340$  нм (см. Рисунок 19). Верхний предел полосы усиленного T←S поглощения был выбран на  $\lambda_3 = 500$  нм, так как  $\sigma'_{\text{C}_5\text{H}_8-\text{O}_2}(\lambda)$  становится пренебрежимо малым в этом регионе. Концентрация кислорода в тропосфере на границе континентального слоя равна  $[\text{O}_2] = 5,12 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует 20,9% атмосферного давления [1]. Концентрация изопрена  $[\text{C}_5\text{H}_8] = 7 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> была принята равной ее наибольшему значению в тропосфере [1]. Спектральная зависимость сечения поглощения столкновительных комплексов  $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$   $\sigma'_{\text{C}_5\text{H}_8-\text{O}_2}(\lambda)$  имеет вид рассчитанный из спектра поглощения  $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$  (см. Рисунок 19). Численные значения  $I(\lambda)$  были взяты для Солнца, находящегося в зените под углом в 40°, из данных, опубликованных Лейтоном (Leighton) [116].

Таблица 2 - Процессы, способствующие образованию синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$ . Интенсивности рассчитаны для Солнца, находящегося в зените под углом в  $40^\circ$ , соотношения газовых примесей указаны в таблице [117].

Процесс, способствующий образованию $O_2(^1\Delta_g)$	Соответствующая сила источника
Возбуждение $O_2(^1\Sigma_g^+)$ с последующим $O_2(^1\Sigma_g^+) + M \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + M$	незначительно
Возбуждение $O_2(^1\Sigma_g^+)$ солнечным светом	$10^7-10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Поглощение солнечного света, вызванное столкновительными комплексами	$1.6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Фотолиз озона	$1.9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Сенсибилизация летучими ароматическими веществами	незначительно
Сенсибилизация $SO_2$	$4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Сенсибилизация $NO_2$	$2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Реакция $O_3 + NO$	$\leq 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Всего	$1.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
Стационарная концентрация синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ в воздухе при 1 атм	$1.7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$

Интегралы в уравнении (20) были вычислены методом трапеций и дали значение суммарной скорости, равное  $W_{\text{tot}} \approx 2,8 \cdot 10^4$  молекулы  $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  с вкладами  $2 \cdot W_1 \approx 1,0 \cdot 10^4$  молекула  $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $W_2 \approx 1,8 \cdot 10^4$  молекула  $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , обеспечиваемыми переходом двойной спин-флип и усиленным  $T \leftarrow S$  поглощением, соответственно. Более высокое значение  $W_2$  связано с более высокой интенсивностью солнечного излучения в соответствующей спектральной области. Шурат (Shurath) сопоставил различные источники синглетного кислорода в тропосфере с точки зрения обеспечиваемой ими скорости генерации  $O_2(^1\Delta_g)$  [117].

Основным источником  $^1O_2$  в тропосфере является столкновительно-индуцированное возбуждение кислорода солнечным светом в ближней ИК-области спектра, соответствующей полосе (0, 0) и (1, 0) перехода ( $T \leftarrow S$ ) со скоростью  $1,6 \cdot 10^9$  молекула  $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , рассчитанное для Солнца, находящегося в зените под углом в  $40^\circ$  [117]. Другие источники, перечисленные в Таблица 2,

опубликованной Шуратом [117], вносят меньший вклад. Можно сделать вывод, что столкновительные комплексы  $C_5H_8-O_2$  могут вносить вклад в производство синглетного кислорода в тропосфере на уровне около  $10^{-5}$  относительно суммы других известных источников.

При оценке скорости генерации, рассмотренной выше, предполагалось, что триплетный изопрен, возникающий в процессах (16) и (18), генерирует синглетный кислород в процессе (17) с вероятностью равной единице. Вообще говоря, часть триплета  $C_5H_8$  может реагировать с кислородом, что приводит к исчезновению концентрации изопрена. В предположении вероятности потери триплетного изопрена в реакции равной 1, была также получена оценка сверху для скорости исчезновения изопрена за счет фотовозбуждения его столкновительных комплексов с кислородом. В этом случае скорость расходования изопрена за счет фотовозбуждения столкновительного комплекса  $C_5H_8-O_2$  можно представить уравнением  $-\frac{d[C_5H_8]}{dt} = k \cdot [C_5H_8]$  с константой скорости

$$k = \left\{ \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \sigma'_{C_5H_8-O_2}(\lambda) \cdot d\lambda + \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I(\lambda) \cdot \sigma'_{C_5H_8-O_2}(\lambda) \cdot d\lambda \right\} \cdot [O_2] = 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \quad (21)$$

Соответствующее время изопрена равно  $\tau = \frac{1}{k} \approx 1$  год. Самый быстрый процесс, в котором изопрен расходуется в дневное время - его реакция с радикалом ОН с характерным временем 1,7 ч [1]. Это означает, что фотовозбуждение столкновительного комплекса  $C_5H_8-O_2$  в полосе перехода двойной спин-флип и усиленного T←S поглощения может сократить время жизни изопрена в тропосфере не более, чем на 0,02%.

Таким образом, в работе обнаружено образование синглетного кислорода  $^1O_2$  при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом  $C_5H_8-O_2$  в газовой фазе при возбуждении в спектральных диапазонах УФ-А и УФ-В, что указывает на протекание этих процессов в атмосфере Земли. Следует отметить, что ранее в литературе рассматривался лишь противоположный по



знаку эффект влияния изопрена, а именно: полагалось, что выделение листьями растений изопрена, реагирующего с синглетным кислородом, обеспечивает защитный механизм от повреждения листьев синглетным кислородом. Предложен механизм фотогенерации синглетного кислорода из комплексов  $C_5H_8-O_2$  в тропосфере. Выполнена количественная оценка вклада комплексов  $C_5H_8-O_2$  в общую скорость фотогенерации синглетного кислорода в тропосфере.

### 3.2. Фотодиссоциация изопропоксида титана

Для изучения фотодиссоциации изопропоксида титана необходимо знать

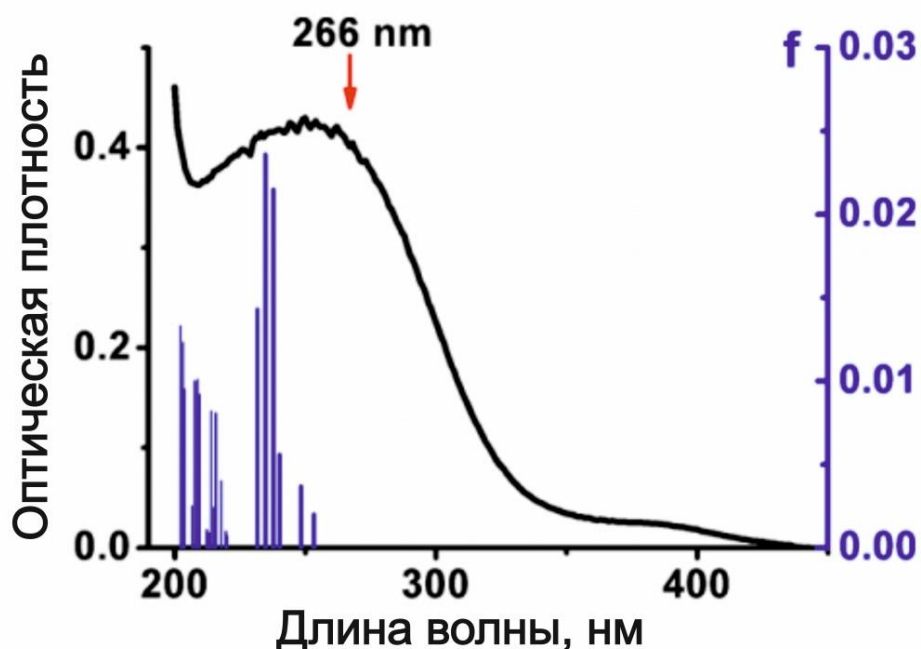


Рисунок 23 - Спектр поглощения газообразного тетраизопропоксида титана (ТТИР) при  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , полученный на спектрофотометре Varian Cary 50. Длина оптического пути 10 см. Вертикальные синие полосы указывают положения и силы осцилляторов ( $f$ , правая ось) электронных переходов, рассчитанные методом TD-B3LYP / 6-311 ++ G спектр поглощения. Поскольку данных о спектре в литературе не было, был снят спектр поглощения данного летучего соединения. Полученный спектр приведен на Рисунок 23. Давление паров при комнатной температуре данного вещества составляет 0,15 торр.

На рисунке (см. Рисунок 23) наряду с измеренным спектром приведены также рассчитанные методом TD-B3LYP положение и сила осциллятора для электронных переходов в ТТИР в этой спектральной области. Эти расчеты

выполнены Киселевым В.Г. Видно, что расчеты достаточно хорошо воспроизводят экспериментальный спектр. Согласно расчетам, полоса с максимумом на 255 нм возникает в результате серии электронных переходов, соответствующих переходам электронов, занимающих три самых высоких занятых молекулярных орбитали (МО), на две самых низких незанятых МО. Эти занятые орбитали соответствуют в основном неподеленным электронным парам атомов кислорода, тогда как незанятые орбитали - это преимущественно d-орбитали атомов титана. Таким образом, эти переходы характеризуются переносом заряда лиганда на металл.

Для изучения фотодиссоциации ТТIP использовалось возбуждение на длине волны 266 нм излучением 4-й гармоники Nd-YAG лазера, что лежит в пределах интенсивной полосы поглощения ТТIP (см. Рисунок 23, красная стрелка).

Энергия фотона этого излучения ( $h\nu \approx 107$  ккал/моль) достаточна для фотодиссоциации исследуемых молекул, поскольку превышает значения энергии активации для их распада, известные из литературы и приведенные в литературном обзоре. Поэтому следует ожидать фотофрагментации этих молекул излучением с длиной волны 266 нм.

Ниже показан масс-спектр фотофрагментов изопропоксида титана (Рисунок 24) в молекулярном пучке, содержащем ТТIP. Из рисунка видно, что при фотодиссоциации образуются ион титана и его оксид, а пик диоксида титана не наблюдается.

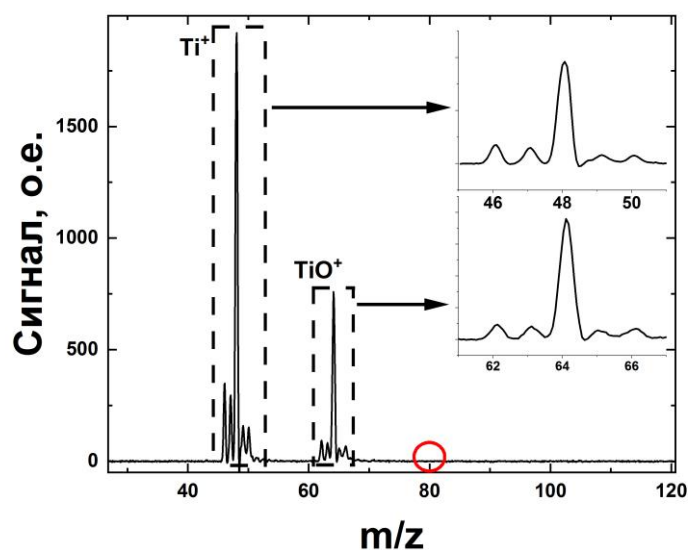


Рисунок 24 - Масс-спектр фотофрагментов изопророксида титана.

На Рисунок 25 изображена часть масс-спектра с пиками иона титана. Пять пиков иона  $Ti$  соответствуют пяти природным изотопам титана. В литературе приводится процентное соотношение:  $^{46}Ti$  (7,95%),  $^{47}Ti$  (7,75%),  $^{48}Ti$  (73,45%),  $^{49}Ti$  (5,51%),  $^{50}Ti$  (5,34%) [118]. В случае полученного масс-спектра соотношение интегралов пиков получилось следующим:  $^{46}Ti$  (10,4%),  $^{47}Ti$  (9,4%),  $^{48}Ti$  (67,7%),  $^{49}Ti$  (6,6%),  $^{50}Ti$  (5,9%), что в пределах экспериментальной погрешности соответствует природному изотопному соотношению.

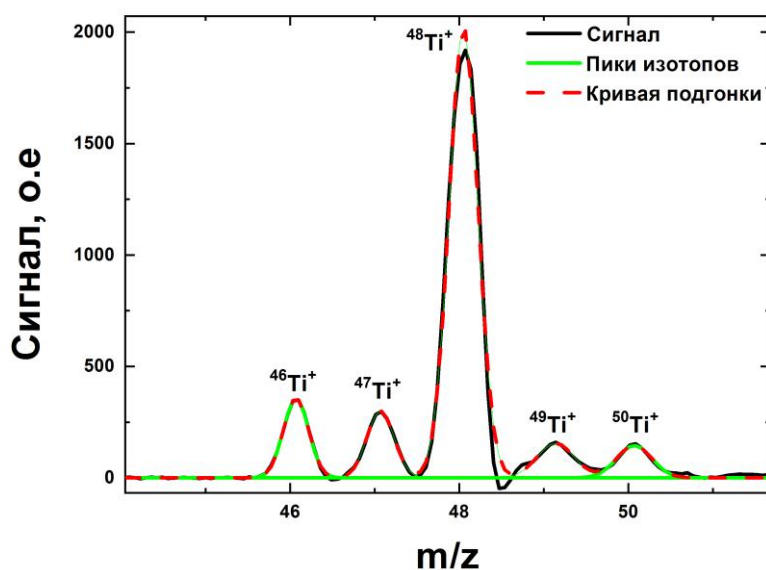
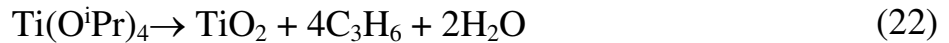
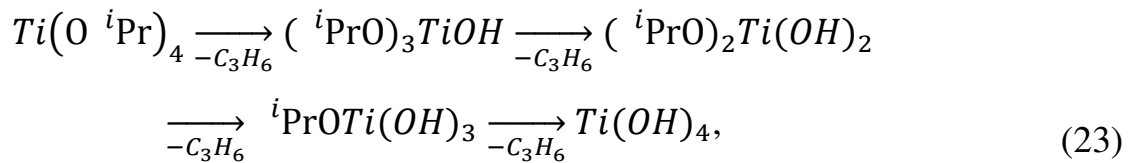


Рисунок 25 - Аппроксимация пиков титана функциями подгонки

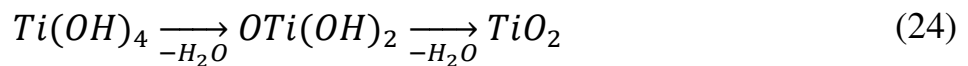
В соответствии с брутто-уравнением термического разложения ТТIP



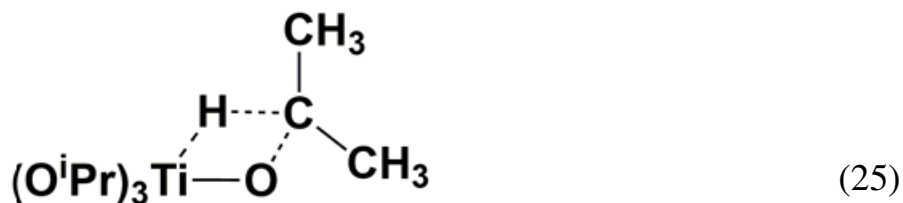
ожидалось, что молекула  $\text{TiO}_2$  станет продуктом фотодиссоциации. Как показано на рисунке выше (см. Рисунок 24), в области 80-ой массы, соответствующей диоксиду титана  $\text{TiO}_2$ , пиков не наблюдается. Отсутствие этих пиков в масс-спектре не исключает возможности образования  $\text{TiO}_2$  в экспериментах. Причина в том, что ионизационный потенциал диоксида титана довольно высокий  $I_P(\text{TiO}_2) = 9,5$  эВ [119]. Для ионизации  $\text{TiO}_2$  необходима энергия трех фотонов четвертой гармоники Nd:YAG лазера (266 нм), но уже двух фотонов достаточно для ионизации  $\text{Ti}$  и  $\text{TiO}$ . Поэтому выход ионов  $\text{TiO}_2^+$  может быть существенно меньше, чем для ионов  $\text{Ti}^+$  и  $\text{TiO}^+$ , даже в случае сопоставимых вкладов нейтральных частиц. Тем не менее, полученные результаты позволили предположить, что реальный механизм распада ТТIP отличается от предлагаемого в литературе, и он должен позволить объяснить образование наблюдаемых атомов  $\text{Ti}$  и молекул  $\text{TiO}$  в качестве фотофрагментов. Механизм разложения, соответствующий уравнению (23), может быть реализован в результате образования  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  путем ступенчатого последовательного удаления 4 молекул пропилена, как это предполагалось в работе [120]



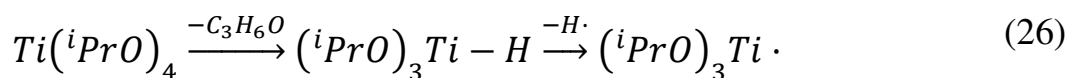
с дальнейшим отщеплением молекул воды от  $\text{Ti}(\text{OH})_4$



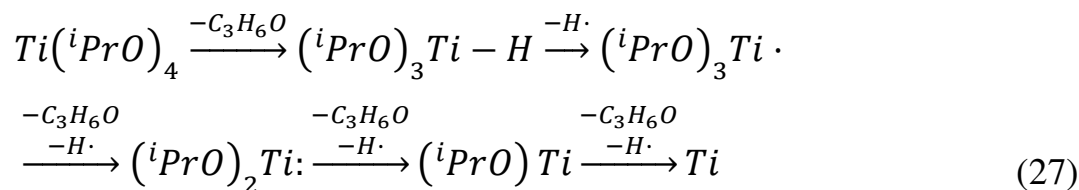
Сочетание этих элементарных процессов в любом порядке не дает атома  $\text{Ti}$  и его оксида  $\text{TiO}$ . Мы предположили, что первичным процессом распада может быть 4-хцентровый распад с образованием  $\text{Ti-H}$  связи и молекулы ацетона, показанный на схеме ниже (25).



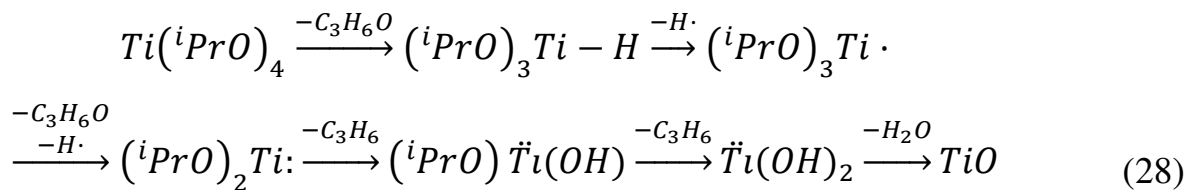
Для проверки этого предположения, сотрудником ИХКГ СО РАН Киселевым В.Г. [121] были выполнены квантово-химические расчеты, которые показали, что этот процесс с отщеплением ацетона и является первичной стадией распада ТТIP, которая сопровождается далее отщеплением атома водорода



Чтобы объяснить образование атома титана, можно экстраполировать пошаговый процесс (27) до полного разложения ТТIP:



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



Этот механизм подтверждают имеющиеся экспериментальные данные по термическому разложению ТТIP, которые указывают на последовательное отщепление молекул ацетона и пропилена [122].

Чтобы обеспечить последовательное поглощение излучения одного и того же лазерного импульса фотофрагментами, возбужденная молекула ТТIP должна фрагментировать в масштабе времени, меньшем длительности лазерного УФ-импульса (6-7 нс). В литературе нет информации о динамике фотодиссоциации

ТТІР. Возможным механизмом может быть внутренняя конверсия из возбужденного в основное электронное состояние с последующей диссоциацией. Для оценки константы скорости диссоциации применен подход Клоца (Klots) [123]. Этот подход позволяет вычислить константу скорости  $k(E^*)$  с использованием уравнения Аррениуса для канонического ансамбля  $k(T)=A \cdot \exp(-E_a/RT)$ , через изокинетическое условие  $k(E^*)=k(T_b)$  с известными параметрами Аррениуса: предэкспоненциальным множителем  $A$  и энергией активации  $E_a$ . Клоц показал, что температуру  $T_b$  можно оценить с помощью уравнения

$$E^* \approx \langle E_{vib} \rangle_{T_b} - RT_b + \frac{E_a}{2} + E_a \cdot \left( \frac{E_a}{12C \cdot R \cdot T_b} \right), \quad (29)$$

где  $\langle E_{vib} \rangle_{T_b}$  - средняя колебательная энергия исследуемой молекулы,  $R$  - универсальная газовая постоянная, а произведение  $C^*R$  - теплоемкость при температуре  $T_b$ . В случае однофотонного возбуждения ТТІР  $E^*=h\nu$ . В качестве оценки энергии активации Аррениуса  $E_a$  для нижнего канала (29) использовалось рассчитанное Киселевым В. Г. значение высоты барьера 48,9 ккал / моль для отщепления ацетона. Предэкспоненциальный множитель для этой 4-центрковой реакции элиминирования принимался равным  $\lg(A/s^{-1})=13,5$ . Это значение соответствует экспериментальным данным для 4-центрковых реакций мономолекулярного элиминирования, приведенных в монографии Робинсона и Холбрука (Robinson and Holbrook) [124]. Для расчета средней колебательной энергии были использованы рассчитанные гармонические волновые числа для всех 129 осцилляторов молекулы ТТІР. Это позволило нам найти значение  $T_b=844$  К. Константа скорости, вычисленная по уравнению Аррениуса, позволяет оценить время жизни однофотонно возбужденной молекулы ТТІР равным  $\tau \approx 0.1$  с, что намного превышает длительность лазерного импульса. Это значит, что для распада возбужденной молекулы необходимо поглощение нескольких дополнительных фотонов. Дальнейшие вычисления  $k(E^*)$  для  $E^*=n \cdot h\nu$  с различными  $n$  показали, что только поглощение четырех фотонов ( $n=4$ ) приводит к тому, что возбужденная молекула диссоциирует со временем жизни  $10^{-8}$  с, что сравнимо с длительностью лазерного импульса. Таким образом,

экспериментальные данные не противоречат механизму, основанному на внутренней конверсии электронно-возбужденных молекул ТТИР в основное электронное состояние с последующей диссоциацией.

В случае добавления кислорода в газовый поток в разных соотношениях (27% O<sub>2</sub>/73% He и 100% O<sub>2</sub>), в масс-спектре предполагалось увидеть диоксид титана и комплексы с кислородом, однако оказалось, что качественно масс-спектр не изменяется (Рисунок 26).

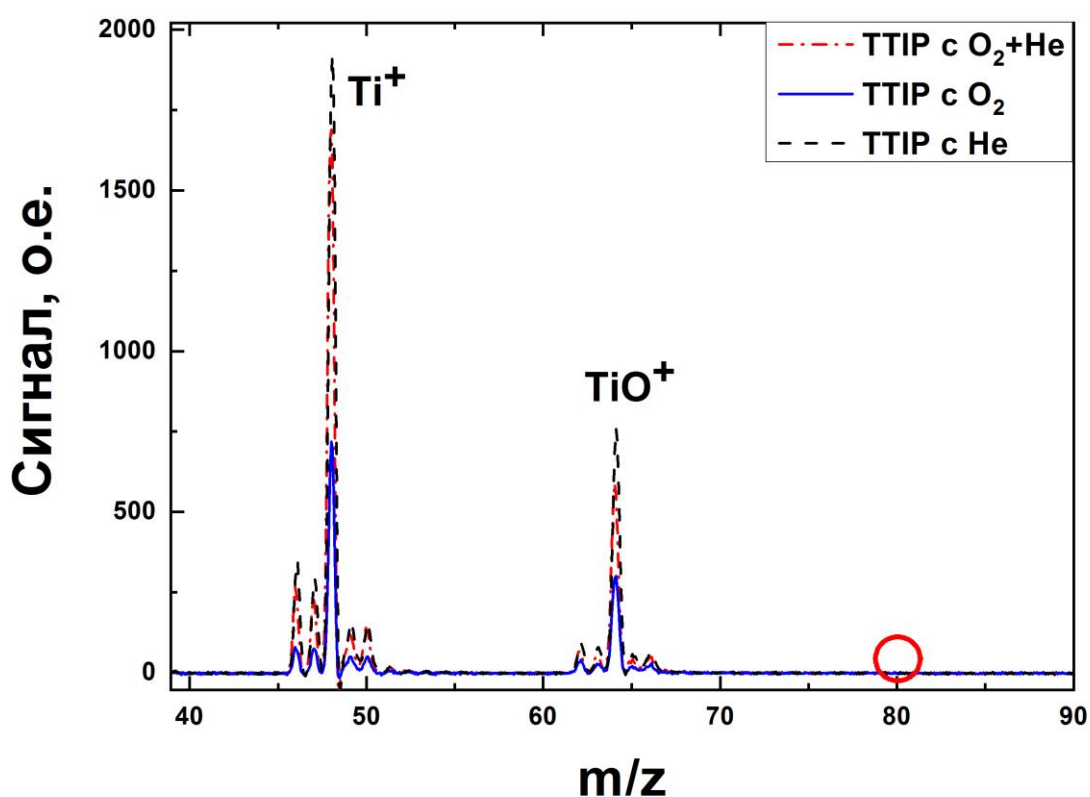


Рисунок 26 - Сравнение масс-спектров с разным содержанием кислорода в газовой смеси

В итоге, показано, что с помощью фотодиссоциации изопророксида титана можно генерировать атомы металлов и его оксид в молекулярном пучке с использованием времяпролетной масс-спектрометрии. Более того, показано, что механизм мономолекулярного распада изопророксида титана отличается от механизма, предложенного ранее в литературе.

### 3.3. Лазерное испарение титана и его оксидов

Масс спектр в случае лазерного испарения титана показан на Рисунок 27 а). Видно, что в эксперименте, где в качестве газа носителя использовался гелий, появляется пик, соответствующий атому титана. При добавлении кислорода в смесь, помимо пика титана, появляется пик, относящийся к оксиду титана  $\text{TiO}$ .

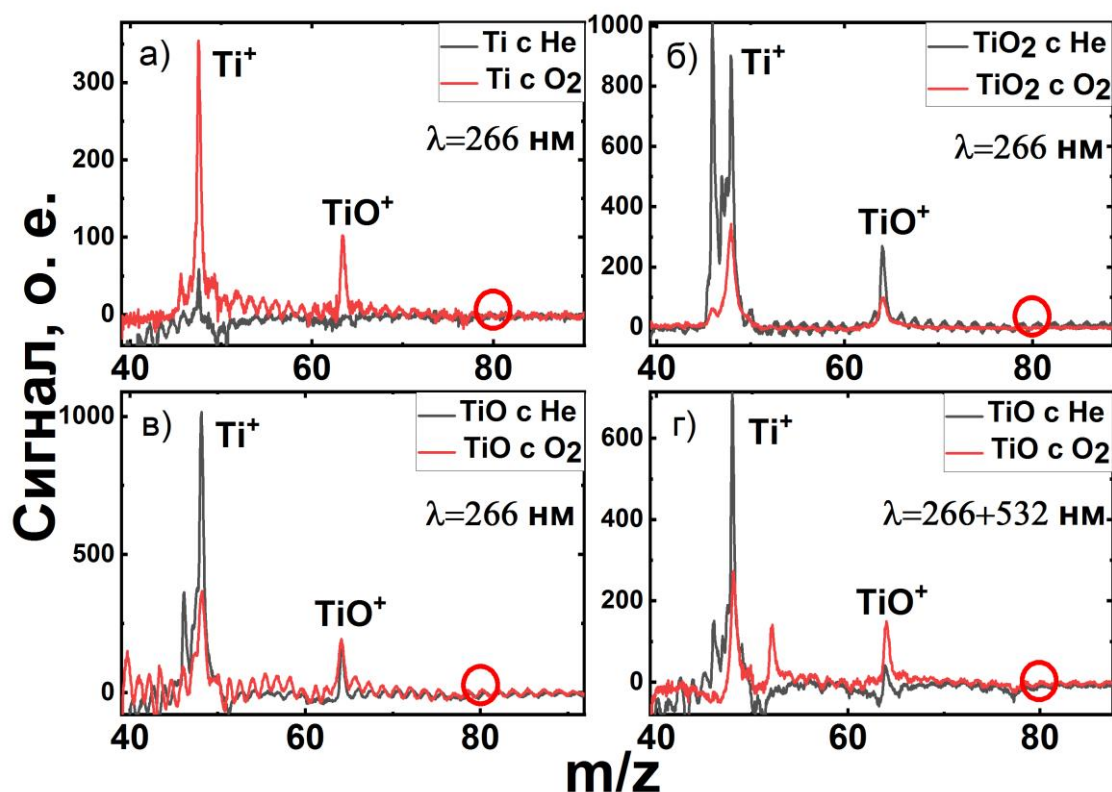


Рисунок 27 - Масс спектр фотофрагментов при лазерном испарении титановой фольги.

В случае лазерного испарения диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в гелии и в кислороде (см. Рисунок 27 б)) также появляются пики, соответствующие атому титана и его оксиду  $\text{TiO}$ . Отсутствие пика с массой  $\text{TiO}_2$  указывает на разложение двуокиси титана под действием используемого излучения. Следует обратить внимание на то, что на рисунке (см. Рисунок 27 б)) наблюдается интенсивный пик для 46 массы. Такую массу имеет один из изотопов титана. В главе 3.6 будет дано объяснение данного эффекта.



При лазерном испарении монокристалла TiO использовалось два метода фотоионизации фрагментов: ионизация четвертой гармоникой Nd-YAG лазера и одновременным действием 2-й и 4-й гармоник этого лазера (см. Рисунок 27 в) и см. Рисунок 27 г)).

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

### 3.4. Фотодиссоциация гексакарбонила вольфрама

На Рисунок 28 показан масс спектр фотоионов, полученных при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама на длине волны 266 нм. В спектре обнаружены только пики, соответствующие одно- и дважды ионизованному ионам вольфрама,  $W^+$  и  $W^{2+}$ .

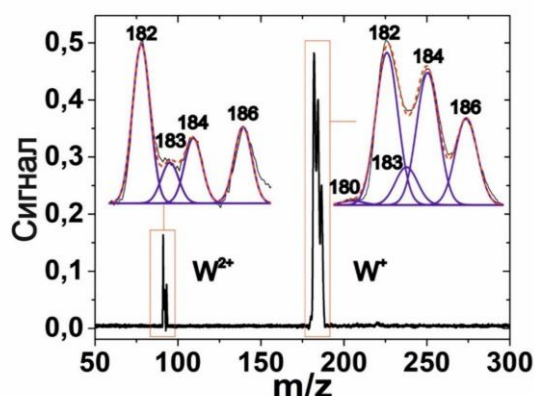


Рисунок 28 - Масс спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама, полученный при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама на длине волны 266 нм с энергией лазерного импульса  $E_{\text{pulse}}=4.7$  мДж. Результат разложения экспериментальных данных (черная линия) на индивидуальные пики изотопов обозначен синими линиями. Сумма разложенных пиков обозначена красной линией.

Сигналы двух ионов на рисунке (см. Рисунок 28) имеют изотопную структуру. Вольфрам имеет 5 стабильных изотопов  $m/z = 180$  (0.12%), 182 (26.35%), 183 (14.32%), 184 (30.68%) и 186 (28.49%) с природным распределением, указанным в скобках [125]. Результат разложения ионов вольфрама на индивидуальные пики 180, 182, 183, 184 и 186 также показаны на рисунке (см. Рисунок 28). Соотношение пиков меняется в зависимости от энергии лазера.

На Рисунок 29 интегралы сигнала ионов  $W^+$  и  $W^{2+}$  показаны как функция энергии лазерного импульса. Порог появления дважды ионизованного иона вольфрама сдвинут в сторону более высоких значений энергии импульса. Обе зависимости выходят на насыщение.

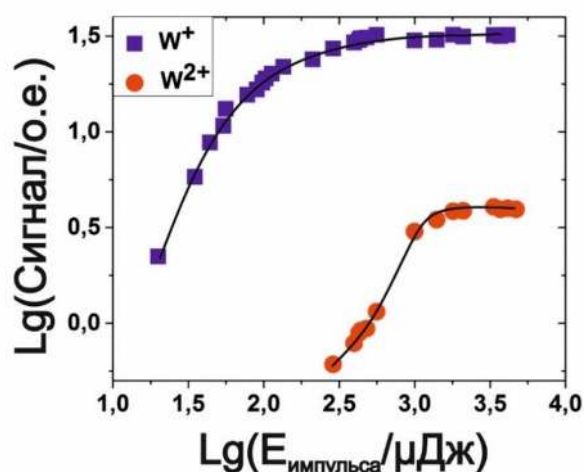


Рисунок 29 - Выход  $W^+$  и  $W^{2+}$  ионов как функция от энергии лазерного импульса  $E_{\text{pulse}}$ .

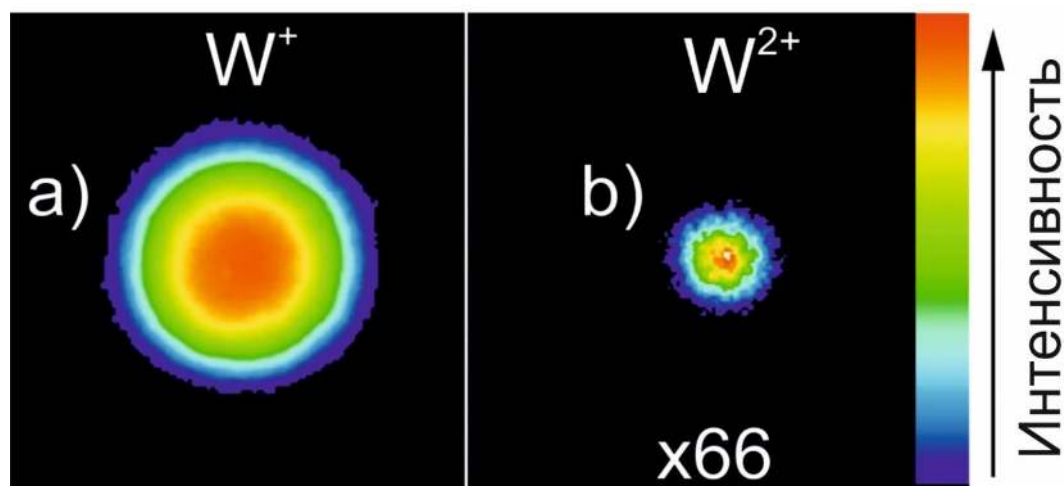


Рисунок 30 - Карты скоростей  $W^+$  и  $W^{2+}$  ионов.

Карты скоростей одноионизованного и дважды ионизованного вольфрама, полученные при той же энергии импульса показаны на Рисунок 30. Оба иона имеют изотропное по углу распределение. Инверсия этих карт использовалась для получения распределения ионов  $W^+$  и  $W^{2+}$  по кинетической энергии. На Рисунок 31 приведены распределения, полученные при нескольких значениях энергии лазерного импульса.

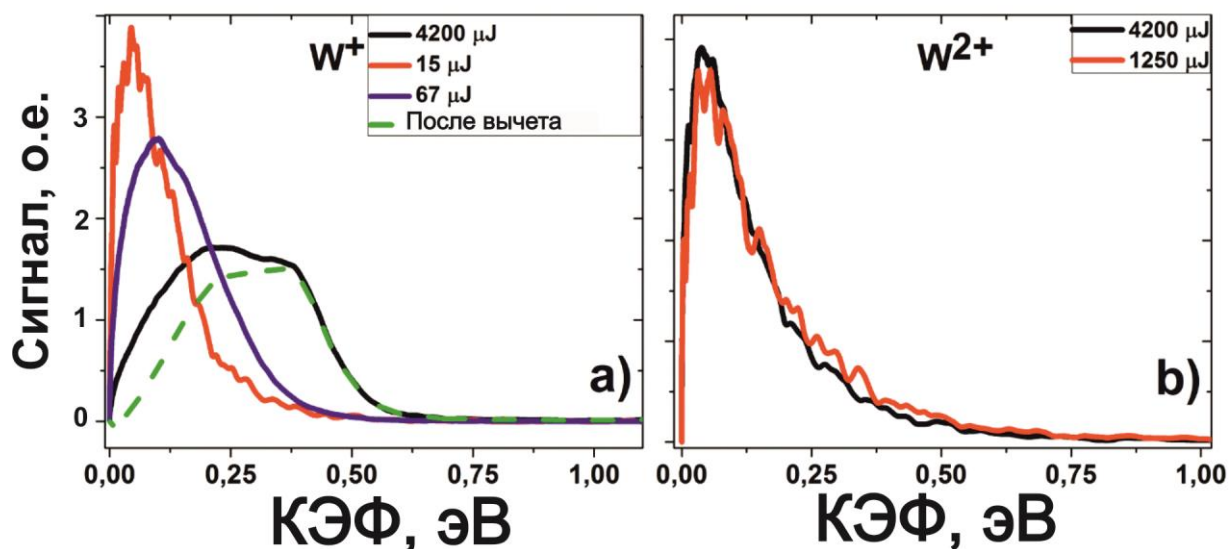
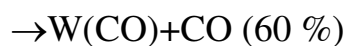
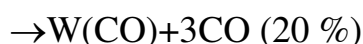


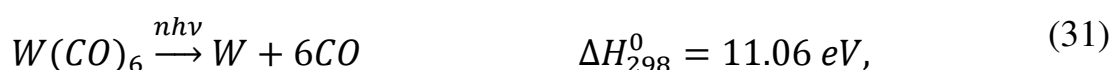
Рисунок 31 - Распределение по кинетической энергии фотофрагмента (КЭФ), полученное в результате инверсии изображений карт скоростей (a)  $W^+$  и (b)  $W^{2+}$  ионов, образующихся при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама при нескольких значениях энергии импульса  $E_{pulse}$ . Зеленая пунктирная линия на рис. а) соответствует результату вычитания вкладов функций распределения полученных при энергии импульса 67 мкДж и 15 мкДж (см. текст).

Как видно (см. Рисунок 31), при фотовозбуждении гексакарбонила вольфрама на 266 нм появляются только ионы  $W^+$  и  $W^{2+}$ . Здесь следует напомнить, что в работе Венкатарамана и др. [89] наблюдалось также образование ионов  $[W(CO)_{6-n}]^+$  ( $n=0-6$ ). Эти авторы предложили следующий механизм фоторазложения гексакарбонила вольфрама [89]



Отсутствие этих ионов в масс-спектрах в наших экспериментах не противоречит данным Венкатарамана полученным на 248 нм [89], поскольку эти данные получены при существенно различающихся значениях плотности энергии импульса. Длины волн 266 нм и 248 нм близки и соответствуют очень близким значениям сечения поглощения фотона в спектре поглощения гексакарбонила вольфрама. Это позволяет экстраполировать результаты работы [89] на эксперименты, полученные на 266 нм.

Венкатараман и др. наблюдали образование атомов вольфрама уже при плотности энергии ниже  $250 \text{ мДж/см}^2$ . Возникновение нейтральных атомов W в нескольких нижних электронных состояниях обнаружено методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) Кэмпбелом и МакКлином при фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама KrF лазером (248 нм) при плотности энергии от 50 до  $400 \text{ мДж/см}^2$  [90]. В наших же экспериментах плотность энергии варьировалась в пределах от 2 до  $500 \text{ Дж/см}^2$ , то есть была больше. Но изменение кинетической энергии образующихся атомов вольфрама при изменении энергии импульса, приведенное выше (см. Рисунок 31 а)), показывает, что процесс разложения гексакарбонила не проходит до конца и при этих значениях плотности энергии. В работе [89] ионизация осуществлялась электронным ударом. Отсутствие фотоионов СО-содержащих частиц в настоящей работе связано с тем, что фотодиссоциация лазерным излучением на 266 нм доминирует над фотоионизацией этих частиц. Результирующая запись многофотонного процесса фотогенерации атомов вольфрама дана в выражении (32),



где энтальпия посчитана, используя значение энтальпии связи W-CO равной  $177.9 \pm 1.8 \text{ кДж/моль}$ . Для полной диссоциации гексакарбонила вольфрама достаточно энергии уже 3-х фотонов на длине волны 266 нм. Венкатараман с соавторами [89] построили модель процесса фотовозбуждения, описывающую полученные ими результаты, и сделали вывод, что к образованию атомов

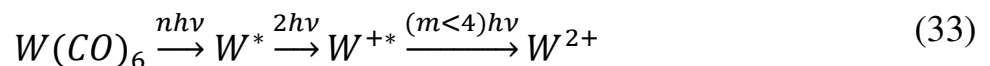
вольфрама приводят два процесса: трех- и четырехфотонный. Энергия трех ( $3h\nu \approx 13.98$  эВ) и четырех фотонов ( $4h\nu \approx 18.64$  эВ) намного больше, чем энтальпия диссоциации гексакарбонила вольфрама. Это позволяет ожидать также образование электронно-возбужденных атомов вольфрама.

Для ионизации нейтрального атома вольфрама с ионизационным потенциалом  $IP(W) = 7.864$  эВ поглощение двух фотонов обязательно. Энергетические уровни нейтрального атома вольфрама, показанные в базе данных [126], позволяют сделать вывод, что для атома вольфрама в основном и нижнем возбужденном электронном состоянии нет резонансного однофотонного перехода при использовании четвертой гармоники Nd:YAG лазера ( $\lambda_{vac} = 266.105$  нм). В то же время в этом списке присутствуют разрешенные квазирезонансные переходы, начинающиеся из тонких состояний основного электронного состояния атома вольфрама ( $a^5D_J$ ). Это означает, что однозарядные ионы  $W^+$  возникают в двухфотонном квазирезонансном или нерезонансном ионизационном процессе.



Второй ионизационный потенциал вольфрама равен 16.37 эВ. Стартуя из основного состояния иона  $W^+$ , дважды ионизованный ион может образоваться только в четырехфотонном процессе  $W^+ + 4h\nu \rightarrow W^{2+} + \bar{e}$ .

В списке переходов в базе данных [126] для  $W^+$  ионов нет резонансных переходов, стартующих из основного состояния. Нерезонансные четырехфотонные процессы маловероятны для наносекундного возбуждающего импульса. Полученные результаты, рассмотренные ниже, позволяют нам сделать вывод, что двухзарядные ионы вольфрама  $W^{2+}$  появляются при фотоионизации электронно-возбужденных  $W^{+*}$  ионов, которые могут получаться при фотоионизации электронно-возбужденных нейтральных атомов



Как видно (см. Рисунок 29), даже при насыщении большой лазерной энергией предел полной фотоионизации  $W^+$  отсутствует. Сигнал  $W^{2+}$  на пределе

насыщения соответствует фотоионизации только около 10% ионов-предшественников  $W^+$ . Эти 10% ионов  $W^+$  вероятно соответствуют заселенности возбужденных электронных состояний  $W^{+*}$  появляющихся ионов  $W^+$ , которым требуется менее четырех фотонов для дальнейшей ионизации. Распределения по кинетической энергии КЭФ (см. Рисунок 31) соответствуют распределениям для нейтральных атомов вольфрама, являющихся предшественниками ионов вольфрама  $W^{2+}$ . Как мы видим (см. Рисунок 31), КЭФ ионов  $W^{2+}$  существенно меньше, чем КЭФ ионов  $W^+$  при той же энергии лазерного импульса 4200 мкДж, что соответствует насыщению выходов ионов  $W^+$  и  $W^{2+}$  (см. Рисунок 31). Здесь следует отметить, что электронно-возбужденные атомы вольфрама, возникающие в процессе (33), должны иметь меньшую кинетическую энергию, чем невозбужденные, поскольку часть поглощенной энергии переходит в энергию электронного возбуждения, а не в кинетическую энергию фотофрагментов. Это позволяет полагать, что возбужденные атомы  $W^*$  являются предшественниками  $W^{2+}$  в процессе (33).

Распределение поступательной энергии ионов  $W^+$  и  $W^{++}$ , измеренное с помощью метода визуализации карт скоростей и показанное выше (см. Рисунок 31), позволяет сделать дополнительный вывод о механизме фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама. Конкретная последовательность однофотонных переходов с образованием атомов  $W$  в процессе (33) обеспечивает фиксированную КЭФ атомов  $W$ . Изменение распределения КЭФ при изменении энергии импульса, наблюдаемое на рисунке (см. Рисунок 31 а)), указывает на вклад нового пути при более высокой энергии импульса. Ранее Венкатараман и коллеги интерпретировали механизм фотодиссоциации гексакарбонила как сумму из двух последовательностей переходов, которые соответствуют поглощению трех и четырех фотонов (30). При наличии только этих двух механизмов, распределение КЭФ при любом значении энергии импульса может быть представлено как сумма двух характерных распределений КЭФ для этих двух путей. Этот подход был применен для разложения распределений КЭФ, (см.

Рисунок 31 а)). Естественно предположить, что распределение КЭФ для  $W^+$  при наименьшем значении  $E_{\text{импульса}}=15$  мкДж (см. Рисунок 31 а)) соответствует трехфотонному механизму. Вычитанием этого распределения из КЭФ, полученного при 67 мкДж, также показанного выше (см. Рисунок 31 а)), определяется форма КЭФ, предоставленная другим механизмом. Затем вычитается вклад обоих этих механизмы из КЭФ, полученного при 4200 мкДж. Остаточное распределение после этого вычитания показано выше (см. Рисунок 31 а)) с помощью пунктирной зеленой линии. Остаток больше, чем вычтенная часть. Итак, можно сделать вывод, что в проведенных экспериментах нейтральные атомы  $W$  появляются через несколько, более двух, путей многофотонной диссоциации гексакарбонила вольфрама. В описанных экспериментах плотность энергии и интенсивность лазерного излучения были существенно выше, чем в экспериментах Венкатарамана и коллег [89], эти условия могут стать дополнительными путями для последовательностей из более чем четырехфотонных процессов. Максимально возможное число стадий для образования атомов вольфрама может быть равно 6, что соответствует ситуации, когда поглощение каждого фотона сопровождается разрывом только одной  $W$ - $CO$  связи.

В масс-спектре фотофрагментов с буферным газом кислородом наблюдаются пики, соответствующие  $W^+$  и  $WO^+$ , которые показаны на Рисунок 32. Воздействие слабосвязанного кислорода на фотодиссоциацию определенно имеет место, потому что наблюдается новый канал с появлением иона оксида вольфрама вместе с  $W^+$ .

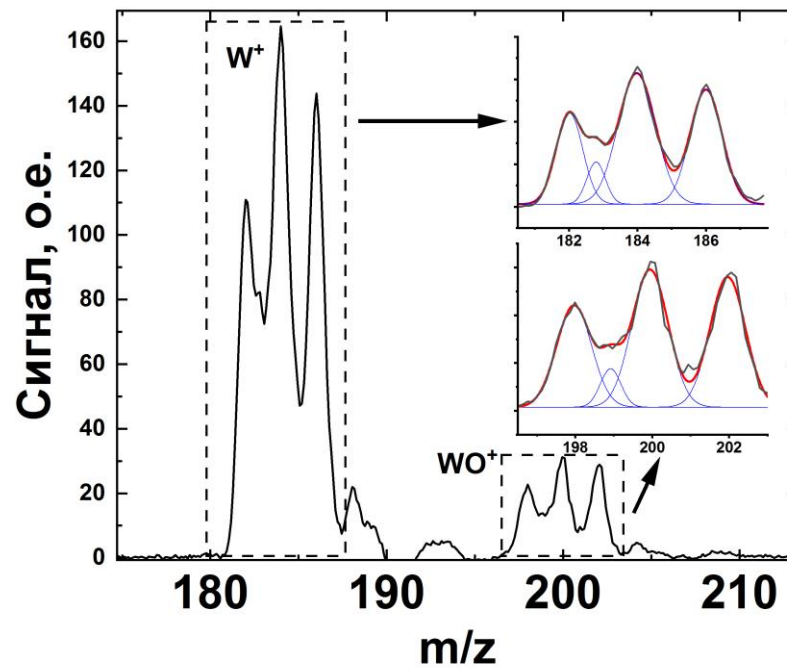


Рисунок 32 - Масс-спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама (газовый поток – O<sub>2</sub>)

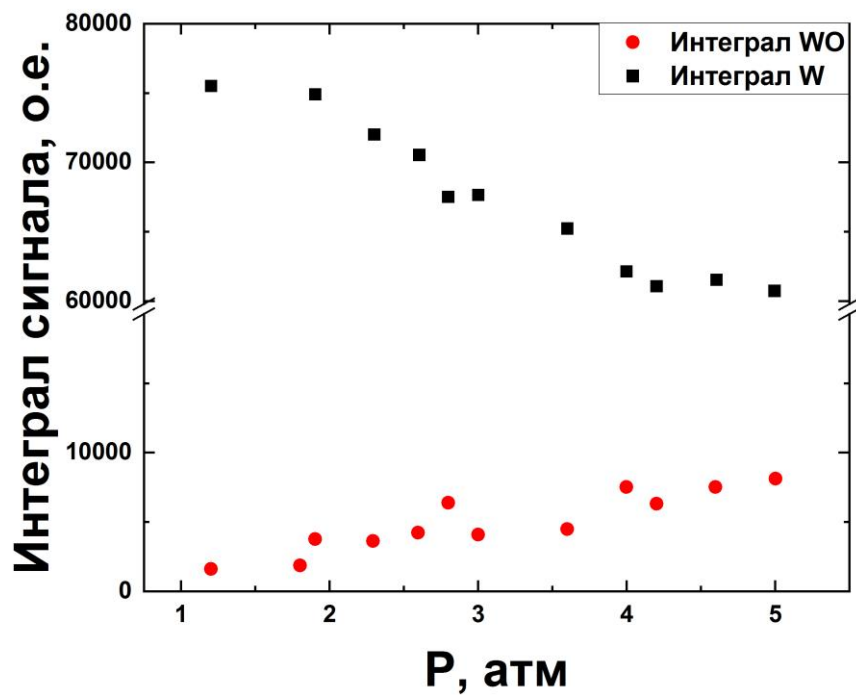
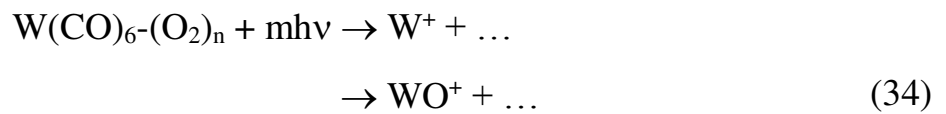


Рисунок 33 - Выход ионов W и WO при разном давлении кислорода в клапане



Появление оксида вольфрама  $WO^+$  в процессе (34) указывает на появление новых путей химической трансформации в кластере  $W(CO)_6-(O_2)_n$  с образованием W-O-связи после расщепления связей W-CO. По-видимому, образующиеся при фотодиссоциации фрагменты  $W(CO)_n$  ( $n \geq 0$ ) реагируют с кислородом с образованием оксидов вольфрама. На это указывает и противоположное изменение сигналов  $W^+$  и  $WO^+$  при увеличении давления кислорода в клапане (Рисунок 33), а значит и увеличении количества молекул кислорода в кластерах  $W(CO)_6-(O_2)_n$ . Это подтверждает, что  $W^+$  и  $WO^+$  являются продуктами конкурирующих каналов. То, что наблюдается только монооксид вольфрама, возможно связано с фоторазложением высших оксидов вольфрама используемым излучением большой интенсивности.

Следует отметить, что в экспериментах с фотодиссоциацией гексакарбонила вольфрама наблюдалось сильное изменение изотопной структуры масс-пиков ионов вольфрама по сравнению с природным соотношением. Причем эта изотопная структура зависела от параметров эксперимента. На Рисунок 34 приведены несколько масс спектров, которые демонстрируют зависимость изотопической структуры масс пиков вольфрама от энергии лазерного импульса.

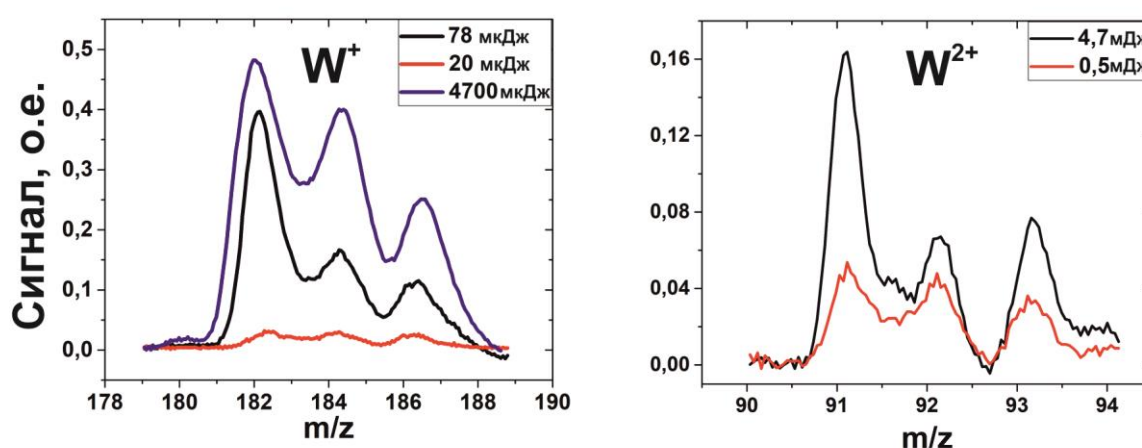


Рисунок 34 - Изотопическая структура масс пиков ионов  $W^+$  и  $W^{2+}$ , наблюдаемых при разных величинах  $E_{pulse}$

Выше (см. Рисунок 34) показаны зависимости отношений основных изотопных пиков от энергии в импульсе. Ниже (Рисунок 35 а))

продемонстрировано резкое увеличение 182 изотопа в сравнении с 184 и 186 в начале зависимости с дальнейшим монотонным снижением до природного распределения. Качественно, все те же особенности наблюдаются и для дважды ионизованного вольфрама (см. Рисунок 35 б)), но максимум этой зависимости сдвинут на более высокую величину энергии импульса. Природа этого эффекта будет обсуждаться в главе 3.6.

В данной главе представлены результаты исследования механизма УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке с помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов. Показано, что механизм генерации атомов вольфрама при фотодиссоциации отличается от предложенного ранее в литературе. Показано, с помощью фотодиссоциации летучих соединений вольфрама можно генерировать атомы вольфрама и его оксид в молекулярном пучке, что может быть использовано для изучения первичных фото процессов в окислах этих металлов и их комплексах, являющихся структурными элементами фотокатализаторов на основе

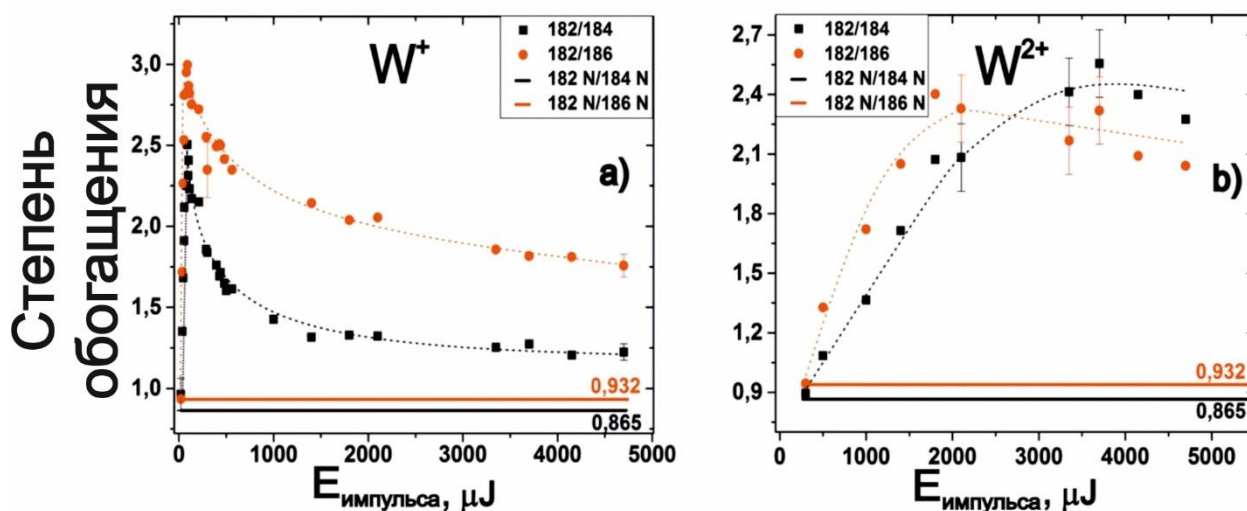


Рисунок 35 - Степень обогащения для 182, 184 и 186 изотопов в масс-спектре: (а)  $W^+$  и (б)  $W^{2+}$  ионов в зависимости от энергии лазера;  $182\text{ N}/184\text{ N}$  и  $182\text{ N}/186\text{ N}$  – отношение при природном распределении изотопов

### 3.5. Лазерное испарение вольфрама

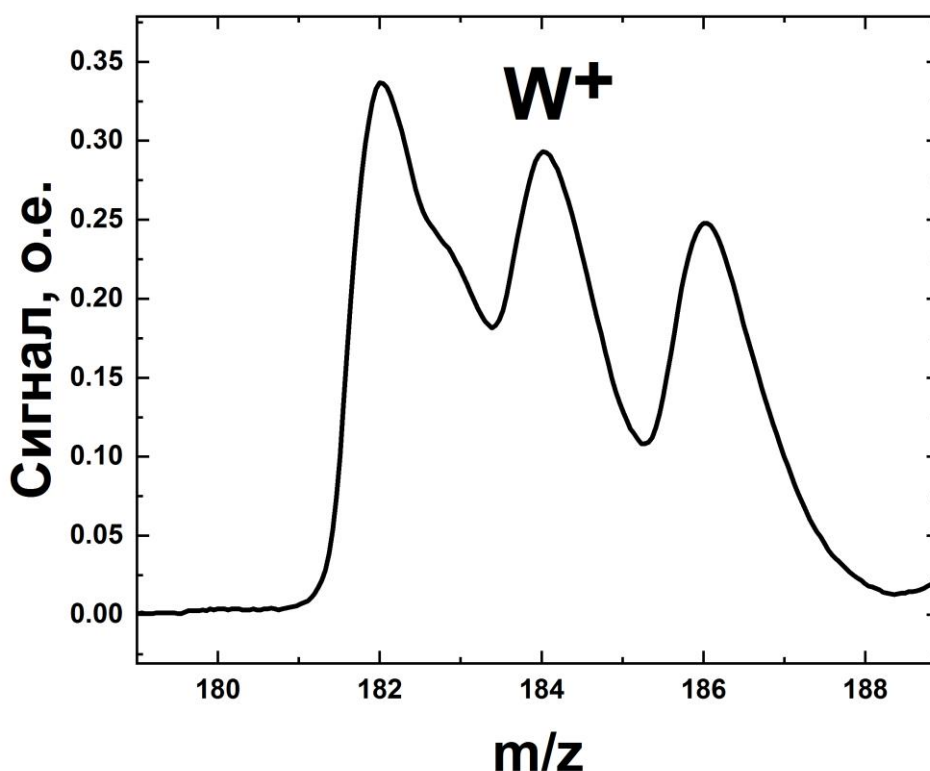


Рисунок 36 - Масс спектр фотофрагментов при лазерном испарении вольфрама.

Для проверки гипотезы о возникновении изотопного эффекта на атомных переходах вольфрама, был проведен эксперимент получения атомов вольфрама при лазерном испарении металлического вольфрама. В ходе эксперимента при разных энергиях фотовозбуждения (Рисунок 36) был обнаружен такой же эффект, который наблюдался и для фотодиссоциации молекул гексакарбонила вольфрама, резкое увеличение пика 182 изотопа, по сравнению с 184 и 186 изотопами. Однако, эксперименты с изменением энергии испаряющего лазера при неизменной энергии лазера возбуждения, при которой изотопное распределение соответствует природному, в соответствии с предыдущим экспериментом, показали, что изотопный эффект также присутствует. Данный факт заставил пересмотреть причину появления этого эффекта. Природа этого эффекта рассмотрена в главе 3.6.

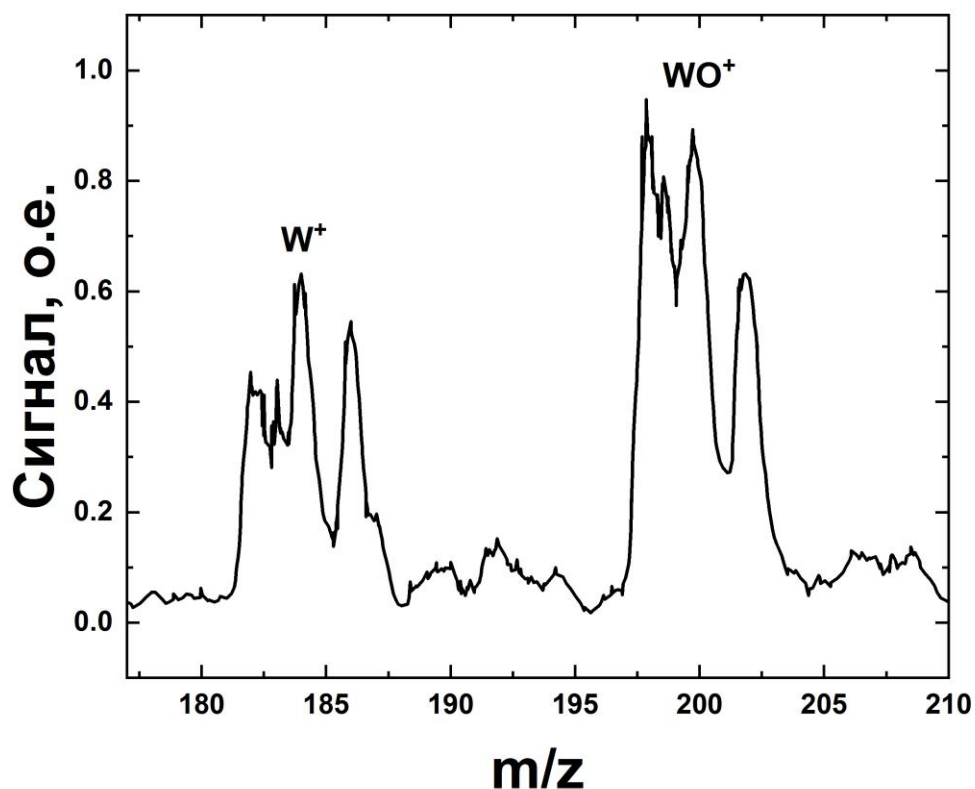


Рисунок 37 - Масс спектр фотофрагментов при лазерном испарении вольфрама в газовой смеси гелия и кислорода

Для генерации оксидов вольфрама был использована та же схема эксперимента, но в качестве газа носителя был использован кислород. В случае вольфрама появляется пик, соответствующий оксиду вольфрама (Рисунок 37).

### 3.6. Эффект насыщения чувствительности детектора как причина изменения изотопного состава масс-пиков фотоионов

Данная глава посвящена описанию эффекта изменения изотопной структуры масс-пиков ионов титана и вольфрама, упоминающихся в главах выше.

Более того, были проведены два дополнительных эксперимента: первый заключается в том, что изменяется не энергия фотоионизации, а варьируется энергия импульса фотоиспарения и, как следствие этого, изменялось концентрация атомов вольфрама в пучке (Рисунок 38). В этом случае изотопное

распределение не должно меняться, если данный эффект объясняется атомными переходами. Однако, результаты свидетельствует об обратном, “изотопный эффект” возникает при больших энергиях импульса лазера, который используется для испарения атомов вольфрама и, соответственно, большей концентрации этих атомов в молекулярном пучке.

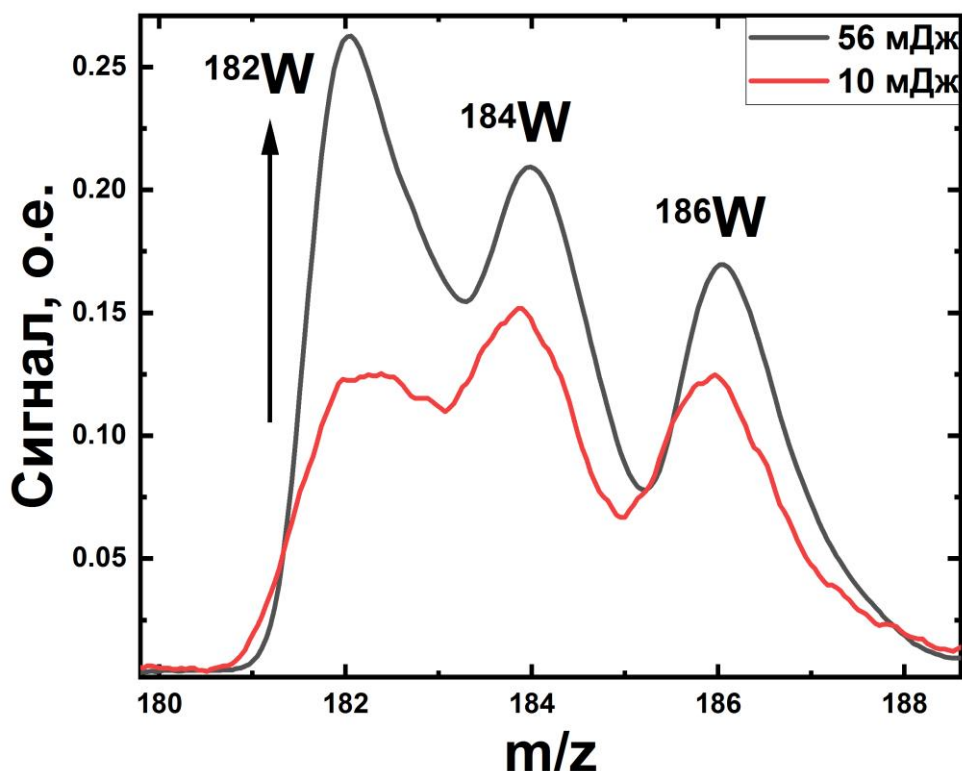


Рисунок 38 - Масс спектр фотофрагментов при испарении вольфрама с варьированием энергии испаряющего лазерного импульса.

Отсюда следует, что изотопный сдвиг линии перехода атомов вольфрама для разных изотопов не является причиной наблюдаемого явления.

Второй эксперимент заключался в проверке изменения соотношения изотопных пиков, посредством варьирования напряжения питания ВЭУ. Результаты данного эксперимента изображены на Рисунок 39. Как видно (см. Рисунок 39), при увеличении сигнала меняется форма распределения изотопов в пользу легких.

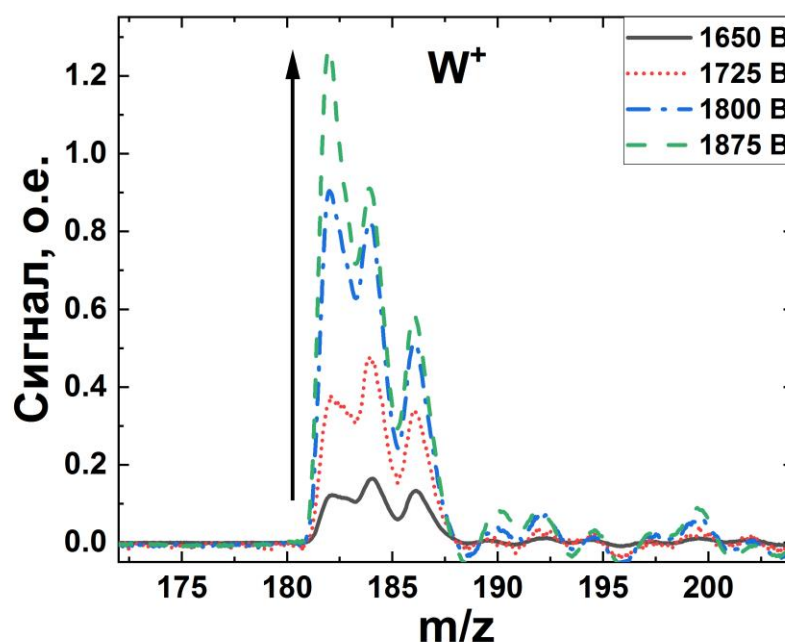


Рисунок 39 - Зависимость изотопной структуры масс-пика атома W от напряжения на МКП.

Похожий эффект появляется при фотоионизации атомов титана, получающихся в результате лазерного испарения титана, где схожий «изотопный» эффект возникает при больших амплитудах сигнала (Рисунок 40). В данном случае, при увеличении энергии импульса испаряющего лазера происходит увеличение пика 46 изотопа титана.

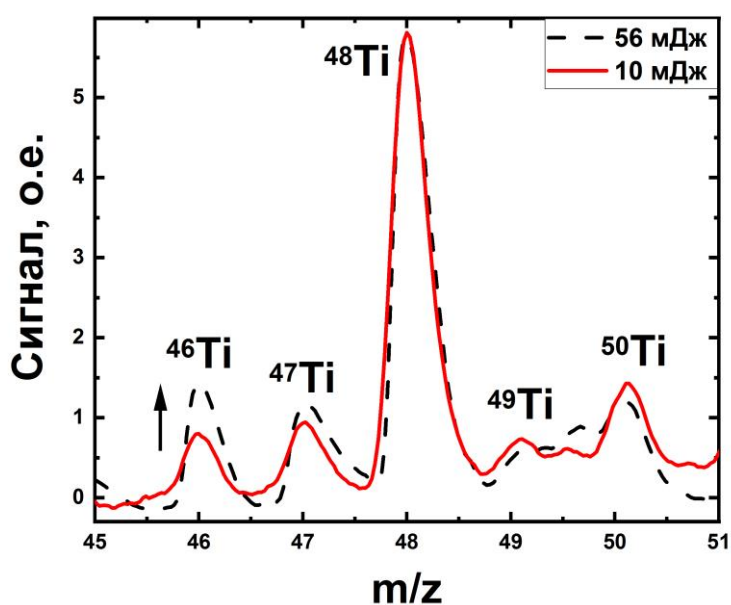


Рисунок 40 - Масс спектр фотофрагментов при лазерном испарении титана

Таким образом, этот эффект наблюдается для каждого из двух исследованных металлов и при каждом из двух использованных методов генерации атомов металла. Эффект имеет пороговый характер по величине сигнала, причем величина порога различается для каждого способа генерации. Далее обсуждается природа этого эффекта.

Этот эффект «псевдоизотопным» поскольку он должен иметь место не только для изотопных пиков во времяпролетном масс-спектре, но и произвольных пиков, недалеко отстоящих друг от друга по времени прилета на детектор. Будем полагать, что этот «псевдоизотопный» эффект связан с насыщением чувствительности детектора, в качестве которого используется вторичный электронный умножитель (ВЭУ) на основе сборки, состоящей из двух микроканальных пластин (МКП). Схематическое изображение одной пластины и принцип усиления сигнала в МКП-детекторе показан на Рисунок 41. МКП являются структурами, состоящими из большого числа стеклянных каналов, внутренняя поверхность которых покрыта проводящим слоем с большим коэффициентом вторичной эмиссии. Когда ион попадает в канал, он выбивает из стенки электроны, ускоряющиеся электрическим полем и опять соударяющиеся со стенкой канала и выбивающие вторичные электроны. Многократное повторение этого процесса приводит к усилению сигнала.

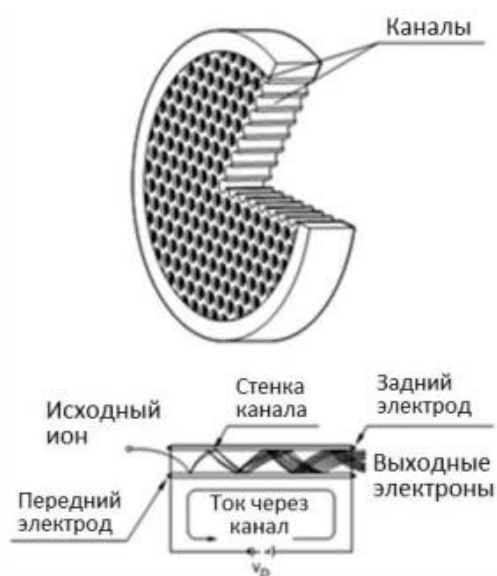


Рисунок 41 - Схема и принцип работы микроканальных пластин (МКП) [127]

В настоящей работе использовались два типа детекторов: МКП 50-12 (компания Баспик) шевронного типа, диаметр каналов - 12 мкм, рабочий диаметр “шеврона” - 44 мм, коэффициент усиления -  $10^7$ , сопротивление сборки пластин  $5 \cdot 10^7 \div 2 \cdot 10^8 \Omega$  и детектор ионов (F2225-21P Microchannel plate assembly) фирмы Хамаматсу (Hamamatsu) с диаметром каналов 12 мкм, рабочий диаметр МКП - 42 мм, коэффициент усиления -  $10^6$  и сопротивлением  $\sim 4 \cdot 10^7 \Omega$  и 140 пкФ емкостью пластин [127, 128]. Важной характеристикой для используемых микроканальных пластин является коэффициент прозрачности – отношение суммарной площади входных отверстий всех каналов к всей площади пластины, для вышеперечисленных детекторов этот коэффициент равнялся 0.5 [129]. С учетом приведенных параметров пластин следует, что плотность каналов использующихся микроканальных пластин составляла величину  $4.4 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$ .

На Рисунок 42 приведены схемы включения времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) и детектора ионов.

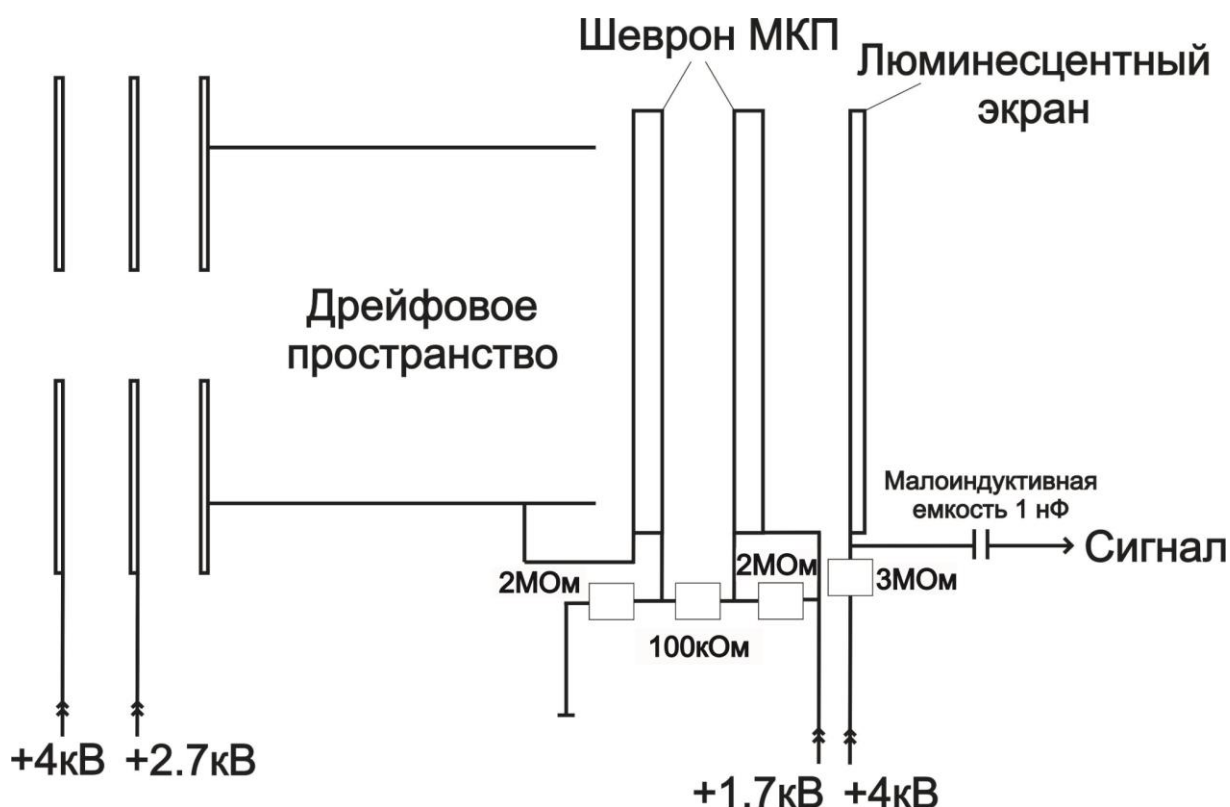


Рисунок 42 - Схема включения времяпролетного масс-спектрометра

При регистрации ионов на каналах МКП остается заряд, который приводит к значительному изменению первоначального распределения потенциалов между



входом и выходом каналов, поэтому канал, зарегистрировавший ион, а также расположенные рядом каналы на «мертвое время» теряют чувствительность [130,131]. Это падение чувствительности зависит от амплитуды первого пика, чем она больше, тем меньше чувствительность.

Величина заряда одного конкретного канала, который регистрирует ион, определяется напряжением питания или по-другому коэффициентом усиления детектора. Полный нескомпенсированный заряд части пластины, на которую попадает поток ионов, равен сумме зарядов, участвующих в регистрации, или числу зарегистрированных ионов. Были сделаны следующие оценки. Количество регистрируемых ионов было оценено равным отношению площади регистрируемого сигнала к площади усредненного шумового импульса. Из этого следует, что исследуемый «изотопный эффект» наблюдался при сигналах в 200 зарегистрированных ионов. Площадь детектора, регистрирующую поток ионов, была примерно равна  $5 \text{ мм}^2$ . Площадь оценивалась визуально по светящемуся пятну на люминофоре анода МКП-сборки. Таким образом, полное число каналов в рабочей зоне равнялось примерно  $2 \cdot 10^4$ , что на два порядка больше количества регистрируемых ионов. Из этого можно сделать вывод, что один канал зарегистрировавший ион на какое-то время теряет чувствительность, а также уменьшает чувствительность около 100 соседних каналов.

Через некоторое время  $\tau = R \cdot C$  заряд МКП компенсируется. Как правильно сделать оценку «мертвого времени»? Количественно ответить на этот вопрос сложно, поэтому попробуем сделать следующую качественную оценку.

Если считать, что при регистрации каждого изотопного пика используется вся рабочая поверхность МКП, то  $C \approx 10^{-10} \text{ Ф}$  - это емкость МКП, а  $R$  является сопротивлением внешнего делителя, т.е.  $R \approx 10^6 \text{ }\Omega$ . Таким образом, получаем оценку  $\tau = RC \approx 10^{-4} \text{ сек}$ . Такая оценка является завышенной, но, если для оценки «мертвого» времени учитывать локальный характер насыщения сигнала, т.к. ионы изотопов вольфрама в условиях текущих экспериментов попадают меньший по площади участок поверхности МКП. В экспериментах для иона вольфрама  $W^+$  площадь пятна на поверхности детектора составляла примерно  $5 \text{ мм}^2$ , при этом

емкость регистрирующего участка микроканальной пластины в 300 раз меньше емкости всего детектора. Во столько же раз должно уменьшиться «мертвое время», и оно примерно равно  $\tau \approx 3 \times 10^{-7}$  сек.

В действительности, и это время восстановления детектора к рабочему состоянию должно быть еще меньше, т.к. кроме времени полной компенсации заряда, возникающего при регистрации от источника питания должна существовать более быстрая начальная стадия растекания этого заряда по поверхности пластины и частичной его компенсации зарядом соседних участков. Такой процесс при локальном характере регистрации сигнала может иметь существенное значение.

Подобный “псевдоизотопный” эффект наблюдался также в работе [132], где регистрировались ионы  $\text{Ag}^+$ , а также работу, где регистрировались изотопы ионов Si и C [133]. В отличие от работ [132,133], в наших экспериментах этот эффект был выражен гораздо сильнее.

Наличие “мертвого времени” – известный эффект в работе микроканальных пластин. Оценки этого времени в разных работах сильно отличаются. Так, в работе [132] оценка “мертвого времени” оценивалась не менее, чем 300 нс, что совпадает с оценкой по емкости для локального участка в текущей работе. В работе [134] авторы оценили «мертвое время» одного канала в 37.5 мс. Следует отметить работу [135], в которой была предпринята попытка измерить напрямую величину “мертвого времени”, для чего использовалась техника сдвоенных световых импульсов. Однако, первичные электроны генерировались световым импульсом, в отличие от текущей и цитированных выше работ, который засвечивал все 10 каналов детектора, использующиеся в эксперименте, измеренное время восстановления детектора равно 50 мкс. В случае же ионного сигнала даже, если для регистрации используется небольшая часть детектора, не все каналы будут насыщаться полностью. Отсюда следует, что чувствительность пластины не должна уменьшаться до нуля. Поэтому, следует учитывать перетекание заряда между соседними каналами МКП. Важно отметить, что даже время восстановления детектора, равное 300 нс, соответствует значительному

диапазону масс ионов. Например, в условиях экспериментов с регистрацией иона вольфрама этот временной интервал соответствует диапазону масс в 20 а.е.м, начиная с массы самого легкого изотопа  $^{180}\text{W}$ . Таким образом, «изотопный эффект» может сильно искажать масс-спектры, регистрируемые с помощью времяпролетного спектрометра.

Важно, что имеется большая вероятность проявления «псеводоизотопного эффекта» в экспериментах с молекулярно-пучковым отбором проб. Дело в том, что в молекулярном пучке поперечная поступательная температура атомов и молекул составляет единицы К. Из-за небольшой поступательной температуры ионов ионное облако не сильно увеличивается в пространстве за время движения ионов к детектору. В результате ионы попадают на детектор в область небольшого размера, что приводит к достаточно высокой плотности прилетающих ионов. Как результат, насыщение чувствительности детектора локально в этой области детектора. Поэтому при молекулярно-пучковом отборе проб этот эффект может проявляться уже при небольших уровнях сигнала. При более высокой поступательной температуре ионов за время дрейфа к детектору пучок будет сильно расходиться и попадать на значительную часть поверхности детектора. В этом случае эффект насыщения чувствительности будет иметь место при больших значениях регистрируемого сигнала. Для контроля наличия этого эффекта следует проверять неизменность отношения изотопных пиков, или других близко расположенных по массе пиков, при переключении чувствительности детектора.

Подытожив, при регистрировании времяпролетных масс-спектров ионов вторичным электронным умножителем на основе микроканальных пластин необходимо иметь в виду, что при потоке ионов на детектор, примерно равным  $10^{-2}$  иона на канал могут возникать изменения в соотношениях пиков с рядом расположенными массами. Данные искажения появляются после регистрации иона на поверхности детектора, при этом восстановление чувствительности детектора в месте регистрации восстанавливается в течение некоторого «мертвого» времени. Поэтому прилетающий с задержкой по времени, меньшей

чем «мертвое» время, ион большей массы регистрируется детектором с меньшей чувствительностью. Оценка «мертвого» времени равна 300 нс. Важность контроля данного эффекта весьма актуальна при использовании времяпролетной масс-спектрометрии в сочетании с молекулярно-пучковым отбором проб. В таком случае, низкая поступательная температура ионов приводит лишь к небольшому уширению ионного облака на пути его перемещения к детектору и как следствие, относительно высокой локальной плотности ионов, попадающих на поверхность детектора. Наличие фокусирующей электронной оптики в масс-спектрометре приводит к такому же эффекту. Чтобы контролировать данный эффект, нужно проверять стабильность отношения изотопных пиков, или близлежащих по массе пиков, при различных уровнях сигнала.

## Основные результаты и выводы

1. Обнаружено образование синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  при фотовозбуждении столкновительных комплексов изопрена с кислородом  $\text{C}_5\text{H}_8\text{-O}_2$  в газовой фазе в спектральной области 308-355 нм. Показано, что фотогенерация  $^1\text{O}_2$  реализуется в однофотонном процессе. В УФ-В области (308 нм) появление  $^1\text{O}_2$  обусловлено возбуждением комплекса на переходе двойной спин-флип (ДСФ). В УФ-А области (355 нм) образование  $^1\text{O}_2$  происходит в результате возбуждения изопрена в триплетное состояние на переходе  $T_1 \leftarrow S_0$ , усиленном в комплексе с кислородом, и далее триплетный изопрен является сенсбилизатором образования  $^1\text{O}_2$ . Выполнена количественная оценка вклада этих процессов в фотогенерацию синглетного кислорода в атмосфере.
2. С использованием времяпролетной масс-спектрометрии исследован механизм УФ-фотодиссоциации изопропоксида титана в молекулярном пучке. Показано, что предполагавшийся в литературе механизм мономолекулярного распада изопропоксида титана, включающий последовательное отщепление молекул пропилена и воды с образованием двуокиси титана является энергетически менее выгодным, чем механизм, первой стадией которого является отщепление молекулы ацетона, что далее приводит к образованию окиси титана и атома титана.
3. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии и измерения карт скоростей фотофрагментов исследован механизм УФ-фотодиссоциации гексакарбонила вольфрама в молекулярном пучке. Показано, что механизм генерации атомов вольфрама при фотодиссоциации отличается от предложенного ранее в литературе: помимо ранее рассматриваемых каналов распада, соответствующих последовательности трех и четырех однофотонных процессов с отщеплением молекул  $\text{CO}$ , не менее существенный вклад дают последовательности из пяти и шести однофотонных процессов.

## Список используемых сокращений

*УФ* – ультрафиолет

*ТТIP* – изопропоксид титана

*ИК*- инфракрасный

МО – молекулярные орбитали

ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция

МКП – микроканальная пластина

DSF – двойной переворот спина

ВПМС – времяпролетный масс-спектрометр

УФ-А – диапазон ультрафиолетового излучения от 315 до 380 нм

УФ-В – диапазон ультрафиолетового излучения от 280 до 315 нм

УФ-С – диапазон ультрафиолетового излучения от 100 до 280 нм

КЭФ – кинетическая энергия фотофрагмента

IP – потенциал ионизации

ВОА – вторичные органические аэрозоли

LCVD – лазерное осаждение из газовой фазы

ВЭУ – вторичный электронный умножитель

РРKM – теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

DFT – теория функционала плотности

CBS-Q – полный базисный набор, Montgomery99

TD-B3LYP – обменно-корреляционный функционал Бекке и Ли-Янга-Парра с тремя параметрами и зависимостью от времени

нм - нанометр

эВ – электронвольт

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

$E_{\text{pulse}}$  = энергия лазерного импульса

$h\nu$  - квант света

а.е.м. – атомная единица массы,  $1 \text{ а.е.м.} = 1.26 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

$\lambda$  – длина волны

пкФ – пикоФарад

торр – миллиметр ртутного столба,  $1 \text{ торр} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Паскаля}$

атм – атмосфера,  $1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Паскаля}$

ССД – прибор с зарядовой связью

### Список литературы

1. **Apel, E. C.** Impact of the deep convection of isoprene and other reactive trace species on radicals and ozone in the upper troposphere/ E. C. Apel [ et al.] // Atmos. Chem. Phys. -2012. –Vol. 12. –P. 1135-1150.
2. **Cash, J. M.** A review of stereochemical implications in the generation of secondary organic aerosol from isoprene oxidation/ J. M. Cash, M. R. Heal, B. Langford, J. Drewer // Environ. Sci. Process Impacts. -2016. –Vol. 18. –P. 1369-1380.
3. **Ammann, M.** Atmospheric and Aerosol Chemistry. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2014. – Т. 339.
4. **Dillon, T. J.** Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of the hydroxyl radical with the atmospheric biogenics isoprene, alpha-pinene and delta-3-carene/ T. J. Dillon, K. Dulitz, C. B. M. Gross, J. N. Crowley // Atmos. Chem. Phys. -2017. –Vol. 17. –P. 15137-15150.
5. **Parker, D. H.** Laser photochemistry of molecular oxygen // Acc. Chem. Res. - 2000. – Vol. 33. –P. 563- 571.
6. **Wulf, O. R.** A Progression Relation in the Molecular Spectrum of Oxygen Occurring in the Liquid and in the Gas at High Pressure // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. -1928. – Vol. 14. –P. 609-613.
7. **Finkelburg, W.** Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O<sub>4</sub>-Molekülen/ W. Finkelburg, W. Steiner // Z. Phys. -1932. –Vol. 79. –P. 69-88.
8. **Bernath, P.** The Wulf bands of oxygen / P. Bernath [ et al.]// Chem. Phys. Lett. -1998. –Vol. 297. –P. 293-299.
9. **Blake, A. J.** The pressure-dependence of the Herzberg photoabsorption continuum of oxygen / A. J. Blake, D. G. McCoy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. -1987. –Vol. 38. –P. 113-120.
10. **Coquart, B.** High-resolution studies of the near-ultraviolet bands of oxygen. III. the A<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>-X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub> system / B. Coquart, D. A. Ramsay // Can. J. Phys. -1986. – Vol. 64. –P. 726-732.



11. **Herzberg, G.** Forbidden transitions in diatomic molecules: III. New  $1\Sigma u^+ \leftarrow 3\Sigma g^-$  and  $3\Delta u \leftarrow 3\Sigma g^-$  absorption bands of the oxygen molecule // *Can. J. Phys.* -1953. –Vol. 31. –P. 657-669.
12. **Blok, V. R.** Electron absorption-spectra of chemically unbonded complexes of oxygen with molecules of noble-gases, water, and other compounds / V. R. Blok, O. L. Lebedev, N. G. Mekhriakova // *Dokl. Akad. Nauk SSSR+*. -1979. –Vol. 249. –P. 633-637.
13. **Koda, S.** Pressure effect on the absorption and photodissociation of O<sub>2</sub> near the dissociation threshold / S. Koda, K. Sugimoto // *J. Photochem. Photobiol. C.* - 2003. –Vol. 4. –P. 215-226.
14. **Oshima, Y.** Pressure effect of foreign gases on Herzberg photoabsorption of oxygen / Y. Oshima, Y. Okamoto, S. Koda // *J. Phys. Chem.* -1995. –Vol. 99. –P. 11830-11833.
15. **Zelikina, G. Y.** Absorption of compressed liquid-oxygen and its mixtures with Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, and CF<sub>4</sub> in the 200-280-nm spectral region / G. Y. Zelikina, V. V. Bertsev, M. B. Kiseleva // *Opt. Spectrosc+*. -1994. –Vol. 77. –P. 513-516.
16. **Zelikina, G. Y.** Spectrum of induced absorption of oxygen in mixtures with various gases in the range of 190-280 nm / G. Y. Zelikina, M. B. Kiseleva, A. P. Burtsev, V. V. Bertsev // *Opt. Spectrosc+*. -1998. –Vol. 85. –P. 520-524.
17. **Robinson, G. W.** Intensity Enhancement of Forbidden Electronic Transitions by Weak Intermolecular Interactions // *J. Chem. Phys.* -1967. –Vol. 46. –P. 572-585.
18. **Minaev, B. F.** Collision-induced electronic transitions in complexes between benzene and molecular oxygen / B. F. Minaev, K. V. Mikkelsen, H. Agren // *Chem. Phys.* -1997. –Vol. 220. –P. 79-94.
19. **Minaev, B. F.** Configuration-interaction study of the O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> exciplex - collision-induced probabilities of spin-forbidden radiative and nonradiative transitions / B. F. Minaev, V. V. Kukueva, H. Agren // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* -1994. –Vol. 90. –P. 1479-1486.

20. **Minaev, B. F.** Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases / B. F. Minaev, G. I. Kobzev // *Spectrochim. Acta A.* -2003. –Vol. 59. –P. 3387-3410.
21. **Baklanov, A. V.** Cluster-enhanced X-O<sub>2</sub> photochemistry (X=CH<sub>3</sub>I, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, and Xe)/ A. V. Baklanov [ et al.]// *J. Chem. Phys.* -2007. –Vol. 126. –P. 124316.
22. **DeBoer, G.** Photochemistry and dynamics of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> clusters at 226 nm / G. DeBoer, M. A. Young // *J. Chem. Phys.* -1997. –Vol. 106. –P. 5468-5477.
23. **DeBoer, G.** Charge-transfer mediated photochemistry in alkene-O<sub>2</sub> complexes / G. DeBoer, P. A. Preszler, M. A. Young // *J. Chem. Phys.* -2001. –Vol. 115. –P. 3112-3120.
24. **Guidoni, A. G.** Laser excited charge transfer processes in oxygen organic molecules mixtures: O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>) formation / A. G. Guidoni, A. Paladini, M. Veneziani, R. Naaman, T. M. Di Palma // *Appl. Surf. Sci.* -2000. –Vol. 154. –P. 186-191.
25. **Parsons, B. F.** On the dissociation of van der Waals clusters of X<sub>2</sub> - cyclohexane (X = O, Cl) following charge-transfer excitation in the ultraviolet / B. F. Parsons, D. W. Chandler // *J. Phys. Chem. A.* -2003. –Vol. 107. –P. 10544-10553.
26. **Vidma, K. V.** Photodissociation of van der Waals clusters of isoprene with oxygen, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>, in the wavelength range 213-277 nm / K. V. Vidma, P. W. Frederix, D. H. Parker, A. V. Baklanov // *J. Chem. Phys.* -2012. –Vol. 137. –P. 054305.
27. **Baklanov, A. V.** Weakly Bound Environment of Molecular Oxygen as a Catalyst of Photooxidation / A. V. Baklanov, D. H. Parker // *Kinet. Catal.* -2020. –Vol. 61. -P. 174-197.
28. **Frimer A. A.** Singlet O<sub>2</sub> Volume I: Physical-chemical aspects // CRC Press. - 1985.
29. **Slanger, T. G.** Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory / T. G. Slanger, R. A. Copeland // *Chem. Rev.* -2003. –Vol. 103. –P. 4731-4765.

30. **Trushina, A. P.** UV-photoexcitation of encounter complexes of oxygen O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> as a source of singlet oxygen O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) in gas phase / A. P. Trushina, V. G. Goldort, S. A. Kochubei, A. V. Baklanov // Chem. Phys. Lett. -2010. –Vol. 485. –P. 11-15.
31. **Trushina, A. P.** Quantum yield and mechanism of singlet oxygen generation via UV photoexcitation of O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> encounter complexes / A. P. Trushina, V. G. Goldort, S. A. Kochubei, A. V. Baklanov // J. Phys. Chem. A. - 2012. –Vol. 116. –P. 6621-6629.
32. **Pyryaeva, A. P.** Singlet oxygen O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) formation via UV-excitation of isoprene-oxygen C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> encounter complexes in gas phase / A. P. Pyryaeva, V. G. Goldort, S. A. Kochubei, A. V. Baklanov // Chem. Phys. Lett. -2014. Vol. 610–611. –P. 8–13.
33. **Baklanov, A. V.** Singlet oxygen photogeneration from X-O<sub>2</sub> van der Waals complexes: double spin-flip vs. charge-transfer mechanism / A. V. Baklanov [ et al.]// Phys. Chem. Chem. Phys. -2015. –Vol. 17. –P. 28565-28573.
34. **Bogomolov, A. S.** REMPI detection of singlet oxygen <sup>1</sup>O<sub>2</sub> arising from UV-photodissociation of van der Waals complex isoprene oxygen C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> / A. S. Bogomolov, N. V. Dozmorov, S. A. Kochubei, A. V. Baklanov // Chem. Phys. Lett. -2018. –Vol. 692. –P. 271-276.
35. **Scurlock, R. D.** Singlet molecular-oxygen (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> O<sub>2</sub>) formation upon irradiation of an oxygen (3Σ<sub>g</sub>— O<sub>2</sub>) organic-molecule charge-transfer absorption-band / R. D. Scurlock, P. R. Ogilby // J. Phys. Chem. -1989. –Vol. 93. –P. 5493-5500.
36. **Kristiansen, M.** Charge-transfer state and singlet oxygen (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> O<sub>2</sub>) production in photoexcited organic-molecule molecular-oxygen complexes / M. Kristiansen, R. D. Scurlock, K. K. Iu, P. R. Ogilby// J. Phys. Chem. -1991. –Vol. 95. –P. 5190-5197.
37. **Scurlock, R. D.** Spectroscopic evidence for the formation of singlet molecular-oxygen (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> O<sub>2</sub>) upon irradiation of a solvent oxygen ( O 3Σ<sub>g</sub>— 2) cooperative

- absorptionband / R. D. Scurlock, P. R. Ogilby // *J. Am. Chem. Soc.* -1988. –Vol. 110. –P. 640-641.
38. **Manfrin, A.** Reactive oxygen species production from secondary organic aerosols: The importance of singlet oxygen / A. Manfrin [ et al.]// *Environ. Sci. Technol.* -2019. –Vol. 53. –P. 8553-8562.
39. **Triantaphylides, C.** Singlet oxygen in plants: production, detoxification and signaling / C. Triantaphylides, M. Havaux // *Trends Plant Sci.* -2009. –Vol. 14. –P. 219-228.
40. **Triantaphylides, C.** Singlet oxygen is the major reactive oxygen species involved in photooxidative damage to plants / C. Triantaphylides [ et al.]// *Plant Physiol.* -2008. –Vol. 148. –P. 960-968
41. **Monson, R. K.** Why only some plants emit isoprene / R. K. Monson, R. T. Jones, T. N. Rosentiel, J. P. Schnitzler // *Plant Cell Environ.* -2013. –Vol. 36. –P. 503-516.
42. **Affek, H. P.** Protection by isoprene against singlet oxygen in leaves / H. P. Affek, D. Yakir// *Plant Physiol.* -2002. –Vol. 129. –P. 269-277.
43. **Zeinali, N.** New mechanistic insights: Why do plants produce isoprene? / N. Zeinali [ et al.]// *ACS Omega.* -2016. –Vol. 1. –P. 220-225.
44. **Evans, D. F.** Molecular association of oxygen and aromatic substanses. // *J. Chem. Soc.* -1953. –P. 345-347.
45. **Evans, D. F.** Perturbation of singlet–triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure // *J. Chem. Soc.* -1957. –P. 1351-1357.
46. **Evans, D. F.** Magnetic perturbation of singlet–triplet transitions. Part IV. Unsaturated compounds // *J. Chem. Soc.* -1960. –P. 1735-1745.
47. **Hoytink, G. J.** Intermolecular electron exchange // *Acc. Chem. Res.* -1969. –Vol. 2. –P. 114-120.
48. **Tsubomura, H.** Molecular Complexes and their spectra. XII. Ultraviolet absorption spectra caused by the interaction of oxygen with organic molecules / H. Tsubomura, R. S. Mulliken // *J. Am. Chem. Soc.* -1960. –Vol. 82. –P. 5966–5974.

49. **Dijkgraaf, C.** A simultaneous electronic transition of the oxygen-naphthalene complex / C. Dijkgraaf, R. Sitters, G. J. Hoijtink // *Mol. Phys.* -1962. –Vol. 5. – P. 643-644.
50. **Evans, D. F.** Magnetic perturbation of singlet-triplet transitions .7. Simultaneous electronic transitions / D. F. Evans, J. N. Tucker // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* -1972. –Vol. 68. –P. 174-176.
51. **Schweitzer, C.** Physical of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. –P. 1685-1757.
52. **Pershin A. A.** Rate constants for collision-induced emission of O<sub>2</sub> ( $a^1\Delta_g$ ) with He, Ne, Ar, Kr, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> as collisional partners / Pershin A.A. [et al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20. – №. 47. – P. 29677-29683.
53. **Lling-Lling Tan.** Band gap engineered, oxygen-rich TiO<sub>2</sub> for visible light induced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>/ Lling-Lling Tan, Wee-Jun Ong, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed // *Chem. Commun.* -2014. -Vol. 50. -P. 6923-6926.
54. **Ohashi, K.** Stable photoelectrochemical cells for the splitting of water / K. Ohashi, J. Mccann, J. O. Bockris // *Nature.* -1977. -Vol. 266, №. 5603. -P. 610–611.
55. **O'Regan, B.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature.* -1991. -Vol. 353, № 6346. -P. 737–740.
56. **Kawai, T.** Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process / T. Kawai, T. Sakata // *Nature.* – 1980. -Vol. 286, № 5772. -P. 474–476.
57. **A. J. Nozik.** Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO<sub>2</sub> crystals // *Nature.* -1975. -Vol. 257, № 5525. -P. 383–386.
58. **Kawai, T.** Hydrogen evolution from water using solid carbon and light energy / T. Kawai, T. Sakata // *Nature.* -1979. -Vol. 282, №. 5736. -P. 283–284.

59. **Nosaka, Y.** Identification and roles of the active species generated on various photocatalysts / Y. Nosaka, A. Y. Nosaka // Photocatalysis and Water Purification. - 2013. – C. 3-24.
60. **Sun, Q.** Appearance of bulk properties in small tungsten oxide clusters/ Q. Sun [ et al.] // J. Chem. Phys. -2004. -Vol. 121, №. 19. -P. 9417–9422.
61. **Whitaker B. J.** (ed.). Imaging in molecular dynamics: technology and applications. –Cambridge university press, 2003.
62. **Sun, Q.** Appearance of bulk properties in small tungsten oxide clusters / Q. Sun [ et al.] // J. Chem. Phys. – 2004. -Vol. 121, № 19. -P. 9417–9422.
63. **Komiyama, H.** Preparation of Porous, Amorphous, and Ultrafine TiO<sub>2</sub> Particles by Chemical Vapor Deposition / H. Komiyama, T. Kanai, H. Inoue // Chem. Lett. -1984. -Vol.13. –P. 1283–1286.
64. **Halary-Wagner, E.** Light-Induced CVD of Titanium Dioxide Thin Films I: Kinetics of Deposition/ E. Halary-Wagner, T. Bret, P. Hoffmann // Chem. Vap. Deposition. -2005. –Vol. 11. –P. 21-28.
65. **Shmakov, A.G.** Combustion chemistry of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> in premixed flat burner-stabilized H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame at 1 atm / A.G. Shmakov [ et al.] // Proc. Combust. Inst. -2013. -Vol. 34, № 1. -P. 1143–1149.
66. **Wooldridge, M.S.** Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles // Prog. Energy Combust. Sci. -1998. –Vol. 24. –P. 63–87.
67. **Okuyama, K.** Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors / K. Okuyama [ et al.]// AIChE J. -1986. –Vol. 32. –P. 2010–2019.
68. **Siefering, K. L.** Growth Kinetics of CVD TiO<sub>2</sub>: Influence of Carrier Gas / K. L. Siefering, G. L. Griffin // J. Electrochem. Soc. – 1990. –Vol. 137. –P. 1206-1208.
69. **Chin, S.** Preparation of TiO<sub>2</sub> ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides / S. Chin [ et al.] // Powder Technology. -2011. –Vol. 206. –P. 306-311.

70. **Watanabe, A.** Selective deposition of anatase and rutile films by KrF laser chemical vapor deposition from titanium isopropoxide / A. Watanabe, T. Tsuchiya, Y. Imai // *Thin Solid Films*. -2002. –Vol. 406. –P. 132-137.
71. **Filatov, E.S.** Thermal properties of some volatile titanium (IV) precursors / E.S. Filatov [ et al.] // *Eurocvd 17/Cvd 17*. -2009. –Vol. 25. –P. 557–560.
72. **Wang, Y.** The high charge fraction of flame-generated particles in the size range below 3 nm measured by enhanced particle detectors / Y. Wang [ et al.]// *Combust. Flame*. -2017. –Vol. 176. –P. 72–80.
73. **Buerger, P.** First-principles thermochemistry for the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide / P. Buerger [ et al.]// *J. Phys. Chem. A*. -2015. –Vol. 119. –P. 8376–8387.
74. **Buerger, P.** A kinetic mechanism for the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide / P. Buerger, D. Nurkowski, J. Akroyd, M. Kraft // *Proc. Combust. Inst.* -2017. –Vol. 36. –P. 1019–1027.
75. **Baüerle, D.** *Laser processing and chemistry*. – Springer Science & Business Media, 2013.
76. **Turney, W.** Pulsed laser-assisted chemical vapor deposition of W, Mo, and V thin films / W. Turney [ et al.]// *Chem. Mater.* -1992. –Vol. 4. –P. 1192-1199.
77. **Duty, C.** Laser chemical vapour deposition: materials, modelling, and process control/ C. Duty, D. Jean, W. J. Lackey // *Int. Mater. Rev.* -2001. – Vol. 46. –P. 271-287.
78. **Singmaster, K. A.** Photochemical deposition of thin-films from the metal hexacarbonyls/ K.A. Singmaster, F. A. Houle, R. J. Wilson // *J. Phys. Chem.* - 1990. – Vol. 94. –P. 6864-6875.
79. **Haight, R.** Metal deposition with femtosecond light pulses at atmospheric pressure/ R. Haight, P. Longo, A. Wagner // *J. Vac. Sci. Technol. A*. -2003. –Vol. 21. –P. 649-652.
80. **Zhang, H.** Deposition of tungsten nanogratings induced by a single femtosecond laser beam/ H. Zhang, M. Tang, J. McCoy, T. H. Her // *Opt. Express*. -2007. –Vol. 15. –P. 5937-5947.

81. **Tang, M. Z.** Self-assembly of tunable and highly uniform tungsten nanogratings induced by a femtosecond laser with nanojoule energy/ M.Z. Tang, H. T. Zhang, T. H. Her // *Nanotechnology*. -2007. –Vol. 18., №48. –P. 485304-485309.
82. **Demyanenko, A. V.** Formation of ultrafine particles in the gas phase under the UV laser excitation of metal-carbonyls/ A.V. Demyanenko, A. A. Puretskii // *Kvantovaya Elektronika*. -1990. –Vol. 17. –P. 1536-1537.
83. **Wrighton, M.** The photochemistry of metal carbonyls// *Chem. Rev.* -1974. –Vol. 74. –P. 401-430.
84. **Perutz, R. N.** Photochemistry of the group 6 hexacarbonyls in low-temperature matrices. III. Interaction of the pentacarbonyls with noble gases and other matrices/ R. N. Perutz, J. J. Turner // *J. Phys. Chem.* -1975. –Vol. 97. –P. 4791-4800.
85. **Lian, T.** Femtosecond infrared studies of the dissociation and dynamics of transition metal carbonyls in solution/ T. Lian [ et al.] // *J. Phys. Chem.* -1996. –Vol. 100. –P. 11994–12001.
86. **Zhu, L.** Monitoring photochemical reaction pathways of tungsten hexacarbonyl in solution from femtoseconds to minutes/ L. Zhu [ et al.]// *J. Phys. Chem. B.* -2016. –Vol. 120. –P. 13161–13168.
87. **Ishikawa, Y.** Excimer laser photolysis of gas-phase  $W(CO)_6$ / Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner // *J. Phys. Chem.* -1988. –Vol. 92. –P. 3863-3869.
88. **Ishikawa, Y.** Excimer laser photolysis of group 6 metal carbonyls in the gas phase/ Y. Ishikawa, C. E. Brown, P. A. Hackett, D. M. Rayner // *J. Phys. Chem.* -1990. –Vol. 94. –P. 2413-2419.
89. **Venkataraman, B.** A molecular-beam study of the 1-photon, 2-photon, and 3-photon photodissociation mechanism of the group-VIB (Cr, Mo, W) hexacarbonyls at 248nm/ B. Venkataraman [ et al.] // *J. Chem. Phys.* -1990. –Vol. 92., №9. –P. 5338-5362.



90. **Campbell M. L.** Temperature-dependent studies of the reaction of W( $^5D_J$ , a  $^7S_3$ ) with  $O_2$ / M.L. Campbell, R. E. McClean // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1995. –Vol. 91. –P. 3787-3793.
91. **Mendes, M.** Comprehensive investigation of the electronic excitation of  $W(CO)_6$  by photoabsorption and theoretical analysis in the energy region from 3.9 to 10.8 eV/ M. Mendes [ et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* -2017. –Vol. 8. – P. 2208–2218.
92. **Wang, H.** Characterization of the  $X^1A_1$  and  $A^1B_2$  electronic states of titanium dioxide,  $TiO_2$  / H. Wang, T. C. Steimle, C. Apetrei, J. P. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2009. -Vol. 11. -P. 2649-2656.
93. **Demyk, K.** Experimental study of gas phase titanium and aluminum oxide clusters / K. Demyk, D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer // *A&A.* - 2004. –Vol. 420. –P. 547-552.
94. **Dhote, A. M.** Deposition of tungsten films by pulsed excimer laser ablation technique/ A. M. Dhote, S. B. Ogale // *Appl. Phys. Lett.* -1994. -Vol. 84. №21. – P. 2809-2811.
95. **Mikhailov, G. M.** Electrical properties of epitaxial tungsten films grown by laser ablation deposition/ G. M. Mikhailov, A. V. Chemykh, V. T. Petrashov // *J. Appl. Phys.* – 1996. –Vol. 80., №2. –P. 948-951.
96. **Fang, G. J.** Preparation and electrochromic properties of nanocrystalline  $WO_3$  thin films prepared by pulsed excimer laser ablation technique/ G. J. Fang, G. C. Sun, K. L. Yao // *Phys. Stat. sol. (a).* -2001. –Vol. 184., №1. –P. 129-137.
97. **Shuntaro, S.** Synthesis and optimization of tungsten and tungsten oxide films produced by laser ablation/ S. Shuntaro [ et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* -2007. – Vol. 59. –P. 297–300.
98. **Barreca, F.** Tungsten trioxide ( $WO_{3-x}$ ) nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in water/ F. Barreca [ et al.] // *Mat. Chem. Phys.* -2011. –Vol. 127. –P. 197–202.

99. **Goldort, V. G.** A broadband near-IR detector based on a large-area InGaAs photodiode for time-resolved detection of singlet oxygen / V. G. Goldort [ et al.] // *Instrum. Exp. Tech.* – 2019. –Vol. 62. – P. 252- 255.
100. **Bogomolov, A. S.** Predissociation of high-lying Rydberg states of molecular iodine via ion-pair states / A. S. Bogomolov [ et al.] // *J. Chem. Phys.* -2014. – Vol. 140. –P. 124311–124320.
101. **Wiley, W. C.** Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution / W. C. Wiley, I. H. McLaren // *Rev. Sci. Instrum.* -1955. -Vol. 26, № 12. -P. 1150–1157.
102. **Богомолов, А. С.** Изучение механизма образования синглетного кислорода при фотовозбуждении Ван-Дер-Ваальсовых комплексов молекулярного кислорода X-O<sub>2</sub> с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Богомолов Александр Сергеевич. – Новосибирск, 2018. – 109 с.
103. **Harrison, G. R.** DAVIS: A direct algorithm for velocity map imaging system / G. R. Harrison, J. Vaughan, B. Hidle, G. M. Laurent// *J. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 148, № 19. - P. 194101-194112
104. **Hansen, E. W.** Recursive methods for computing the Abel transform and its inverse / E. W. Hansen, P.-C. Law // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 1985. – Vol. 2, № 4. – P. 510-520.
105. **Tellinghuisen, J.** Least-squares analysis of overlapped bound-free absorption spectra and predissociation data in diatomics: The C(<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) state of I<sub>2</sub> // *J. Chem. Phys.* – 2011. - Vol. 135, №5. - P. 054301-054312.
106. **Стелл, Д. Р.** Таблицы давления паров индивидуальных веществ // - М.: издательство иностранной литературы, 1949.
107. **Pyryaeva, A. P.** Singlet oxygen generation via UV-A, -B, and -C photoexcitation of isoprene-oxygen (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>) encounter complex in gas phase / A. P. Pyryaeva, K. S. Ershov, S. A. Kochubei, A. V. Baklanov // *J. Phys. Chem. A.* – 2020. – Vol. 124, №41. – P. 8469 – 8477.

108. **Пыряева, А. П.** Изучение механизма фотогенерации синглетного кислорода из столкновительных комплексов X-O<sub>2</sub> (X=O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>): дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Пыряева Александра Павловна. – Новосибирск, 2014. – 134 с.
109. **Knickelbein, M. B.** Energy-transfer kinetics of singlet molecular-oxygen – the deactivation channel for O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) / M. B. Knickelbein, K. L. Marsh, O. E. Ulrich, G. E. Busch // J. Chem. Phys. – 1987. - Vol. 87. – P. 2392 – 2393.
110. **Wayne, R. P.** In Singlet O<sub>2</sub>; Frimer, A. A., ed. – 1985. - Vol. 1. – P. 81-176.
111. **Reddy, K. V.** Intracavity dye-laser photactivation of chemical-reactions / K. V. Reddy, M. J. Berry // J. Opt. Soc. Am. – 1978. – Vol. 68. – P. 694 – 694.
112. **Shardanand.** Absorption cross sections of O<sub>2</sub> and O<sub>4</sub> between 2000 and 2800 Å // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 186. – P. 5 – 9.
113. **Robinson, A. G.** The singlet-triplet spectroscopy of 1,3 – butadiene using cavity ring-down spectroscopy / A. G. Robinson, P. R. Winter, T. S. Zwiier // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116. – P. 7918 – 7925.
114. **Vidma, K. V.** Experimental measurement of the van der Waals binding energy of X – O<sub>2</sub> clusters (X=Xe, CH<sub>3</sub>I, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) / K. V. Vidma [ et al.] // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – P. 194306.
115. **Fally, S.** Fourier transform spectroscopy of the O<sub>2</sub> Herzberg bands. III. Absorption cross sections of the collision-induced bands and of the Herzberg continuum / S. Fally [ et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 204. – P. 10 - 20.
116. **Leighton, P.** Photochemistry of Air Pollution // Academic Press: New York, USA, 1961.
117. **Schurath, U.** Metastable oxygen molecules in the troposphere // Free Radic. Res. Commun. – 1987. – Vol. 3. – P. 173 – 184
118. **Горощенко, Я. Г.** Химия титана // Наукова думка, 1972.
119. **Hildenbrand, D. L.** Mass spectrometric studies of the thermochemistry of gaseous TiO and TiO<sub>2</sub> // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 44, № 2. – P. 281 – 284.

120. **Buerger, P.** A kinetic mechanism for the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide / P. Buerger, D. Nurkowski, J. Akroyd, M. Kraft // Proc. Combust. Inst. – 2017. – Vol. 36, №1. – P. 1019 – 1027.
121. **Ershov, K. S.** Decomposition pathway of titanium isopropoxide Ti(OiPr)<sub>4</sub>: New insight from UV-photodecomposition experiments and quantum chemical calculations / K. S. Ershov, S. A. Kochubei, V. G. Kiselev, A. V. Baklanov // J. Phys. Chem. A. – 2018. – Vol. 122, № 4. – P. 1064 – 1070.
122. **Siefering, K. L.** Kinetics of low-pressure chemical vapor deposition of TiO<sub>2</sub> from titanium tetraisopropoxide / K. L. Siefering, G. L. Griffin // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 3. – P. 814 – 818.
123. **Klots, C. E.** Some properties of microcanonical rate constants // - Int. Rev. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 15, № 1. – P. 205-217.
124. **Robinson, P. J.** Unimolecular reactions / P. J. Robinson, K. A. Holbrook // London: Wiley – Interscience. – 1972.
125. **Völkening, J.** Tungsten isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry / J. Völkening, M. Köppe, K. G. Heumann // Int. J. Mass Spectrom. – 1991. – Vol. 107, № 2. – P. 361 – 368.
126. **Kramida, A.** NIST atomic spectra database (ver. 5.3) / A. Kramida, Y. Radchenko, NIST ASD Team // Online. - <http://physics.nist.gov/asd>
127. **Hamamatsu Photonics.** MCP (microchannel plate) and MCP assembly // – 2016. – URL: [http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP\\_TMCP0003E.pdf](http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0003E.pdf).
128. **Baspic Microchannels technology.** Детектор с МКП 50-12 // [https://baspik.com/images/product/pdf/mcp\\_d\\_50-12.pdf](https://baspik.com/images/product/pdf/mcp_d_50-12.pdf)
129. **Айнбунд, М. Р.** Вторично-электронные умножители открытого типа и их применение / М. Р. Айнбунд, Б. В. Поленов // - М.: Энергоиздат., 1981.
130. **Cho, D. J.** Local dead-time effects in microchannel-plate imaging detectors / D. J. Cho, G. M. Morris // SPIE. – 1988. – Vol. 976. – P. 172-177.

131. **Sharma, A.** Paralyzable and nonparalyzable deadtime analysis in spatial photon counting / A. Sharma, J. G. Walker // *Rev. Sci. Instrum.* – 1992. – Vol. 63, №12. – P. 5784-5793.
132. **Stephan, T.** Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry / T. Stephan, J. Zehnpfenning, A. Benninghoven // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1994. – Vol. 12, №2. – P. 405 – 410.
133. **Stephan, T.** Correction of dead time effects in laser-induced desorption time-of-flight mass spectrometry: Applications in atom probe tomography / T. Stephan, P. R. Heck, D. Isheim, J. B. Lewis // *Int. J. Mass.* – 2015. – Vol. 12, №2. – P. 405-410.
134. **Дмитриев, В.Д.** Микроканальные пластины в экспериментальной ядерной физике/ В. Д. Дмитриев, С. М. Лукьянов, Ю. Э. Пенионжкевич, Д. К. Саттаров // *ПТЭ* – 1982. – №2. – С. 7 - 18.
135. **Giudicotti, L.** Simple analytical model of gain saturation in microchannel plate devices / L. Giudicotti, M. Bassan, R Pasqualotto, A. Sardella // *Rev. Sci. Instrum.* – 1994. – Vol. 65, №1. – P. 247 – 258.