

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.19 + 539.2

ВЕРОЯТНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ**В. В. Комаров, А. М. Попова, И. О. Стурейко, Х. Юнгклас^{*)}**

(НИИЯФ)

E-mail: stureiko@mail.ru

Предлагается модель для расчета вероятности фрагментации определенной валентной связи органической молекулы под действием ИК излучения. Модель основана на возбуждении внешним периодическим электрическим полем многих независимых коллективных колебательных состояний (эксимолей) в молекулярных подструктурах, содержащих тождественные упорядоченные двухатомные валентные связи, имеющие дипольный момент. Предполагается, что колебательная энергия эксимолей не может сосредоточиться на одной валентной связи подструктуры. Показано, что безызлучательная передача энергии эксимолей в определенную молекулярную валентную связь, не принадлежащую подструктуре тождественных диполей, может привести к диссоциации молекулы. Получено аналитическое выражение для функции вероятности диссоциации молекул в рамках рассматриваемой модели, которая продемонстрировала существенную зависимость этой функции от расстояния между центрами масс распадающейся связи-ловушки и ближайшей к ней двухатомной связи подсистемы. В работе этот результат был проверен экспериментально на примере фрагментации изомеров люцина и изолюцина.

Введение

В ряде экспериментальных работ по исследованию масс-спектров фрагментов диссоциации полиатомных молекул под действием ИК излучения с энергией фотонов, соответствующей колебательной области молекулярного спектра, было замечено, что вероятность фрагментации молекул существенно зависит от присутствия в них подсистем упорядоченных одинаковых двухатомных валентных связей, например подсистем вида гидрокарбонных цепей ($C_n H_{2n}$), $n \geq 2$ [1–6]. Отмечалось, что вероятность диссоциации этих молекул зависит также от числа тождественных связей в подсистеме и от величины дипольного момента отдельных связей. Было замечено, что диссоциация полиатомных молекул в ИК полях происходит за время порядка времени жизни нижних колебательных состояний двухатомных связей. Это указывает на нестатистический характер данного процесса и объясняет, почему применение стандартных моделей, основанных на статистическом перераспределении внутренней энергии между всеми возможными колебательными степенями свободы, не позволяет объяснить указанных экспериментальных результатов.

Для анализа полученных экспериментальных данных нами в работах [1, 3, 7, 8] была предложена модель, существенно отличающаяся от существующих моделей данного процесса. В основе предложенной модели лежала теория возбуждения и

накопления в подструктурах упорядоченных связей коллективных колебательных состояний (эксимолей) в молекулярных подструктурах упорядоченных валентных связей под действием ИК внешнего периодического поля. В работах [1, 2, 7] были получены аналитическое выражение для вероятности P_{01} возбуждения одного коллективного колебательного состояния в подструктурах упорядоченных валентных связей в различных экспериментальных условиях, а также аналитическое выражение для вероятности накопления нескольких эксимолей при воздействии излучения на тождественные упорядоченные связи в молекулярной подструктуре.

В настоящей работе с целью дальнейшего развития данной модели анализируется вероятность разрыва под действием ИК излучения определенной связи в молекуле, содержащей упорядоченную подструктуру.

Теория

В рассматриваемой модели были сделаны следующие основные предположения. Каждая связь в подструктуре должна иметь дипольный момент и нулевой суммарный заряд. Дипольный момент связи определяется в виде

$$D_i = \frac{eD_0}{r_0} r_i. \quad (1)$$

*) Philipps-Universität Marburg, Marburg/Lahn, Germany.

Здесь eD_0 — величина дипольного момента, r_0 и r_i — величины равновесной и переменной длин i -й валентной связи. Это предположение определяет диполь-дипольное взаимодействие между соседними связями. Другие взаимодействия в системе периодически упорядоченных тождественных связей не учитываются.

Молекулярная подструктура, состоящая из валентных связей, рассматривается как система из M_r линейных квантовых осцилляторов, расположенных на расстоянии a друг от друга. Предполагается, что каждый осциллятор, входящий в подструктуру, имеет два состояния: основное и первое возбужденное, характеризующиеся волновыми функциями $\phi_0(r_i, t)$ и $\phi_1(r_i, t)$:

$$\phi_0(r_i, t) = e^{-i\frac{\varepsilon_0}{\hbar}t} \frac{1}{\sqrt{\alpha_0}\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r_i^2}{2\alpha_0^2}\right), \quad (2)$$

$$\phi_1(r_i, t) = e^{-i\frac{\varepsilon_1}{\hbar}t} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\alpha_0}\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\alpha_0}\right) \exp\left(-\frac{r_i^2}{2\alpha_0^2}\right), \quad (3)$$

где $\alpha_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_{01}}}$, $\omega_{01} = \frac{\varepsilon_{01}}{\hbar}$, $\varepsilon_{01} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$, μ — приведенная масса осциллятора.

Как известно, возбужденное колебательное состояние одной двухатомной связи в органических молекулах имеет время жизни $\tau_{01} \sim 10^{-12} - 10^{-11}$ с.

Потенциал диполь-дипольного взаимодействия между двумя соседними осцилляторами имеет вид:

$$V_{ij} = \frac{e^2 D_0^2}{r_0^2} (r_i r_j) \Phi_{ij}(\Theta_i \Theta_j) \frac{1}{R_{ij}^3}, \quad (4)$$

где

$$\Phi_{ij}(\Theta_i \Theta_j) = \cos \Theta_i^x \cos \Theta_j^x + \cos \Theta_i^y \cos \Theta_j^y - 2 \cos \Theta_i^z \cos \Theta_j^z, \quad (5)$$

$\Theta_i^{x,y,z}$ и $\Theta_j^{x,y,z}$ определяют направления векторов \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j в системе координат, где ось OZ совпадает с направлением вектора, идущего от центра масс (ц. м.) i -го осциллятора к ц. м. j -го.

В системе из M_r взаимодействующих тождественных осцилляторов, расположенных на расстоянии a , первому колебательному состоянию одного осциллятора с энергией ε_1 соответствует полоса из M_r коллективных колебательных состояний в интервале энергий $[E^{(-)}, E^{(+)})$, где $E^{(-)} = \varepsilon_1 - E_{tr}$, $E^{(+)} = \varepsilon_1 + E_{tr}$,

$$E_{tr} = \sum_{j=1}^m \langle \phi_1(r_i) \phi_0(r_j) | V_{ij} | \phi_0(r_i) \phi_1(r_j) \rangle. \quad (6)$$

Величина E_{tr} может быть рассмотрена как энергия, необходимая для передачи колебательного возбуждения от i -го осциллятора к j -му, который находится на расстоянии a . Следует отметить, что E_{tr} определяет время $\tau_{tr} = 2\pi\hbar/E_{tr} \ll \tau_{01}$, которое имеет смысл времени передачи возбуждения по системе осцилляторов в подструктуре молекулы.

Величина $E^{(-)}$ в спектре коллективных колебательных состояний определяет энергию возбуждения $E_{ex} = \varepsilon^{10} - E_{tr} = \hbar\omega_{ex}$, называемую энергией эксимоля. Как показано в работе [3], время жизни эксимоля оказывается существенно меньше, чем время τ_{10} . Так, например, в подструктуре вида нормальных алканов величина $\tau_{10} \sim 10^{-12}$ с, а время жизни эксимоля $\tau_{ex} \sim 10^{-10}$ с и $\tau_{tr} \sim 10^{-14}$ с [2]. В работе [2] было получено аналитическое выражение для вероятности P_{01} возбуждения одного эксимоля.

За время действия внешнего поля в течение $\tau_R \leq \tau_{ex} < \tau_{tr}$ каждая валентная двухатомная связь может возбудить N эксимолей, где N — целая часть отношения τ_R/τ_{tr} . Это позволяет определить число связей $M = M_r \cdot N$ в подструктуре, которые эффективно участвуют во взаимодействии с внешним полем.

Поскольку предполагается, что эксимолы не взаимодействуют между собой, вероятность возбуждения K эксимолей в подсистеме из M эффективных связей может быть вычислена в рамках теории вероятности по формуле Бернулли:

$$P_M^K = \frac{1}{\sqrt{2\pi M P_{01}(1-P_{01})}} \exp\left\{-\frac{(K - M P_{01})^2}{2M P_{01}(1-P_{01})}\right\}. \quad (7)$$

Вероятность P_M^K как функция K принимает максимальное значение, когда выполняется соотношение $K = M P_{01} = M_r N P_{01}$.

Так как величина P_{01} зависит от интенсивности поля, это соотношение показывает, что возбуждение фиксированного числа эксимолей K_f с максимальной вероятностью в определенной молекулярной подструктуре с заданным числом M_r происходит при фиксированной интенсивности внешнего поля.

Молекулярные связи-ловушки

Энергия нескольких эксимолей, накопленная в подструктуре тождественных валентных связей, может безызлучательно перейти в молекулярную связь-ловушку, которая имеет дипольный момент и отличается от двухатомных связей в подструктуре. Передача энергии эксимолей в ловушку происходит за счет взаимодействия дипольных моментов возбужденных тождественных связей подструктуры с дипольным моментом связи-ловушки.

В органических молекулах, содержащих подсистемы упорядоченных диполей, связи-ловушки представляют собой диполи, один конец которых является атомом скелета подструктуры, а другой представляет собой группу атомов, образующую фрагмент диссоциации. Дипольный момент связи-ловушки (B) можно определить в виде:

$$D_B = \frac{eD_B}{R_B^0} R_B, \quad (8)$$

где eD_B есть величина дипольного момента, R_B^0 и R_B — равновесная и переменная длина связи-ловушки.

Связь-ловушка в данной модели рассматривается как квантовый осциллятор в основном состоянии с энергией $\epsilon_B^0 = \hbar\omega_B^0$ и соответствующей волновой функцией: $\varphi_B^0(R_B)e^{-i\omega_B^0 t} = e^{-i\omega_B^0 t} \frac{1}{\sqrt{\alpha_B \sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{R_B^2}{2\alpha_B^2}\right)$, где $\alpha_B = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_B \omega_B^0}}$ и μ_B — приведенная масса связи-ловушки (B).

Потенциал диполь-дипольного взаимодействия между K возбужденными диполями подструктуры и диполями связи-ловушки имеет вид:

$$W = \sum_{i=1}^M w_{iB}, \quad w_{iB} = \frac{e^2 D_0 D_B}{r_0 R_B^0} \Phi(\theta_i, \theta_B) \frac{r_i R_B}{L_{iB}^3}. \quad (9)$$

Здесь L_{iB} — расстояние между ц. м. i -го возбужденного диполя в подструктуре и ц. м. связи-ловушки. Функция $\Phi(\theta_i, \theta_B)$ имеет вид:

$$\Phi(\theta_i, \theta_B) = \cos \theta_i^x \cos \theta_B^x + \cos \theta_i^y \cos \theta_B^y - 2 \cos \theta_i^z \cos \theta_B^z.$$

Здесь θ_i и θ_B — углы, определяющие направления векторов \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_B в системе координат, в которой ось OZ совпадает с направлением вектора \mathbf{L}_{iB} . Очевидно, что величина L_{iB} имеет минимальное значение, когда связь-ловушка является конечной или боковой связью упорядоченной подструктуры. Более того, длина $(L_{iB})_{\min} = l \geq a$ определяется расстоянием от ц. м. связи-ловушки до ц. м. ближайшего к ней диполя в подструктуре тождественных валентных связей.

Как известно, в органических молекулах наиболее распространенными подструктурами упорядоченных связей являются гидрокарбоновые цепи, в которых дипольные моменты двухатомных связей (СН) почти параллельны, в то время как связи-ловушки (конечные и боковые связи) почти перпендикулярны связям (СН).

Эти условия определяют соотношение $\Phi_{ij}(\theta_i, \theta_j) \gg \Phi_{iB}(\theta_i, \theta_B)$. Это значит, что потенциал W оказывается малым по сравнению с потенциалом V_{ij} и его можно рассматривать как возмущение оператора энергии молекулы, определяющее переход из начального состояния, в котором связь-ловушка не возбуждена, а в подструктуре возбуждено K эксимолей, в конечном, в котором все двухатомные связи в подструктуре находятся в основном состоянии, а связь-ловушка диссоциировала, причем фрагмент диссоциации имеет энергию $E_q = \hbar^2 q^2 / \mu_B$.

При этом волновая функция свободного диссоциированного фрагмента $\phi_d(R_B, E_q)$ может быть взята в виде решения одномерного уравнения Шрёдингера для свободной частицы:

$$\varphi_B(R_B, q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(qR_B). \quad (10)$$

Поскольку возмущение W не зависит от времени, то рассматриваемый переход может происходить при

условии сохранения энергии в системе, т. е. энергия начального состояния $E_{\text{in}} = K E_{\text{ex}} + K \epsilon_0 + \epsilon_B^0$ должна быть равна энергии конечного состояния $E_f = K \epsilon_0 + E_d(B) + E_q$, где $E_d(B)$ — энергия связи связи-ловушки.

Вероятность диссоциации связи-ловушки

Вероятность P_f диссоциации связи-ловушки в единицу времени может быть получена в рамках теории возмущений:

$$P_f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\text{in}} | W | \psi_f \rangle|^2 dq, \quad (11)$$

где

$$\psi_{\text{in}} = \left(\prod_{i=1}^K \psi_{i,\text{ex}}(r_i, t) \right) \varphi_B^0(R_B) e^{-i\epsilon_B^0 t / \hbar},$$

$$\psi_f = \left[\prod_{i=1}^K \varphi_0(r_i) e^{i\epsilon_0 t / \hbar} \right] \varphi_B(R_B, q) e^{i(E_d + E_q)t / \hbar},$$

$$\psi_{i,\text{ex}}(r_i, t) = \left[\sqrt{P_M^K} \sqrt{P_{01}} \varphi_1(r_i) e^{-i(\epsilon_0 + E_{\text{ex}})t / \hbar} + \sqrt{P_M^K} \sqrt{1 - P_{01}} \varphi_0(r_i) e^{-i\epsilon_0 t / \hbar} \right].$$

Расчет матричного элемента в (11) приводит к выражению для P_f в виде

$$P_f = \frac{2\pi}{\hbar} P_M^K P_{01} \left[\frac{e^2 D_0 D_B}{r_0 R_B^0} \right]^2 [M_1 M_2]^2 \times \left[\sum_{i=1}^K \frac{\Phi(\theta_i, \theta_B)}{L_{iB}} \right]^2 \delta(K E_{\text{ex}} - E_d - E_q) dq. \quad (12)$$

Здесь

$$M_1 = \langle \varphi_0(r) | \varphi_1(r) \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_{01}}},$$

$$M_2 = \langle \varphi_0(R_B) | R_B | \varphi_B(R_B, q) \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} q^2 \alpha_B^5 \exp\{-q^2 \alpha_B^2\} \right]^{1/2}.$$

Если пренебречь степенями $(P_{01})^\xi$, $\xi \geq 2$, то функция P_f может быть представлена в виде:

$$P_f = \frac{2\sqrt{\pi}}{\hbar E_q} P_M^K P_{01} \left[\frac{2e^2 D_0 D_B}{r_0 R_B^0} M_1 K \right]^2 q^3 \alpha_B^5 \times \exp\{-q^2 \alpha_B^2\} \left[\sum_{i=1}^K \frac{1}{L_{iB}^3} \Phi(\theta_i, \theta_B) \right]^2. \quad (13)$$

Вероятность P_f как функция q имеет максимум при $q = \frac{1}{\alpha_B \sqrt{2}}$ или при значении энергии фрагмента $E_q = \frac{\hbar\omega_B^0}{2}$. Это значит, что максимум вероятности диссоциации связи B достигается при накоплении

в подструктуре энергии KE_{ex} , равной величине энергии связи $E_d(B)$.

Для упрощения выражения (13) можно использовать тождественность функций $\Phi_{ij}(\theta_i, \theta_j)$ для любого i , а также использовать справедливое для органических молекул предположение о переходе всех эксимолей в связь-ловушку благодаря взаимодействию ее дипольного момента с дипольным моментом ближайшей к ней двухатомной валентной связи подструктуры. Последнее предположение оправдано тем, что для органических молекул, содержащих углеводородные подструктуры, выполняется соотношение $\tau_f \gg \tau_{\text{tr}}$, где $\tau_f = P_f^{-1}$ — время перехода энергии возбуждения эксимоля в связь-ловушку. В результате для таких органических молекул функция вероятности диссоциации в ИК полях в случае фрагментации связи-ловушки с энергией связи $E_d = KE_{\text{ex}}$ имеет вид:

$$P_f = \frac{2\sqrt{\pi}}{\hbar E_q} P_M^K P_{01} K^2 \left[\frac{2eD_0 D_B}{\tau R_B^0} M_1 \right]^2 \times \frac{q^3 \alpha_B^5 \exp\{-q^2 \alpha_B^2\} [\Phi(\theta_1 \theta_B)]^2}{l^6} \quad (14)$$

Экспериментальная проверка предложенной модели

Полученное выше аналитическое выражение для вероятности диссоциации органических молекул P_f демонстрирует существенную зависимость этой функции от параметра l . Следовательно, имеется возможность проверить справедливость предложенной модели, изучая экспериментально полученные масс-спектры фрагментов диссоциации изомеров органических молекул, а именно сравнить высоты пиков соответствующих фрагментов с одинаковыми m/z , но разными l в масс-спектрах различных изомеров.

Для такого анализа нами было проведено исследование масс-спектров диссоциации олигомеров пептидов люцина-агенина LR и изолюцина-агенина IR, полученных при скольжении этих пептидов со скоростью $v = 1.6 \cdot 10^6$ см/с вдоль поверхности минерального масла. В соответствии с приведенной выше теоретической моделью можно было ожидать, что пики в масс-спектрах изомеров LR и IR, имеющие параметр $m/z = 57$, т.е. состоящие из одинаковых атомов, но имеющих разную структуру, будут иметь различную высоту, поскольку связи-ловушки, диссоциирующие с образованием этих фрагментов, имеют разные значения l . Так, в молекуле LR исследуемый фрагмент с $m/z = 57$ образуется при разрыве связи-ловушки с параметром $l = 1.85$ Å, а в молекуле IR фрагмент с $m/z = 57$ образуется при разрыве связи-ловушки с параметром $l = 2.4$ Å. Поскольку углеводородные цепи в изомерах LR и IR отличаются пространственной структурой, то частоты возбуждающихся в них эксимолей имеют различные значения:

$\omega_{\text{ex}} = 1.8 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ для IR и $\omega_{\text{ex}} = 2.4 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ для LR.

Так как величина энергии связи фрагментов с $m/z = 57$ в обоих изомерах равна 2.4 eV [10], то количество накопленных эксимолей в углеводородных цепях, необходимое для диссоциации данной связи-ловушки, должно быть равно 22 для пептида IR и 17 для пептида LR. Поскольку вероятность P_f диссоциации пептидов в процессе GI-SID зависит от функции P_M^K , нами были проведены расчеты для

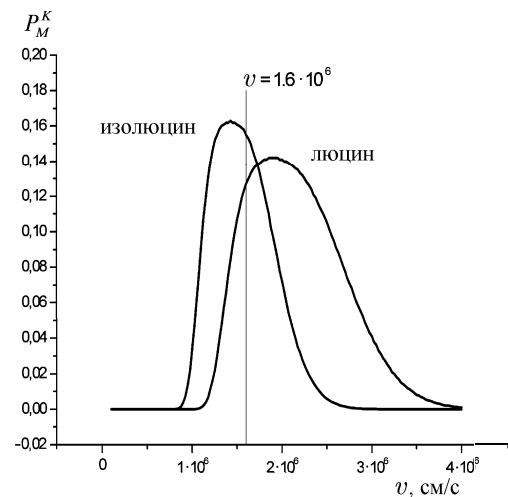


Рис. 1. Расчет вероятности P_M^K как функции скорости скольжения для изомера люцина-агенина ($K = 17$) и изолюцина-агенина ($K = 22$) и $M = 30$

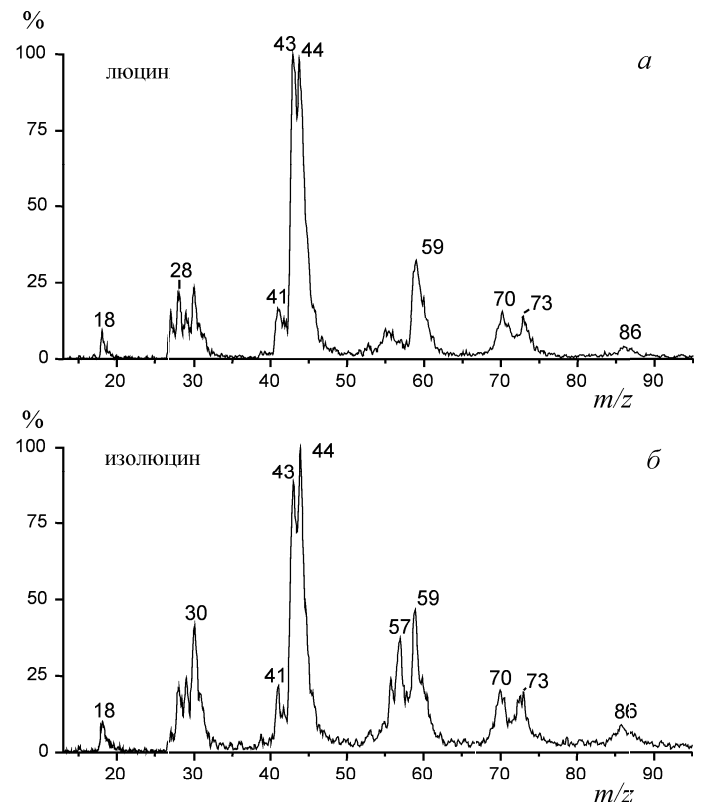


Рис. 2. Экспериментальные масс-спектры фрагментов изомеров LR (а) и IR (б) при их скольжении со скоростью $v = 1.6 \cdot 10^6$ см/с вдоль поверхности минерального масла

случая обоих пептидов. Результаты этих расчетов представлены на рис. 1.

Параметры для расчета поля поверхности минерального масла были взяты из работы [2]. Как видно, при экспериментальной скорости скольжения $v = 1.6 \cdot 10^6$ см/с значения функции P_M^K для обоих изомеров оказались близкими. Отсюда следует, что относительные высоты пиков IR и LR должны зависеть от параметра l . Теоретические оценки показывают, что высота пика в масс-спектре IR должна быть в 5 раз больше высоты пика в спектре LR.

На рис. 2. представлены экспериментальные масс-спектры диссоциации пептидов LR и IR в процессе GI-SID при скорости скольжения $v = 1.6 \times 10^6$ см/с. Как видно из этого рисунка, отношение высот пиков для фрагмента с $m/z = 57$ хорошо согласуется с теоретической оценкой.

Этот результат показывает, что предложенная модель диссоциации полиатомных молекул в ИК полях может служить хорошим аппаратом для оценки этих процессов.

Литература

1. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.

2. Jungclas H., Wieghous A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. **10**. P. 471.
3. Jungclas H., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // Eur. Phys. J. D. 1998. **1**. P. 193.
4. Stephenson J.L., Booth M.M., Shalovsky J.A. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1994. **5**. P. 886.
5. Bente P.F., McLafferty F.W., McAdoo D.J., Lifshitz C. // J. Chem. Phys. 1975. **79**. P. 713.
6. McKeown P.J., Johnston M.V. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1991. **2**. P. 103.
7. Jungclas H., Wieghous A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Stureiko I.O. // Z. Naturforsch. 2002. **57a**. P. 270.
8. Jungclas H., Schmidt L., Fritsch H.-W., Komarov V.V. // Computational Materials Science. 1994 **2**. P. 427.
9. Jungclas H., Wieghous A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // Rap. Comm. In Mass Spectrom. 2000. **14**. P. 1654.
10. Radzig A.A., Smirnov B.M. Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. Berlin, 1985.

Поступила в редакцию
02.09.03