

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.19+539.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. В. Комаров, А. М. Попова, И. О. Стурейко, Л. Шмидт<sup>\*)</sup>, Х. Юнгклас<sup>\*)</sup>  
(НИИЯФ)

Предложен метод определения энергии диссоциации органических молекул, содержащих подструктуры, в которых имеются упорядоченные одинаковые двухатомные валентные связи, имеющие дипольные моменты. Предлагается использовать специальный метод активации и диссоциации молекул в ИК периодическом поле поверхности, возникающем при скольжении надтепловых молекул на атомных расстояниях вдоль органических пленок. Предложена теоретическая модель указанного процесса и получено выражение, связывающее величину скорости скольжения молекул с энергией диссоциирующей связи. Предложенный метод продемонстрирован на примере анализа энергии диссоциации связей C–C<sup>+</sup> и Cs–Cs<sup>+</sup> в полиатомных молекулах, содержащих подструктуры типа углеводородных соединений.

В последнее время сильно возрос интерес к экспериментальному исследованию процессов передачи внутренней энергии в полиатомных органических молекулах, а также к развитию теоретических моделей, описывающих эти процессы и последующую модификацию молекул, в частности их фрагментацию. Исследование этих проблем важно для развития фундаментальной теории органических молекул и их химических превращений, а также для использования органических веществ в различных технических областях. Перечень работ, посвященных изучению внутримолекулярного транспорта электронных возбуждений, представлен в обзоре [1].

Одним из упомянутых процессов, исследование которого может дать ответ на многие вопросы квантовой теории строения органических молекул, является резонансное возбуждение молекул во внешнем периодическом поле и их последующая сверхбыстрая диссоциация. В частности, анализ распада молекул во внешнем периодическом поле (фотодиссоциация) может дать информацию об энергии отрыва атомов или многоатомных фрагментов. Знание величины этой энергии позволяет определять пространственную структуру молекул, сопряженность диссоциирующих связей, их длину и поляризуемость, а также установить зависимость энергии химических связей в молекулах от вида внутренних взаимодействий. Поскольку энергии диссоциации органических молекул лежат в интервале  $4.8 \cdot 10^{-19} - 16.0 \cdot 10^{-19}$  Дж, для метода фотодиссоциации необходимо использовать фотоны ультрафиолетового диапазона. В литературе имеется информация о результатах анализа диссоциации двухатомных и некоторых многоатомных молекул под действием УФ-фотонов [2].

При исследовании энергий разрыва связей полиатомных органических молекул методом фотодиссоциации с использованием УФ-фотонов возникают

большие трудности, обусловленные необходимостью передать энергию непосредственно в изучаемую молекулярную связь, не затрагивая соседние связи и не изменяя энергетические состояния атомов в молекуле. Это объясняет незначительное число исследований в этой области.

В настоящей работе представлен метод анализа энергии разрыва определенных химических связей полиатомных органических молекул, диссоциирующих под действием инфракрасных (ИК) фотонов. Метод развит для определения энергий диссоциации в органических молекулах, содержащих упорядоченные двухатомные валентные связи, например, углеводородные соединения типа алканов [3–5]. Указанные соединения в органических молекулах выступают в роли антенн, накапливающих низкоэнергетические колебательные возбуждения (эксимолы), возникающие за счет резонансного диполь-дипольного взаимодействия валентных групп с периодически зависящим от времени внешним электрическим полем.

Для анализа диссоциации органических молекул нами была разработана специальная методика активации внешним ИК-излучением в процессе скольжения молекул со скоростями  $v_{gr}$  ниже скорости Бора ( $v_{gr} < 10^8$  см/с) на атомных расстояниях  $R$  ( $R < 2 \text{ \AA}$ ) от поверхности органической пленки. Спектры фрагментов диссоциации молекул, полученные данным методом, анализировались по времени пролета с помощью масс-спектрометра. Подробное описание методики активации молекул и детектирования продуктов диссоциации приведено в работе [4]. Данный метод получил название GI-SID (Grazing Incidence – Surface Induced Dissociation).

Эффективность метода исследования диссоциации надтепловых молекул при их скольжении по поверхности обусловлена тем, что вероятность выхода определенного фрагмента (вероятность селектив-

<sup>\*)</sup> Philipps-Universität Marburg, Marburg/Lahn, Germany.

ной фрагментации) резонансно зависит от скорости скольжения. При этом резонансное значение скорости скольжения  $v_{gr}^{res}$ , при которой выход исследуемого фрагмента диссоциации имеет максимум, зависит от энергии диссоциации этого фрагмента.

Ниже приведено теоретическое обоснование метода GI-SID и уравнение, позволяющее определить энергии связи фрагмента на основании экспериментально полученного значения скорости  $v_{gr}^{res}$ . В третьей части настоящей работы приведен пример применения указанной методики для анализа энергии диссоциации некоторых фрагментов молекул  $Pe_{14}-Ac_7-\beta-CD-Cs_2I$  и  $Bu_{14}-Ac_7-\beta-CD-Cs_2I$ . Здесь символами  $Pe$ ,  $Bu$  и  $Ac$  обозначены молекулярные фрагменты пентила, бутила и ацетила соответственно. Символом  $\beta-CD$  обозначена молекула бета-циклодекстрина.

В рассматриваемом подходе анализа процессов диссоциации предполагается, что при скольжении молекул вдоль поверхности траектория их поступательного движения не изменяется. Следовательно, диссоциация молекул происходит не в результате их рассеяния на поверхности, а за счет активации периодическим полем поверхности. Как было показано в работе [4], зависящее от времени периодическое электрическое поле поверхности возникает при движении молекул со скоростью  $v$  параллельно некоторой линии на поверхности, если на этой линии расположены на равном расстоянии  $a$  друг от друга  $N \geq 4$  экранированных зарядов. Поскольку в полиатомных органических молекулах заряды атомов образуют некоторую упорядоченную структуру (сродни кристаллу), то следует ожидать, что при скольжении молекул со скоростью  $v$  на атомных расстояниях вдоль поверхности органических пленок будет выполняться условие возникновения периодического электрического поля, так как траектория скольжения может быть параллельна некоторой оси упорядоченной структуры зарядов. Потенциал указанного индуцированного поля представляет собой суперпозицию  $m \in \{0, \dots, \infty\}$  гармоник соответствующих частот  $\omega_m = \frac{2\pi}{a}mv$  [4]. Для расчета амплитуд периодического поля предполагается, что на поверхности задана система декартовых координат  $(X, 0, Y)$ . Предположено, что  $N$  экранированных зарядов молекулы на поверхности расположены на линии, совпадающей с осью  $OX$ , параллельной движению молекулы вдоль поверхности.

Потенциал, создаваемый экранированным зарядом, расположенным в точке  $(R_x, R_y, 0)$  на поверхности, имеет вид

$$V(R) = \frac{Ze}{R} \exp\left\{-\frac{R}{a_{eff}}\right\}, \quad (1)$$

где  $R = \sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}$ ,  $R_z$  — расстояние от поверхности до скользящей молекулы,  $Ze$  — заряд ядра атома на поверхности,  $a_{eff} = 0.44 Z^{-1/2} \cdot 10^{-8}$  см — эффективный радиус экранирования.

Как показано в работе [5], при скольжении молекулы, содержащей периодические упорядоченные двухатомные валентные связи, центр масс каждой ее валентной группы оказывается в периодическом поле вида

$$V(R, t) = \sum_{m=0}^{\infty} V_m(R_z) \exp\{iG_m R_x\} \exp\{i\omega_m t\}, \quad (2)$$

где  $G_m = \frac{2\pi}{a}m$  и

$$V_m(R_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dR_x \int_{-\infty}^{\infty} dR_y V(R) \cos\left[\frac{2\pi}{a}mR_x\right]. \quad (3)$$

Предположением рассматриваемого метода являются когерентное возбуждение и накопление в упорядоченных подструктурах скользящих молекул коллективных колебательных состояний с минимальной энергией. В данном методе валентные связи, например C–H в углеводородных подструктурах, рассматриваются как квантовые осцилляторы с дипольным моментом

$$\mathbf{D} = \frac{eD_0}{r_0} \mathbf{r}, \quad (4)$$

где  $eD_0$  — значение дипольного момента, а  $r$  и  $r_0$  — величины переменной и равновесной длины осциллятора. Предполагается, что указанные осцилляторы имеют два энергетических состояния: основное состояние с энергией  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$  и первое возбужденное колебательное состояние с энергией  $\varepsilon_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0$ . В подструктурах молекул могут возникать коллективные колебательные состояния, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием между валентными группами.

Энергия возбуждения нижнего коллективного колебательного состояния  $\varepsilon_{ex} = \hbar\omega_{ex} < (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \varepsilon_{01}$  определяется как энергия эксимоль. Как было показано, в подструктуре нормальных углеводородов  $\varepsilon_{ex} = 0.07$  эВ и  $\omega_{ex} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  [4]. Величина энергии эксимоль определяется из соотношения

$$\varepsilon_{ex} = \varepsilon_{01} - E_{tr},$$

где  $E_{tr}$  есть энергия, затраченная на резонансную передачу колебательной энергии от возбужденной валентной связи к соседним связям. Энергия  $E_{tr}$  рассчитывается в рамках первого приближения теории возмущений в предположении, что малое возмущение есть диполь-дипольное взаимодействие между соседними валентными связями. Время жизни  $\tau_{ex} \approx 10^{-10}$  с много больше времени жизни первого колебательного состояния группы C–H. Эксимоль может перемещаться по подструктуре молекулы за счет диполь-дипольного взаимодействия между соседними диполями, расположенными на расстоянии  $a$ . Время передачи возмущений от одной валентной группы к другой определяется из соотношения неопределенностей:

$$t_{tr} = 2\pi\hbar \left[ \frac{(eD_0)^2}{r_0^3} M_{01}^2 \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь  $M_{01} = \sqrt{\hbar/(2\mu_0\omega_0)}$  — матричный элемент дипольного перехода в осцилляторе,  $\mu_0$  — приведенная масса осциллятора.

В подструктурах молекул, скользящих вдоль органических пленок, эксимолы возбуждаются при диполь-дипольном взаимодействии валентных групп с резонансной гармоникой периодического поля поверхности  $\omega_m^* = \omega_{ex}$ . Вероятность  $P_{01}(v)$  возбуждения одного эксимоля может быть определена в рамках нестационарной теории возмущений. Функция  $P_{01}(v)$  зависит от скорости за время скольжения [6].

$$P_{01}(v) = \frac{B\omega_{ex}}{v\sqrt{\nu_s^2 + \omega_{ex}^2}} \times \left[ \exp\left(-\frac{a_0}{v}\sqrt{\nu_s^2 + \omega_{ex}^2}\right) \left(\frac{\omega_{ex}}{\sqrt{\nu_s^2 + \omega_{ex}^2}} - 1\right) \right]^2, \quad (6)$$

$$B = \frac{(2\pi)^2 M_{01}^2 D_0^2 Z^2 e^4}{3\hbar r_0^2 q^3 b \epsilon_{ex}}.$$

Здесь  $\omega_{ex}$  — частота эксимоля,  $Z$  — усредненный заряд атомов плоскости,  $\nu_s = v/a_{eff}$  — частота возбуждающего поля, величина  $b$  определяется из соотношения:  $v_z = bv$ ,  $v_z$  — средняя величина перпендикулярной к поверхности составляющей скорости.

В области скоростей скольжения ниже скорости Бора ( $v < 10^8$  см/с) время  $\tau_{gr}$  существенно больше времени передачи колебательного возбуждения по подструктуре, содержащей  $M_r$  валентных связей, расположенных на расстоянии  $\sim 1$  Å друг от друга. Это значит, что в период скольжения каждый диполь может эффективно участвовать в возбуждении эксимолей  $N$  раз, где  $N = t_{gr}/t_{tr}$ . Следовательно можно показать, что эффективное число диполей, которые могут принять участие в возбуждении эксимолей, равно

$$M = NM_r.$$

Длина волны колебательных фотонов, соответствующих энергии эксимоля, как правило, превышает линейные размеры органических полиатомных молекул. Отсюда следует ожидать, что возбуждение эксимолей в молекулах происходит когерентно. Поскольку предполагается, что взаимодействие между эксимолями отсутствует, то вероятность когерентного возбуждения  $K$  независимых эксимолей имеет вид

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

Функцию  $P_M^K$  можно рассматривать как вероятность адсорбции  $K$  фотонов с энергией  $E_{ex}$  одной молекулой за время ее пребывания в периодическом поле. Отсутствие взаимодействия между эксимолями и резонансный сверхбыстрый обмен энергией колебательного возбуждения между соседними ва-

лентными группами приводят к тому, что энергия  $K$  эксимолей не сосредоточивается на одном диполе.

Возбужденные за время скольжения эксимолы существуют независимо в упорядоченной подструктуре и могут переходить в валентные связи-ловушки  $B$ , отличающиеся от диполей подструктуры. Предполагается, что связь-ловушка  $B$  имеет дипольный момент  $\mathbf{D}^B = \frac{eD_0^B}{R_0^B}\mathbf{R}^B$ . Здесь  $eD_0^B$  — значения дипольного момента связи  $B$ ,  $R_0^B$  и  $R^B$  — величина равновесного и переменного радиусов связи  $B$ . Поскольку дипольные моменты квантовых осцилляторов, соответствующие связям подструктуры и связи-ловушки, существенно разные, то диполь-дипольное взаимодействие валентных связей подструктуры и связи-ловушки не является резонансным и, следовательно, вероятность в единицу времени перехода эксимоля в связь-ловушку значительно меньше, чем вероятность в единицу времени перехода эксимоля по углеводородной подструктуре. Таким образом, можно предполагать, что все эксимолы, возбужденные в углеводородной подструктуре за время скольжения, перейдут в связь-ловушку  $B$  одновременно.

При этом переход эксимолей из углеводородной подструктуры в связь-ловушку  $B$  происходит от валентной группы, центр масс которой расположен на минимальном расстоянии от центра масс связи-ловушки  $B$ . Тогда если энергия  $K$  эксимолей  $E(K) = KE_{ex}$ , переданная в ловушку, превосходит энергию  $E_d(B)$ , то может произойти диссоциация молекулы с образованием фрагмента  $B$ .

Вероятность перехода эксимолей из подструктуры в связь-ловушку  $B$  и диссоциация последней могут быть рассчитаны в первом приближении теории возмущений. Как было показано в работе [6], этот расчет позволяет получить функцию вероятности отделения фрагмента  $B$  с импульсом  $q$ , направленным вдоль оси осциллятора связи-ловушки в виде

$$P_B = P_{01} \frac{2\pi\mu_B}{\hbar^3} \left( \frac{e^2 D_0 D_0^B}{r_0 R_0^B} \frac{K}{L^3} \Phi(\theta_1 \theta^B) \right)^2 \times q\alpha_B^5 \exp\{- (q\alpha_B)^2\}. \quad (8)$$

Здесь  $\mu_B$  — приведенная масса осциллятора-ловушки  $B$ ,  $\alpha_B = \sqrt{\hbar/(\mu_B\omega_B)}$ ,  $q = h/\hbar$  — волновой вектор отделившегося фрагмента  $B$ . Величина  $L$  в (8) — это расстояние от центра масс связи C–H до центра масс связи-ловушки  $B$ .

Следует заметить, что поскольку потенциал взаимодействия, обуславливающий переход  $K$  эксимолей в связь-ловушку  $B$ , не зависит от времени, то следует наложить условие выполнения закона сохранения полной энергии системы в этом процессе. Данный закон определяет связь энергии оторвавшегося фрагмента  $E_B = p^2/2\mu_B$  с энергией эксимоля  $E(K)$ , энергией связи связи-ловушки  $E_d$  и энергией основного состояния осциллятора-ловушки  $E_0^B = \hbar\omega_B$ :

$$E(K) = E_d + E_B. \quad (9)$$

Вероятность образования фрагмента  $B$  при разрыве связи с энергией  $E(B)$  в процессе скольжения органической молекулы со скоростью  $v_{gr}$  имеет вид

$$P_f^{(B)}(v_{gr}) = P_M^K(v_{gr})P_{01}(v_{gr})K^2 \frac{2\pi\mu_B}{c\hbar^3} \times \\ \times \left( \frac{e^2 D_0 D_0^B}{r_0 R^B} \frac{1}{L^3} \Phi(\theta_1 \theta^B) \right)^2 \alpha_B^4 \sqrt{2(K - K_B) \frac{\omega_{ex}}{\omega_B}} \times \\ \times \exp \left\{ -2(K - K_B) \frac{\omega_{ex}}{\omega_B} \right\}. \quad (10)$$

Здесь  $q$  представима в виде

$$q = \alpha^{-1} \sqrt{2(K - K_B) \omega_{ex} / \omega_B}, \quad K_B E_{ex} = E_d.$$

Из выражения (10) следует, что функция  $P_f^{(B)}(v_{gr})$  отлична от нуля при  $E(K) \geq E_d(B) = K_B E_{ex}$ . Кроме того, функция  $P_f^{(B)}$  при фиксированной скорости скольжения имеет максимум при

$$K_{max}^B = K_B - \omega_B / 4\omega_{ex}. \quad (11)$$

Как следует из формулы (11), функция  $P_f^{(B)}$  резонансно зависит от скорости скольжения  $v_{gr}$ . Поведение функции  $P_f^{(B)}$  можно определить для каждого значения  $v_{gr}$  из заданного интервала на основе вычисления интеграла

$$\bar{P}_f^{(B)}(v_{gr}) = \text{const} \int_{K_B}^{\infty} P_M^K(v_{gr})P_{01}(v_{gr})K^2 \times \\ \times \sqrt{2(K - K_B) \omega_{ex} / \omega_B} \exp \left\{ -2(K - K_B) \frac{\omega_{ex}}{\omega_B} \right\}. \quad (12)$$

Скорость, при которой  $P_f^{(B)}$  достигает максимума, если фиксировать  $K_{max}^B$  и  $M_r$ , может быть найдена из уравнения

$$K_{max}^B = MP_{01}(v). \quad (13)$$

Отсюда следует, что величина  $K_{max}^B$  и соответствующая ей величина  $E_d(B) = K^B E_{ex}$  энергии связи фрагмента  $B$  в молекуле может быть найдена на основе экспериментального исследования выхода фрагмента  $B$  при диссоциации молекулы в процессе ее скольжения вдоль поверхности. Определив резонансную скорость  $v_{gr}^{max}$  при которой экспериментально найденная функция выхода фрагмента  $B$  имеет максимум, по формулам (11) и (13) можно найти значение энергии связи  $E_d(B)$ .

Предложенный выше метод определения величины  $E_d(B)$  продемонстрирован на примере анализа энергии диссоциации молекулы пентила,  $M_1 = (Pe_{14}Ac_7-\beta-CD + Cs_2I)^+$ , по каналу  $M_1 = M_1' + Cs^+$  при разрыве связи  $Cs-Cs^+$  и молекулы бутила,  $M_2 = (Bu_{14}Ac_7-\beta-CD + Cs_2I)^+$ , по каналу  $M_2 = M_2' + Bu^+$  при разрыве связи  $C-C$ . Напомним, что  $Ac$  — это ацетил, а  $\beta-CD$  — бета-циклодекстрин. В молекулах  $M_1$  и  $M_2$  находятся

подструктуры, состоящие из углеводородных цепей  $(CH_2)_n$ . В пентиле  $n = 4$ , а в бутиле  $n = 3$ .

Фрагментация указанных молекул исследовалась нами ранее экспериментально [4]. В эксперименте начальные ионы полиатомных молекул, ускоренные до энергии 8 кэВ, направлялись на конвертор под углом  $79^\circ$  к плоскости конвертора. Этот угол определяет горизонтальную составляющую скорости молекулярных ионов или скорость их скольжения вдоль поверхности конвертора. Для скольжения ионов на атомных расстояниях вдоль конвертора на него подавалось напряжение, которое позволяло уменьшить до нуля вертикальную составляющую скорости этих ионов. Поверхность конвертора была покрыта пленкой минерального масла или полиэфира, в котором атомы водорода заменены атомами фтора. В эксперименте скорость  $v$  скольжения молекул изменялась в интервале  $0.2 \cdot 10^6 - 0.8 \cdot 10^6$  см/с.

Указанные выше реакции диссоциации были выбраны для проверки данной модели, поскольку в литературе известно значение энергии связи  $Cs-Cs$ , равное 0.07 эВ, и энергии связи  $C-C$ , равное 3.2 эВ. Было предположено, что эксимолы с энергией 0.7 эВ возбуждались в подструктуре  $(CH_2)_4$ , содержащейся в молекуле пентила, и в подструктуре  $(CH_2)_3$ , содержащейся в молекуле бутила. Пространственное расположение атомов в этих подструктурах таково, что углы между каждыми двумя валентными связями  $C-H$ , исходящими из атома углерода, равны  $109^\circ 28'$ , а длины связей  $C-C$  и  $C-H$  равны 1.55 и 1.10 Å соответственно.

Экспериментально измеренные в работе [5] функции выхода фрагментов  $Cs^+$  и  $Bu^+$  достигают максимумов при  $v_{gr} = 0.4 \cdot 10^6$  см/с для цезия и  $v_{gr} = 0.8 \cdot 10^6$  см/с для бутила. По формулам (13) и (10) настоящей работы с учетом приведенных величин скоростей были получены значения энергии связи  $Cs-Cs \sim 0.8$  эВ и энергии связи  $C-C \sim 3.5$  эВ, что удовлетворительно согласуется с данными из справочной литературы [7].

## Литература

1. Schodes G.D. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2003. **54**. P. 57.
2. Летохов Б.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М., 1983.
3. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
4. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1999. **10**. P. 471.
5. Jungclas H., Popova A.M., Komarov V.V., Schmidt L. // Eur. Phys. J. D. 1998. **1**. P. 193.
6. Комаров В.В., Попова А.М., Стурейко И.О., Юнжлас Х. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2004. № 3. С. 3 (Moscow University Phys. Bull. 2004. N 3. P. 1).
7. Радзиг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1984.

Поступила в редакцию  
27.04.05