

Н.А. Зверева, И.И. Ипполитов, А.Ф.Терпугова

## ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛАЗЕРОМ ФОТОФРАГМЕНТАЦИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИИ И ФОТОФИЗИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Рассматривается новый метод детектирования нефлуоресцирующих молекул или молекул, спектры которых перекрываются.

Предлагаемый подход основывается на различной зависимости скорости фотодиссоциации от возбуждающей длины волны для различных молекул. Для проверки предложенной методики проведены теоретические исследования и оценка отрыва радикала ОН от ряда алифатических спиртов, формильного радикала СОН от некоторых альдегидов.

Для установления необходимых зависимостей скорости фотодиссоциации от энергии возбуждения проведен расчет электронной и колебательной структуры рассматриваемых молекул, потенциальных поверхностей нижних электронных состояний.

Использование новейшей лазерной техники в экспериментах по исследованию молекул в газовой фазе дает возможность детектирования нефлуоресцирующих молекул, либо молекул, спектры которых перекрываются. Это прежде всего относится к органическим молекулам, имеющим одинаковую хромофорную группу.

Для большей части органических молекул в газовой фазе характерна очень слабая флуоресценция. Один из новых подходов к детектированию органических молекул – это индуцированная лазером фотофрагментация [1]. Теоретические исследования должны обеспечить возрастающие потребности в точных данных по изучению фотофизики и фотохимии молекул, методики расчета динамики процессов, происходящих в молекуле под действием лазерного излучения.

Предлагаемый нами подход основан на теории переходного состояния и использовании констант скоростей фотодиссоциации по теории РПКМ (Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса) [2]. Различные молекулы имеют отличающиеся зависимости скоростей фотодиссоциации от энергии возбуждения. Используя данные по колебательной и электронной структуре молекул, можно получить зависимость скорости фотодиссоциации от энергии возбуждения. Для более детального изучения динамики процесса необходимо исследовать поверхности потенциальной энергии. Современные неэмпирические расчеты позволяют выделять переходные состояния и другие особенности потенциальных поверхностей.

Для проверки предложенной методики нами проведены теоретические исследования и оценка скоростей отрыва радикала ОН от ряда алифатических спиртов, формильного радикала СОН от некоторых альдегидов. Исследованы также молекулярные пути распада рассматриваемых молекул. Исследования проводились с помощью пакета квантово-механических программ: MONSTERGAUSS, MINDO/3, а также программ, использующих метод CNDO/S. С помощью программы MONSTERGAUSS была проведена оптимизация геометрии спиртов и расчет потенциальных поверхностей первого возбужденного состояния  $S_1$ . Геометрии этанола и пропанола приведены в [3], геометрия бутанола приводится в табл. 1 и на рис. 1. Колебательные спектры нами были рассчитаны по программам [4] и приведены в табл. 2. Используя основную формулу теории РПКМ для скорости распада молекулы [1]:

$$K(E) = cL \left( \prod_{i=1}^s v_i / \prod_{i=1}^{s-1} v'_i \right) \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1}, \quad (1)$$

где  $c$  – скорость света;  $L$  – число путей распада;  $v_i, v'_i$  – колебательные частоты молекулы и активированного комплекса соответственно;  $E_0$  – энергия диссоциации, мы получили зависимости скоростей распада для спиртов от энергии возбуждения для состояния  $S_0$ . Данная зави-

симось приводится на рис. 2. Как видно из рисунка – наблюдается тенденция снижения скорости распада с усложнением молекул. Это понятно с точки зрения теории РРКМ, эта теория основана на расчете вероятности для гармонических осцилляторов с полной энергией  $E$  обнаружить на одном выбранном осцилляторе энергию, которая была бы не менее критической  $E_0$

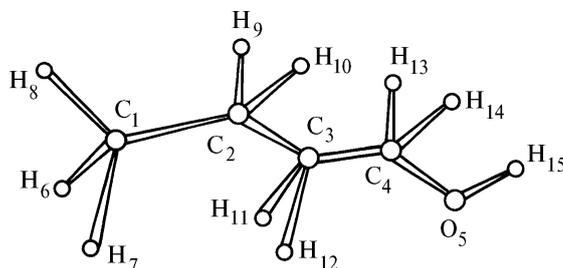


Рис. 1. Геометрия бутанола

Таблица 1

Межатомные расстояния, Å			Углы, град			
N1	N2	R	N1	N2	N3	$\alpha$
C1	C2	1,5407	C3	C2	C1	112,3121
C2	C3	1,544	C4	C3	C2	112,1307
C3	C4	1,5456	O5	C4	C3	108,3488
C1	H6	1,0859	H15	O5	C4	103,9669
C1	H7	1,0859	H13	C4	O5	111,1533
C1	H8	1,0859	H11	C3	C4	108,8128
C2	H9	1,0886	H9	C2	C3	109,3007
C2	H10	1,0886	H6	C1	C2	110,7335
C3	H11	1,088	H8	C1	C2	110,5586
C4	O5	1,4352				
C4	H13	1,0972				
H6	O5	0,9910				

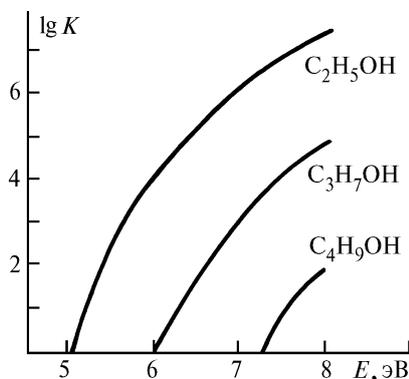


Рис. 2. Зависимость константы скорости фотодиссоциации  $C_nH_{2n+1}OH + hv \rightarrow C_nH_{2n+1} + OH$  от энергии возбуждения

С увеличением числа осцилляторов вероятность сосредоточения энергии на одной связи уменьшается. Однако статистическая теория имеет ограниченную применимость.

Для возбужденного синглетного состояния  $S_1$  рассматриваемых спиртов  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n = 2 - 4$ ) наблюдается локализация энергии возбуждения по мере усложнения спиртов на группе  $COH$  [3]. При увеличении длины углеродной цепочки все изменения происходят в основном в группе  $COH$ . По мере усложнения спиртов возрастает вероятность отрыва  $OH$ , что согласуется с экспериментом [5]. Рост энергии вертикального перехода в процессе усложнения структуры спиртов приводит к тому, что при  $n > 2$  молекула получает энергию, превышающую предел, отвечающий распаду с образованием  $OH(A^2\Sigma^+)$ . Это соответствует результатам работы [5] – образование  $OH(A^2\Sigma^+)$  без столкновений возможно лишь для больших молекул. Проведенный нами расчет по методу *ab initio* состояния  $S_1$  для спиртов дает разлетный характер этого состояния [3]. В данном состоянии молекула не может рассматриваться как замкнутая равно-

весная система и ее диссоциация не будет следствием термодинамической флуктуации, как следует из статистической теории. Избыток энергии не распределяется по всем степеням свободы, а локализуется в группе СОН.

Т а б л и ц а 2

N п/п	Этанол	Пропанол	Бутанол
	v, см <sup>-1</sup>		
1	1320,20	199,13	214,35
2	405,49	171,2	221,31
3	848,49	247,51	249,16
4	907,27	288,93	296,03
5	913,92	723,39	435,08
6	1033,37 Q(CO)	432,56	538,01
7	1144,09	858,57	859,17
8	1186,58	859,21	857,11
9	155,01	1005,66	878,16
10	1394,83	1067,93	1004,17
11	1396,54	1102,29 Q(CO)	1061,02
12	1449,82	995,50	1033,21 Q(CO)
13	1708,46	1199,06	1085,27
14	1543,71	1249,55	995,73
15	2909,12	1272,68	1178,37
16	2938,47	1346,04	1271,63
17	2959,04	1450,21	1283,71
18	2960,36	1487,01	1341,67
19	2996,25	1520,84	1451,22
20	3687,04 Q(OH)	1552,16	1483,16
21	3912,00	1612,58	1521,31
22		2850,22	1553,17
23		2894,10	1558,27
24		2919,48	1612,53
25		2907,98	1711,47
26		2984,97	2851,21
27		2987,10	2893,10
28		2955,21	2911,45
29		1286,53	2985,91
30		3678,42 Q(OH)	2987,10
31			2957,20
32			2918,18
33			2872,13
34			2873,29
35			3675,42 Q(OH)
36			191,13
37			173,15
38			211,15
39			210,47

Для альдегидов проведенные нами расчеты [3, 6] показывают, что во всей области изменения энергии скорость распада по молекулярному каналу формальдегида превышает скорость распада ацетальдегида, а для бензальдегида скорость распада в рассматриваемой области пренебрежимо мала. Радикальная реакция для альдегидов из состояния  $S_0$  идет без образования активированного комплекса. Диссоциация с образованием радикалов через активированный комплекс идет из состояния  $T_1$ . В формуле (1) для данного случая барьер диссоциации должен отсчитываться от нулевого колебательного уровня состояния  $T_1$ . Колебательные частоты также должны быть рассчитаны для состояния  $T_1$ . Для альдегидов формула (1) применима для расчета скорости диссоциации из триплетного состояния  $T_1$ . Как видно из рис. 3, не во всей области энергии скорость распада формальдегида превышает скорость распада ацетальдегида. В области  $0,6 < E < 1,07$  эВ идет распад только ацетальдегида. В возбужденном состоянии  $T_1$  нет такой зависимости, как в состоянии  $S_0$  от числа степеней свободы молекулы. Для альдегидов состояния  $T_1$  и  $S_1$  имеют  $n-p^*$ -природу, судя по изменениям порядков связей и электронной плотности, рассчитанных нами по методу CNDO/S (см. табл. 3–5), можно предположить, что для состояния  $S_1$  будет наблюдаться аналогичная зависимость для скорости распада от энергии возбуждения.

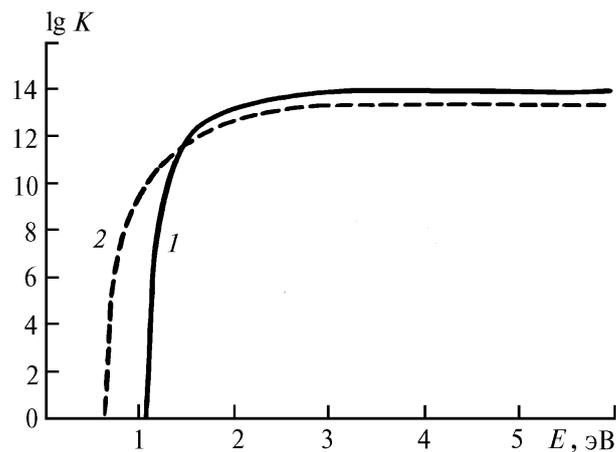


Рис. 3. Зависимость константы скорости распада  $\text{RCOH} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{COH}$  от энергии возбуждения: 1 - формальдегид; 2 - ацетальдегид

Таблица 3

Ацетальдегид			
Порядки связей		Изменения порядков связей $\Delta B(1)$	
Атомы	$B(1)$	$S_1 (n \rightarrow \pi^*)$	$T_1 (n \rightarrow \pi^*)$
(C1, C2)	0,691	0,002	0,002
(C1, H4)	0,676	0,000	0,000
(C1, H5)	0,672	-0,002	-0,002
(C1, H6)	0,672	-0,002	-0,002
(C2, O3)	0,851	-0,056	-0,056
(C2, H7)	0,648	-0,003	-0,003

Таблица 4

Ацетальдегид			
Электронная плотность		Изменения электронной плотности	
Атомы	$B(1)$	$S_1 (n \rightarrow \pi^*)$	$T_1 (n \rightarrow \pi^*)$
C1	4,035	-0,045	-0,045
C2	3,755	0,568	0,568
O3	5,456	-0,480	-0,480
H4	1,005	-0,001	-0,001
H5	1,012	0,011	0,011
H6	1,012	0,011	0,011
H7	1,023	-0,065	-0,065

Таблица 5

Бензальдегид			
Порядки связей		Изменения порядков связей $\Delta B(1)$	
Атомы	$B(1)$	$S_1 (n \rightarrow \pi^*)$	$T_1 (n \rightarrow \pi^*)$
(C1, C2)	0,914	-0,009	-0,009
(C1, C6)	0,915	-0,009	-0,009
(C1, C7)	0,715	0,002	0,002
(C2, C3)	0,928	0,000	0,000
(C2, H9)	0,659	0,000	0,000
(C3, C4)	-0,923	-0,002	-0,002
(C3, H10)	0,665	0,000	0,000
(C4, C5)	0,922	-0,001	-0,001
(C4, H11)	0,663	0,000	0,000
(C5, C6)	0,927	0,001	0,001
(C5, H12)	0,661	0,001	0,001
(C6, H13)	0,661	-0,001	-0,001
(C7, O8)	1,032	-0,065	-0,065
(C7, H14)	0,595	-0,025	-0,025

Различная зависимость скорости отрыва формильного радикала COH для разных альдегидов от возбуждающей длины волны позволит провести их разделение с помощью метода спектроскопии фотофрагментов.

Изучение динамики реакций, происходящих под действием лазерного излучения, – одна из фундаментальных проблем физики и химии. Экспериментальные исследования области неравновесных конфигураций на поверхности потенциальной энергии проводятся пока лишь для систем с небольшим числом степеней свободы. Для систем с большим числом степеней свободы теория играет ключевую роль. Из теоретических расчетов удается извлечь полезную информацию для понимания динамики процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке специального фонда для выплаты персональных стипендий и грантов талантливым молодым ученым СО РАН.

1. Rodgers M.O., Asai K., Davis D.D. // *Appl. Opt.* 1980. V. 19. N. 21. P. 3597–3605.
2. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.
3. Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // *Изв. вузов. Физика.* 1992. N 9. С. 86–98.
4. Грибов Л.А., Дементьев В.А. // *Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул.* М.: Наука, 1981. 93 с.
5. Багратшвили В.Н., Верещагина Л.Н. и др. // *Химическая физика.* 1985. Т. 4. N 11. С. 1430–1497.
6. Зверева Н.А., Ипполитов И.И., Терпугова А.Ф. // *Оптика атмосферы.* 1991. Т. 4. N 1. С. 67–73.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию  
21 декабря 1993г.

**N.A. Zvereva, I.I. Ippolitov, A.F. Terpugova. Laser-Induced Photofragmentation of Molecules. A Theoretical Study of the Photochemistry and Photophysics of Organic Molecules.**

New method for detection nonfluorescing molecules and molecules whose spectra overlap is discussed. The approach proposed in this paper is based on different dependences of the photodissociation rates on the wavelength of the exciting radiation for different molecules. In order to verify the proposed technique a theoretical study and estimation of the radical OH dissociation from a number of aliphatic alcohols as well as of the formyl radical COH from some aldehydes have been carried out.