

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 539.19+539.2

**СВЕРХБЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИССОЦИИИ
И ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛИАТОМНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ ПРИ МНОЖЕСТВЕННОМ
ЗАХВАТЕ ИК-ФОТОНОВ****В. В. Комаров, А. М. Попова, И. О. Стурейко, Л. Шмидт^{*)}, Х. Юнгклас^{*)}
(НИИЯФ)**

E-mail: popovakomarov@mail.ru

Предложена модель, позволяющая анализировать фотопроцессы, идущие в полиатомных органических молекулах при множественном захвате ИК-фотонов. Показано, что диссоциация и электронное возбуждение указанных молекул резонансно зависят от энергии фотонов и их интенсивности. Подструктуры этих молекул вида $(\text{CH}_2)_n$ служат антеннами для ИК-фотонов, аккумулирующими их энергию до величин, позволяющих инициировать диссоциацию или электронное возбуждение. Пример применения модели показан для молекул типа дифенилалканов.

В последнее время активно проводились экспериментальные исследования процессов, идущих в полиатомных органических молекулах при множественном поглощении ими ИК-фотонов [1–8]. В ряде этих работ было обнаружено, что диссоциация органических молекул и их электронные низкоэнергетичные возбуждения, возникающие под действием ИК-излучения, происходят в фемтосекундные интервалы времени, что указывало на существенно нестатистический характер этих энергетических превращений.

Было установлено, что вероятность изучаемых процессов зависит от интенсивности ИК-излучения и от топологии и спектральных свойств отдельных подструктур сложных органических молекул, поглощающих инфракрасные фотоны. В частности, было показано, что существенную роль в накоплении и перераспределении внутренней вибрационной энергии играют углеводородные подструктуры этих молекул, которые выступают в роли антенн, резонансно захватывающих ИК-фотоны [7, 8]. Накопленный в литературе материал по описанным проблемам продемонстрировал необходимость развития специального теоретического подхода для анализа процессов поглощения энергии ИК-фотонов в сложных органических молекулах, подструктуры которых имеют различные спектральные свойства и могут быть донорами или акцепторами.

В настоящей работе мы предлагаем модель, позволяющую на единой основе описать фотодиссоциацию и фотовозбуждение органических молекул донор-акцепторного типа при их облучении ИК-фо-

тонами. Донорами в этих молекулах выступают углеводородные соединения $(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 3$, являющиеся, как показано нами ранее, антеннами, поглощающими и передающими внутри молекулы вибрационную энергию. Акцепторами вибрационной энергии здесь могут быть либо связи-ловушки, являющиеся диполями, отличными от диполей антенн, либо электронные ловушки, т. е. молекулярные подструктуры, имеющие π -электронную систему. Здесь мы также рассматриваем порядок передачи вибрационной энергии в разные молекулярные ловушки. Как пример в работе рассмотрены фотопроцессы в дифенилалкильных соединениях органических молекул, идущие под действием ИК-излучения.

Ранее в работах [7–9] нами были изучены спектральные свойства углеводородных соединений типа $(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 3$, или антенн, способных улавливать ИК-фотоны и за фемтосекундные интервалы времени накапливать значительную внутреннюю вибрационную энергию. Это свойство антенн вида $(\text{CH}_2)_n$, как было показано в работах [8, 9], основано на резонансном диполь-дипольном взаимодействии углеводородных валентных связей, диполей (C–H), удаленных друг от друга на расстояние около 1.5 Å. При этом колебательное возбуждение одного из диполей антенны переходит за время $\tau_{\text{tr}} = 1.5 \cdot 10^{-14}$ с к соседнему диполью антенны, находящемуся в основном состоянии. В результате такого взаимодействия в антенне возникает полоса коллективных колебательных состояний. Нижнее состояние из этой полосы получило название эксимоля. Для рассматриваемых подструктур $(\text{CH}_2)_n$

^{*)} Philipps-Universität, Marburg/Lahn, Germany.

энергия эксимоль составляет $E_{\text{ex}} = 0.07$ эВ, его частота $\omega_{\text{ex}} = 1.2 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$, а время его жизни $\tau_{\text{ex}} = 5 \cdot 10^{-11}$ с [10]. За время τ_{ex} в антенне, содержащей M_r реальных диполей, в процессе возбуждения K эксимолей эффективно принимает участие $M = M_r N$ диполей, где $N = \tau_{\text{ex}}/\tau_{\text{tr}}$. Вероятность P_M^K независимого возбуждения K эксимолей в антенне с M эффективными диполями под действием ИК-фотонов может быть рассчитана по формуле Бернулли для независимых процессов [11]

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

$$P_{01} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} \left(\frac{eD_0}{r_0} \right)^2 M_{01}^2 \frac{2J}{E_{\text{ex}}} \tau_{\text{ex}}. \quad (2)$$

Здесь P_{01} — полученная в дипольном приближении [12] вероятность возбуждения одного эксимоль в (С-Н)-диполе, имеющем дипольный момент $\mathbf{D}_0 = (eD_0/r_0)\mathbf{r}$, где eD_0 — значение дипольного момента (С-Н)-диполя, а r_0 и r — его равновесная и переменная длина. M_{01}^2 — квадрат матричного элемента перехода из основного в первое возбужденное состояние в осцилляторном приближении. Для углеводородных антенн M_{01}^2 имеет значение $4 \cdot 10^{-19}$ см 2 . В (2) величина $J = 2F/\Delta E$, где F — интенсивность излучения в интервале частот $\Delta\omega = \Delta E/\hbar$ в окрестности частоты $\omega = \omega_{\text{ex}}$. Как было показано в [10], функция P_M^K для заданных M и K резонансно зависит от интенсивности излучения F и достигает своего максимума при условии

$$K = M P_{01}. \quad (3)$$

Это условие показывает, что для фиксированного числа эффективных диполей M в антенне количество возбужденных эксимолей K линейно возрастает с ростом интенсивности F . Данное следствие предлагаемой теории молекулярных антенн объясняет экспериментально наблюдаемую линейную зависимость числа поглощенных ИК-фотонов от интенсивности излучения в молекулах, содержащих углеводородные антенны [13]. Акцепторами эксимолей, возбужденных в антенне, могут быть связи-ловушки, имеющие дипольный момент, но не принадлежащие к диполям антенны. Кроме того, ловушками эксимолей могут быть структурные группы молекулы, имеющие π -электронную систему. Передача K эксимолей из антенны в некоторую ловушку B происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия каждого из K диполей антенны с диполями ловушки B , имеющей дипольный момент $\mathbf{D}_B = (eD_B/R_0)\mathbf{R}_B$. Здесь eD_B — значение дипольного момента ловушки, R_0 и R_B — равновесная и переменная длины диполя-ловушки. Если в молекуле имеется несколько ловушек B , то потенциал, определяющий транспорт эксимолей

в молекуле, имеет вид

$$W = \sum_B W_B, \quad W_B = \sum_{i=1}^K W_{iB}, \quad (4)$$

$$W_{iB} = \frac{e^2 D_0 D_B}{r_0 R_0} \Phi_{iB}(\theta_i, \theta_B) \frac{r_i R_B}{L_{iB}^3}.$$

Здесь L_{iB} — расстояние между диполями D_i и D_B , функция

$$\Phi_{iB}(\theta_i, \theta_B) = \cos \theta_i^x \cos \theta_B^x + \cos \theta_i^y \cos \theta_B^y - 2 \cos \theta_i^z \cos \theta_B^z \quad (5)$$

определяет пространственное положение диполя D_i относительно диполя D_B в системе координат, где ось Oz совпадает с вектором, идущим от начала вектора \mathbf{D}_i к началу вектора \mathbf{D}_B . Ранее в работе [14] нами было показано, что K возбужденных эксимолей без изменения фазы, т.е. когерентно, как один фотон с энергией $E(K) = K E_{\text{ex}}$, переходят в связь-ловушку при взаимодействии диполя-ловушки с диполем антенны $i = 1$, ближайшим к ловушке. Отсюда следует, что $W_B = K W_{1B}$. Было показано, что если энергия $E(K)$ оказывается равной энергии диссоциации связи-ловушки, то произойдет фрагментация молекулы. Также было показано, что если энергия $E(K)$ достигает значения энергии возбуждения π -электронной ловушки, то произойдет π -электронное возбуждение молекулы. При значениях энергии $E(K)$, равных сумме энергий диссоциации нескольких связей ловушек и энергий π -электронных переходов, в отдельных подструктурах — акцепторах молекулы могут произойти одновременно несколько фото процессов. Из соотношения (3) следует, что максимальная энергия, которая может быть накоплена в антенне под действием ИК-излучения и определяет возможные процессы в молекуле, равна $E(K)_{\text{max}} = M E_{\text{ex}}$.

Вероятности фото процессов в органических молекулах в единицу времени, обусловленные резонансным захватом ИК-фотонов диполями антенны, определяются матричными элементами потенциалов диполь-дипольного взаимодействия. Метод расчета P_i — вероятности фрагментации молекулы в единицу времени за счет диссоциации связи-ловушки — был представлен в работе [14], где было получено аналитическое выражение для функции $P_i^{(B)}$ — вероятности диссоциации определенной ловушки B :

$$P_i^{(B)} = P_M^K M_{01}^2 P_B,$$

где

$$P_B = P_{01} \frac{2\pi \mu_B}{\hbar^3} \left(\frac{e^2 D_0 D_0^B}{r_0 R_0^B} \frac{K}{L^3} \Phi(\theta_1, \theta_B) \right)^2 \times q^2 \alpha_B^5 \exp \left\{ -(q\alpha_B)^2 \right\}. \quad (6)$$

Здесь было использовано предположение, что энергия K возбужденных эксимолей переходит в связь-ловушку через диполь антенны, ближайший к данной ловушке. Величина L в (6) есть расстояние между диполем D_1 антенны и диполем D_B ловушки. В нашей модели связь-ловушка B рассматривалась как квантовый осциллятор с энергией основного состояния $\varepsilon_B^0 = \frac{\hbar\omega_B^0}{2}$ и соответствующей волновой осцилляторной функцией φ_B^0 .

Предполагалось, что после диссоциации фрагменты связи-ловушки двигались с импульсом $P = \hbar q$. Анализ выражения (6) для вероятности P_f показал, что P_f имеет максимум при $q = 1/\alpha_B$ и $E(K) = E_d^B$, где E_d^B — энергия диссоциации связи-ловушки B , $\alpha_B = \sqrt{\hbar/(2\mu_B\omega_B^0)}$, μ_B — приведенная масса связи-ловушки B , а ω_B^0 — ее собственная частота.

Методом, изложенным в [14], получено аналитическое выражение для вероятности в единицу времени π -электронного возбуждения молекулы P_{el} , обусловленное π -электронным возбуждением ловушки B_{el} при переходе в нее энергии K эксимолей, накопленных в антенне, при взаимодействии диполя ловушки с диполем антенны $i = 1$:

$$P_{el} = P_M^K P_{01} P(B_{el}), \quad (7)$$

$$P(B_{el}) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{K^2}{E(K)} \left(\frac{2e^2 D_0 D_{el}}{r_0 R_{el}} M_1 M_{el} \right)^2 \Phi_{1d}^2(\theta_1 \theta_d) \frac{1}{R_1^6}.$$

Здесь R_1 — расстояние между дипольным моментом D_B диполя π -электронной ловушки и дипольным моментом D_1 диполя антенны, ближайшим к диполю ловушки; M_{el} — матричный элемент π - π^* -перехода в данном акцепторе; $2M_1 = M_{01}$. Выражение (7) справедливо, если энергия $E(K) = \varepsilon_{el}^* - \varepsilon_{el}^0$, т.е. если энергия K эксимолей равна энергии π -электронного перехода в антенне. Функция $\Phi_{1d}(\theta_1 \theta_d)$ определяет взаимное расположение диполей. Заметим, что величина P_{el} рассчитана при условии, что аккумуляирование K эксимолей в антенне происходит в течение времени, равного времени жизни эксимолья. Функции $P_f(B)$ и $P_{el}(B_{el})$ резонансно зависят от величины F потока ИК-излучения, так как линейно зависят от функции P_M^K . Из соотношения (3) и анализа уравнения (6) следует, что функции $P_f(B)$ и $P_{el}(B_{el})$ достигают своего максимума в зависимости от интенсивности потока ИК-излучения при выполнении соотношений

$$\begin{aligned} E(K_f) &= E_d^* = E_{ex} M P_{01}(F_f^n), \\ E(K_{el}) &= E_d(\pi-\pi^*) = E_{ex} M P_{01}(F_{el}^n). \end{aligned} \quad (8)$$

Эти соотношения фактически определяют пороговые значения F_f^n и F_{el}^n интенсивности ИК-излучения для рассматриваемых фотопроцессов. Отсюда следует, что если определена последовательность

значений энергии диссоциации или электронного возбуждения ловушек в данной молекуле, то по формулам (7) можно определить значения пороговых интенсивностей возможных фотопроцессов, обусловленных множественным захватом ИК-фотонов антенной $(CH_2)_n$ этой молекулы. Полученные выражения для $P_f(B)$ и $P_{el}(B_{el})$ позволяют рассчитать вероятность P_d выхода в единицу времени того или иного продукта фрагментации молекулы рассматриваемого вида с учетом одновременного разрыва нескольких связей-ловушек или при одновременном разрыве связи-ловушки и π -электронном возбуждении некоторого акцептора. В этой модели можно рассчитать P_{el} — вероятность π -электронного возбуждения молекул при множественном захвате ИК-фотонов в единицу времени или вероятность процессов обратной электронной релаксации.

Как пример нами были рассмотрены фотопроцессы в молекулах дифенилалканов $C_6H_5-(CH_2)_n-C_6H_5$ для $n > 2$, протекающие под действием ИК-фотонов. В этих молекулах антеннами являются молекулярные подструктуры $(CH_2)_n$, в которых аккумуляруются эксимолы. Накопленная в течение времени τ_{ex} энергия эксимолей $E(K)$ из антенны может перейти в акцепторы. Здесь акцепторами могут быть две связи-ловушки (C-C) с энергией связи $E_d = 3.5$ эВ [15], которые соединяют фенильные группы C_6H_5 с антенной, а также две π -электронные ловушки с энергией возбуждения $E_{el} = 4.42$ эВ [16], которыми являются ароматические соединения C_6H_5 , имеющие π -электронную систему. Отсюда следует, что для разрыва одной связи-ловушки в антенне $(CH_2)_n$ должно быть возбуждено около 50 эксимолей, а для электронного π - π^* -перехода в подструктуре C_6H_5 необходимо возбуждение 64 эксимолей. Пороги соответствующих процессов фрагментации и электронного возбуждения в молекулах дифенилалканов зависят от числа диполей в антенне. Для демонстрации этого факта нами были проведены расчеты на основе уравнения (3) числа K возбуждаемых эксимолей в молекулах дифенилалканов с $M_r = 6, 10, 20$ в зависимости от интенсивности внешнего излучения. Результаты расчета представлены на рис. 1. Как и ожидалось, чем больше (C-H)-диполей в антенне, тем меньшая интенсивность внешнего излучения требуется для возбуждения определенного числа эксимолей K . В соответствии с известными данными об энергии диссоциации связей (C-C) и об энергии π -электронного возбуждения фенилов можно составить следующую последовательность значений возбуждаемых в антенне эксимолей $K = \{50, 64, 100, 114, 128\}$. Эти значения соответствуют порогам следующих фотопроцессов: (50) — диссоциации одной связи (C-C), (64) — π -электронному возбуждению одной фенильной группы, (100) — диссоциации двух связей (C-C), (114) — одновременной диссоциации одной связи (C-C) и π -электронного возбуждения

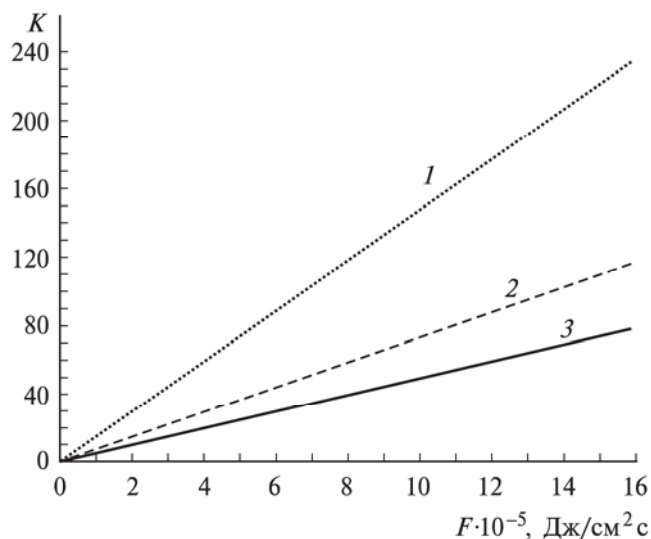


Рис. 1. Число K эксимолей, возбуждаемых в углеводородных антеннах молекул дифенилалканов, рассчитанное по формуле (3) с $M_r = 20$ (кривая 1), $M_r = 10$ (кривая 2), $M_r = 6$ (кривая 3), в зависимости от интенсивности внешнего излучения. Значения параметров антенны взяты из работы [17]

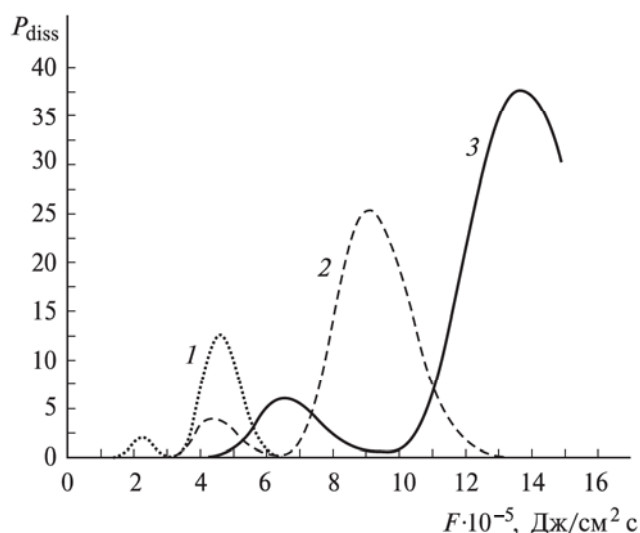


Рис. 2. Вероятность (в относительных единицах) диссоциации P_{diss} молекул дифенилалканов при разрыве связей (С–С) в зависимости от интенсивности внешнего излучения для различных значений эффективного числа связей M в углеводородных антеннах: $M = 6 \cdot 10^4$ (кривая 1); $M = 3 \cdot 10^4$ (кривая 2) и $M = 2 \cdot 10^4$ (кривая 3)

одной фенильной группы и (128) — π -электронному возбуждению обеих фенильных групп. Суммируя вероятности указанных выше фотопроцессов с помощью выражений (5) и (6), мы рассчитали вероятности P_d выхода фенильных групп, образованных в результате разрыва связей (С–С), и вероятности электронного возбуждения P_{el} в зависимости от изменения интенсивности ИК-излучения для разного числа диполей в антенне. Расчеты проводились для разных значений эффективного числа диполей

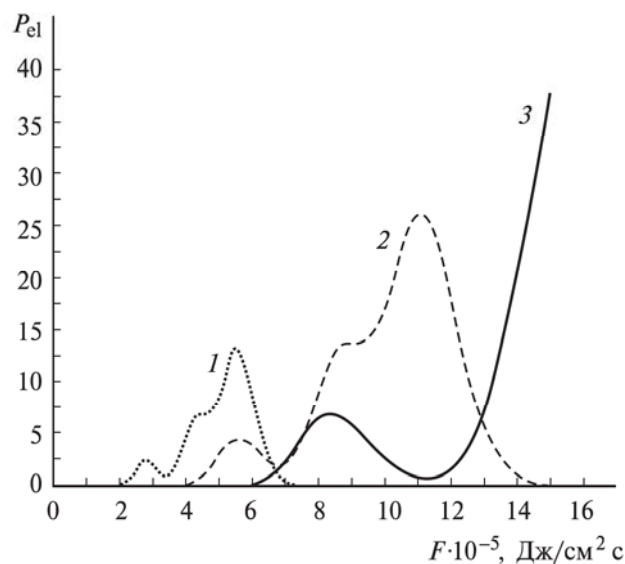


Рис. 3. Вероятность (в относительных единицах) электронного возбуждения P_{el} молекул дифенилалканов в зависимости от внешнего излучения для различных значений эффективного числа связей M в углеводородных антеннах: $M = 6 \cdot 10^4$ (кривая 1); $M = 3 \cdot 10^4$ (кривая 2) и $M = 2 \cdot 10^4$ (кривая 3)

в антенне. Результаты расчета представлены на рис. 2 и 3. Значения параметров, характеризующие связи-ловушки, в формулах (6) и (7), использованные в расчетах, взяты из справочника [15] и монографии [16]. Значения параметров углеводородных антенн получены нами ранее [8, 9, 17]. Численный анализ показывает, что рассматриваемые фотопроцессы резонансно зависят от интенсивности ИК-излучения. Кроме того, эти фотопроцессы в молекулах с большим числом (С–Н)-диполей в антенне происходят при очень малых значениях интенсивности внешнего ИК-излучения. Этот эффект, вероятно, имеет большое значение в биофизике, так как показывает способность полиатомных органических молекул получать небольшими порциями энергию, например, теплового излучения из внешней среды с помощью подструктур — антенн $(CH_2)_n$, накапливать эту энергию и передавать ее другим молекулярным подструктурам, вызывая их трансформацию.

Литература

1. Crim F.F. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1993. **44**. P. 397.
2. Schwartz B.J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2003. **54**. P. 141.
3. Nesbitt D.J. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 12735.
4. Kompa K.-L., Lamprecht H., Schröder H. et al. // J. Chem. Phys. 1986. **84**. P. 2020.
5. Stone E., Gillig Schmidt K.J., Ruotolo B. et al. // Ann. Chem. 2001. **73**. P. 2233.
6. Stephenson J.L. Jr., Booth M.M., Shalovsky J.A. et al. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1994. **5**. P. 886.

7. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
8. Jungclas H., Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L. // European Phys. J. 1998. **D1**. P. 193.
9. Komarov V.V., Schmidt L., Fritsch H.-W., Jungclas H. // Computational Mat. Sci. 1994. P. 427.
10. Jungclas H., Schmidt L., Komarov V.V., Popova A.M., Stureiko I.O. // Z. Naturforsch. 2002. **57a**. P. 270.
11. Колмогоров А.Н. Основные понятия теории вероятностей. М., 1974.
12. Дирак П. Принципы квантовой механики. М., 1979.
13. Presser N., Barker J.R., Gordon R.J. // J. Chem. Phys. 1983. **78**. P. 2163.
14. Юнглас Х., Шмидт Л., Комаров В.В., Попова А.М., Стурейко И.О. // Масс-спектрометрия. 2005. **2**. P. 129.
15. Radzig A.A., Smirnov B.M. Reference Data on Atoms Molecules and Ions. Berlin, 1985.
16. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М., 1965.
17. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1999. **10**. P. 471.

Поступила в редакцию
29.09.06