

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ФЕОФИЛОВ АРТЕМ ГРИГОРЬЕВИЧ

"Одноцветная лазерная ионизация паров некоторых  
кислородсодержащих производных бензола"

Специальность 01.04.05 — "Оптика"

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный  
руководитель:  
д.ф.м.н., профессор  
Акопян М.Е.

Санкт-Петербург  
2001

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	8
<b>1.1. Многофотонные и многоступенчатые процессы ионизации</b>	8
<b>1.2. Методы исследования процессов многофотонной ионизации</b>	14
Спектроскопия полного тока	15
Масс-спектрометрия	17
Фотоэлектронная спектроскопия	18
Спектроскопия пороговых электронов	20
<b>ГЛАВА 2. ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ</b>	22
<b>2.1. Состав спектрометра</b>	22
2.1.1. Времяпролетный энергоанализатор электронов	25
2.1.2. Времяпролетный масс-спектрометр	28
2.1.3. ZEKE-PFI спектрометр и спектрометр полного тока	30
<b>2.2. Подбор оптимальной конфигурации электрического поля</b>	33
<b>2.3. Градуировка шкалы энергий</b>	38
<b>2.4. Система сбора данных и управления экспериментом</b>	42
<b>2.5. Методика проведения экспериментов</b>	43
<b>ГЛАВА 3. СТУПЕНЧАТАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ</b>	45
<b>3.1. Ступенчатая ионизация паров фенола, бензальдегида,         ацетофенона, анизол (по литературным данным)</b>	46
<b>3.2. Дигидроксипроизводные бензола</b>	54
Спектральные зависимости	56
Фотоэлектронные спектры и механизм фрагментации	59
Масс-спектры	65

<b>3.3. 1,2-диметоксибензол</b>	73
Спектральные зависимости	75
Фотоэлектронные спектры	76
Масс-спектры	79
<b>3.4. 2,4-дигидроксибензальдегид и 3,4-диметоксипропиофенон</b>	83
Спектральные зависимости	87
Механизм "диссоциация-ионизация" в ДМП	95
Фрагментация 2,4-дигидроксибензальдегида	98
Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона	100
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	102
<b>Приложение 1. Термохимические данные</b>	104
<b>Приложение 2. Квантовохимические расчеты</b>	109
<b>Приложение 3. Кинетические уравнения процессов ступенчатой диссоциации</b>	110
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	113

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что первые исследования лазерной ионизации молекулярных (атомарных) паров выполнены всего 30 лет назад [12,33], в настоящее время лазерная фотоионизационная спектроскопия стала одним из наиболее бурно развивающихся методов активной спектроскопии. Ежегодно публикуются сотни работ, выполненных во всех развитых странах. Проводятся спектроскопические исследования молекул, в том числе экзотических, образующихся, например, при лазерном испарении твердых тел, вандерваальсовых комплексов, радикалов. Много работ посвящено изучению распределений по квантовым состояниям и кинетической энергии фрагментов, образующихся при фотодиссоциации молекул. Изучаются процессы внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения. Многоступенчатая ионизация используется как метод генерации ионов в хорошо определенных квантовых состояниях при исследовании процессов столкновений с участием положительных ионов. Селективность ионизации как по компонентам сложных (в том числе по изотопному составу) газовых смесей, так и по микроскопическому состоянию ионизируемых частиц и высокая эффективность ионизации служат основой для разработки аналитических методов предельной (вплоть до одиночных атомов и молекул) чувствительности и селективности и методов разделения изотопов [20,21].

По сравнению с лавинообразным ростом числа работ по применению методов лазерной фотоионизационной спектроскопии для решения перечисленных выше проблем исследования самого явления многофотонной ионизации молекул немногочисленны. Связано это с тем, что механизмы многофотонной ионизации газов и паров многообразны и могут включать последовательность нескольких элементарных процессов — поглощение света молекулой и ионом, внутримолекулярное перераспределение энергии возбуждения с участием нескольких электронных состояний молекулы и иона, диссоциацию молекул и/или ионов. Механизм многофотонной ионизации

зависит как от свойств ионизируемой молекулы, так и от плотности светового потока лазерного излучения в области взаимодействия. Это затрудняет поиск корреляций между особенностями лазерной ионизации молекул и их электронной структурой. Кроме того, сложный характер лазерной ионизации молекул приводит к необходимости использования нескольких экспериментальных методов, позволяющих получать информацию о различных характеристиках явления, для установления детального механизма накопления молекулой энергии и процессов, ответственных за образование ионов разного типа. В большинстве же выполненных к моменту постановки этой работы исследований использовался только метод масс-спектрометрии. Ниже будут приведены примеры, иллюстрирующие недостаточность такого подхода.

**Целью диссертационной работы** являлось исследование лазерной ионизации паров кислородсодержащих производных бензола различной электронной структуры с использованием комплекса экспериментальных методов, а именно спектроскопии полного тока, масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии пороговых электронов и спектроскопии пороговых электронов, образующихся при ионизации высоких ридберговских состояний импульсным электрическим полем (ZEKE PFI спектроскопия). Для решения поставленной задачи было необходимо создать лазерный фотоионизационный спектрометр с возможно более широкими функциональными возможностями и отработать методику измерений.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Масс-спектры, фотоэлектронные спектры, спектры полного тока и ZEKE PFI спектры ряда кислородсодержащих замещенных бензола.
- Лазерный фотоионизационный спектрометр для проведения комплексных фотоионизационных исследований молекул в газовой фазе.
- Механизмы набора энергии при ступенчатой ионизации в исследованных соединениях.
- Каналы образования основных осколочных ионов.

Выбор в качестве **объектов исследования** кислородсодержащих ароматических соединений обусловлен тем, что их электронная структура характеризуется наличием МО  $\pi$ - и  $\pi^*$ - типа. Существенно, что варьированием заместителей можно менять относительное положение энергетических уровней разной природы в молекулах и молекулярных ионах. Это позволяет включить в задачу работы и поиск связи особенностей электронной структуры молекул с механизмами лазерной ионизации.

**Научная новизна работы** связана с тем, что впервые в рамках одного исследования с использованием комплекса экспериментальных методов изучены процессы многоступенчатой ионизации паров 1,2- и 1,4-дигидрокси-, 1,2-диметокси- бензолов, 2,4-дигидроксибензальдегида и 3,4-диметоксипропио-фенона. В широком диапазоне плотностей светового потока ( $\sim 1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) получены масс-спектры и фотоэлектронные спектры. Показано, что общим для всех исследованных молекул механизмом набора энергии является механизм "ионизация-диссоциация". Для 3,4-диметоксипропиофенона обнаружен вклад второго механизма — "диссоциация-ионизация". Предложены процессы одно- (двух-) квантовой диссоциации молекулярных и некоторых тяжелых фрагментных ионов, ответственные за появление наиболее интенсивных осколочных ионов. Показано, что наличие в молекуле внутримолекулярной водородной связи приводит к появлению характерных пиков в масс-спектрах лазерной ионизации.

**Практическая ценность работы** обусловлена созданием лазерного фотоионизационного спектрометра с широкими функциональными возможностями, который может быть использован не только для изучения лазерной ионизации газов и паров, но и для решения ряда задач молекулярной спектроскопии и химической физики.

Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 98-03-32716а) и грантами Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания Минобразования.

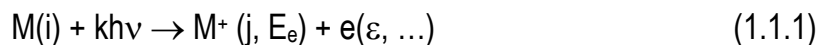
**Апробация работы** — основные результаты работы отражены в публикациях [5,9,10] и докладывались на трех международных конференциях [8,11,32] и трех семинарах [3,4,7].

**Содержание работы** — диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и трех приложений. В первой главе вводятся основные понятия и характеристики процессов многофотонной и многоступенчатой ионизации, а также дается краткий обзор методов исследования этих явлений. Во второй главе описана экспериментальная установка для проведения комплексных исследований процессов лазерной ионизации паров. В третьей главе первый раздел посвящен литературному обзору по процессам ступенчатой ионизации кислородсодержащих ароматических соединений, родственных исследуемым. Последующие разделы содержат результаты анализа полученных экспериментальных данных по ступенчатой ионизации. Для каждого соединения определяется механизм фрагментации при лазерной ионизации, предлагаются каналы образования характерных осколочных ионов. Вспомогательная информация, необходимая при анализе каналов фрагментации — термохимические характеристики заряженных и нейтральных частиц, результаты квантовохимических расчетов, кинетические уравнения — помещена в приложения. В заключении перечислены основные результаты проведенной работы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Многофотонные и многоступенчатые процессы ионизации

Под многофотонной ионизацией будем понимать процесс прямого когерентного поглощения  $k$  фотонов, в результате которого молекула из начального состояния  $i$  переводится в одно из состояний ионизационных континуумов:



Конечное состояние молекулярной системы в (1.1.1) включает молекулярный ион в квантовом состоянии  $j$  с энергией возбуждения  $E_e$  и фотоэлектрон с кинетической энергией  $\varepsilon$ . Если мгновенная напряженность электрического поля световой волны значительно меньше напряженности внутримолекулярного поля ( $\sim 5 \cdot 10^9$  В/см), то вероятность  $k$ -фотонной ионизации определяется соотношением:  $P_k = \sigma_k \Phi^k$ , где  $\Phi$  — световой поток в фотонах/см<sup>2</sup>с,  $\sigma_k$  — сечение  $k$ -фотонной ионизации. Порядок величин сечений прямой двухфотонной ионизации соответствует диапазону  $10^{-48}$ – $10^{-52}$  см<sup>4</sup>·с. При энергии фотонов 4 эВ и длительности лазерного импульса  $\sim 10$  нс вероятность прямой ионизации молекулы не превышает  $2 \cdot 10^{-5}$ /импульс даже вблизи верхнего предела использованных в этой работе световых потоков.

Вероятность многофотонной ионизации возрастает на несколько порядков, если энергия фотонов удовлетворяет условию:

$$n \cdot h\nu = E(l) - E(i), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.2),$$

где  $E(i)$  — энергия начального состояния, а  $E(l)$  — энергия одного из возбужденных состояний молекулы, стационарного в отсутствии светового поля. Такие процессы называются процессами резонансно усиленной многофотонной ионизации (РУМФИ) и обозначаются как  $(n + m)$  процессы РУМФИ ( $m$  — число поглощенных квантов, приводящих к ионизации промежуточного возбужденного состояния молекулы). Если промежуточное состояние долгоживущее (с временем жизни больше  $\sim 10^{-8}$  с), то когерентные



эффекты в поглощении света не существенны и процесс многофотонной ионизации можно рассматривать как (много)ступенчатый процесс возбуждения с последующей ионизацией возбужденного (-ных) состояния (-ний).

В области энергий возбуждения многоатомных молекул выше энергии возбуждения нижнего возбужденного электронного состояния плотность ровибронных состояний настолько велика, что, как правило, поглощение света в этой области происходит за счет резонансных переходов. Поэтому для достижения высокой эффективности ионизации достаточно удовлетворить условию резонансности (1.1.2) при заселении нижнего электронно-возбужденного состояния. Именно такие процессы ступенчатой ионизации используются для указанных выше применений методов лазерной фотоионизационной спектроскопии. Они и явились предметом исследования в настоящей работе.

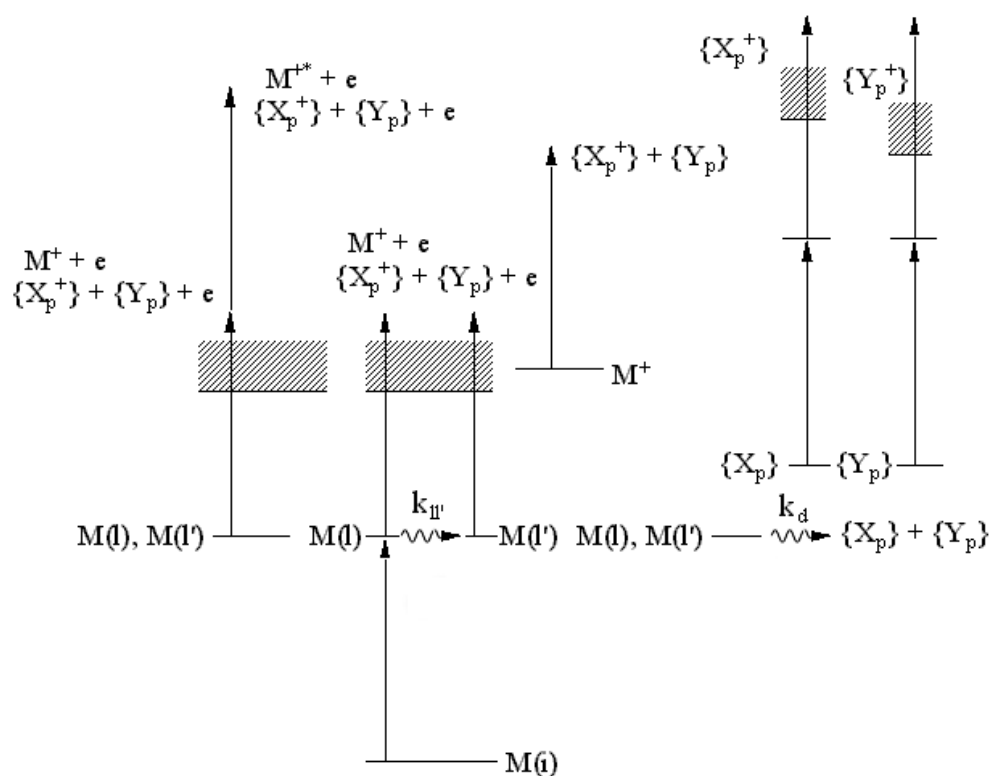
Для молекул с энергией возбуждения нижнего электронно-возбужденного состояния  $E(1)$ , превышающей  $0.5 \cdot I_1$ , где  $I_1$  — первая адиабатическая энергия ионизации, в области энергий фотонов  $E > E(1)$  может быть реализована простейшая схема одноцветной (одночастотной) двухступенчатой ионизации. При небольших световых потоках схема элементарных процессов в этом случае может быть представлена следующим образом:



где  $\{X_p\}$ ,  $\{X_p^+\}$  — наборы нейтральных осколков и фрагментных ионов.

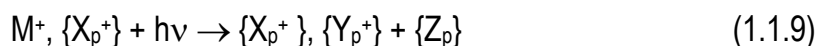
В схеме учтена возможность несовпадения начального для процессов ионизации (1.1.5) и диссоциации (1.1.6) состояния с оптически заселяемым за счет процессов внутримолекулярного перераспределения энергии (1.1.4) —

внутренней и интер-конверсии, перекачки энергии колебательного возбуждения с оптически активных мод на "темные" в пределах одного электронного состояния. Процесс мономолекулярного распада  $M^+$  (1.1.7) возможен при условии, что  $E_e$  превышает пороговую энергию распада по соответствующему каналу. Ему, так же, как и в промежуточном состоянии, могут предшествовать процессы внутримолекулярного перераспределения энергии в  $M^+$ . Процесс фотоионизации нейтральных фрагментов (1.1.8) может быть однофотонным, если  $E$  превышает их энергию ионизации. В противном случае для инициирования процесса (1.1.8) необходимо поглощение двух фотонов, что при низких световых потоках может быть маловероятным.

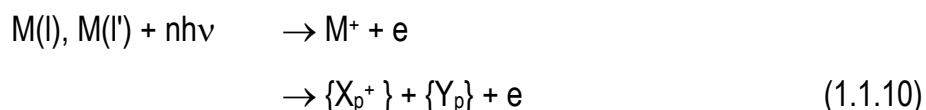


**Рис. 1.1.** Схема процессов одноцветной ступенчатой ионизации и диссоциации

При увеличении светового потока растут концентрации ионов в области взаимодействия с лазерным излучением, что требует включения в схему процессов фотодиссоциации ионов:



Качественная схема энергетических уровней участвующих в процессах (1.1.3)–(1.1.8) частиц и переходов между ними изображена на рис. 1.1. Слева изображен механизм набора энергии, получивший название автоионизационной лестницы. Для него характерна большая роль сверхвозбужденных состояний с  $E(l) > I_1$  и оптических переходов между этими состояниями. Ионизация в этом случае происходит по механизму автоионизации и может сопровождаться образованием как молекулярных  $M^+$ , так и осколочных (фрагментных) ионов:



Такой механизм набора энергии однозначно идентифицируется по появлению в фотоэлектронных спектрах групп электронов, сдвинутых друг относительно друга на величину энергии фотона ионизирующего излучения  $E$ . Такие спектры наблюдались при лазерной ионизации атомов и молекул интенсивным излучением [74]. Заселение сверхвозбужденных состояний в этих экспериментах осуществлялось за счет многофотонного поглощения:

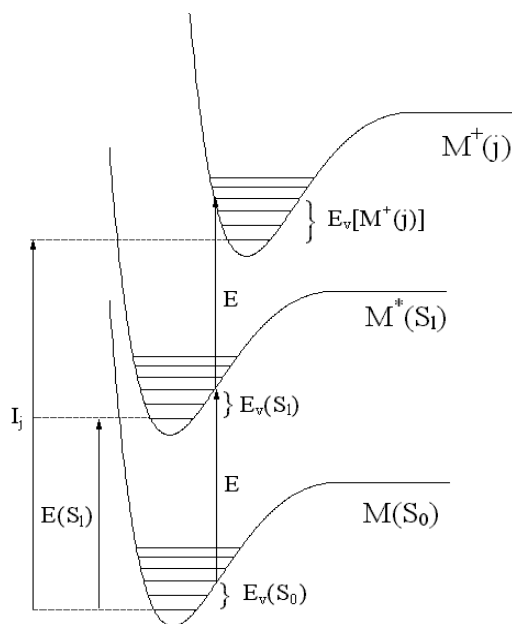


Возможность набора энергии по лестнице автоионизационных состояний определяется конкуренцией процессов поглощения фотона и автоионизации (1.1.10) с коэффициентом ветвления  $\sigma\Phi/(\tau^{-1} + \sigma\Phi)$ , где  $\tau$  — время жизни сверхвозбужденного состояния относительно всех каналов распада, включая автоионизацию,  $\sigma$  — сечение поглощения фотона этим состоянием. Для значений световых потоков вблизи верхнего предела наших экспериментов и  $\sigma = 10^{-17} \text{ см}^2$  получим требование  $\tau > 2 \text{ нс}$ . Обычно время жизни сверхвозбужденных состояний на несколько порядков меньше и механизм набора энергии по лестнице автоионизационных состояний в наших экспериментах можно исключить. Этот вывод подтверждается отсутствием во всех полученных нами фотоэлектронных спектрах характерных для рассматриваемого механизма групп электронов. Поэтому при анализе оригинальных данных работы этот механизм рассматривать не будем. Отметим

только, что проведенные оценки не исключают автоионизацию как механизм генерации ионов в процессах (1.1.5) и (1.1.8).

В центре рис. 1.1 изображена схема ступенчатой лазерной ионизации по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация", включающему элементарные процессы (1.1.3)–(1.1.5), (1.1.7) с возможным вкладом от (1.1.9), а справа — по механизму "возбуждение-диссоциация-ионизация" (процессы (1.1.3), (1.1.4), (1.1.6) и (1.1.8)). Реальный механизм может включать вклады обоих предельных случаев, а их относительный вес зависит от соотношения скоростей диссоциации и ионизации промежуточного уровня. Если константа скорости распада по всем открытым каналам  $k_d$  из промежуточного (ных) состояния (ний) значительно превышает скорость ионизации  $\sigma_i\Phi$ , ионизация происходит по последнему механизму. В этом случае в масс-спектре лазерной ионизации не должно быть молекулярных ионов  $M^+$ . При обратном соотношении скоростей конкурирующих процессов в промежуточном состоянии может реализоваться в чистом виде механизм "возбуждение-ионизация-диссоциация". Если  $k_d \sim \sigma_i\Phi$ , вклады двух механизмов сопоставимы, и можно ожидать зависимости формы фотоэлектронных спектров от интенсивности лазерного излучения. Действительно, в этом случае электроны генерируются в процессах (1.1.5) и (1.1.8), и фотоэлектронный спектр определяется суммой двух или большего числа спектров, отвечающих ионизации разных молекулярных образований. Как показано в Приложении 3, относительный вклад "парциальных" спектров зависит от интенсивности лазерного излучения. Используемый в работе диапазон световых потоков при  $\sigma_i = 10^{-17} \text{ см}^2$  соответствует скоростям ионизации  $10^7\text{--}5\cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому в условиях наших экспериментов вклад в ионизационные токи могут давать только достаточно быстрые процессы диссоциации с  $k_d \sim 10^8\text{--}10^9 \text{ с}^{-1}$ . Отметим, что фотоэлектронные спектры одной и той же молекулы с различным распределением фиксированной энергии возбуждения по изоэнергетическим квантовым состояниям тоже могут различаться. Поэтому процессы

внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения (1.1.4), не сопровождающиеся диссоциацией, с константами скорости в указанном выше диапазоне также могут привести к зависимости фотоэлектронных спектров от интенсивности лазерного излучения или изменению эффективности лазерной ионизации.



**Рис. 1.2.** Ионизация через  $S_1$ -состояние

В заключение параграфа приведем полезные для анализа экспериментальных данных уравнения энергетического баланса для двухступенчатой ионизации молекулы из основного электронного состояния  $S_0$  через промежуточное синглетное состояние  $S_l$  ( $l = 1, 2, \dots$ ), содержащие спектроскопические константы молекулы:

$$2E + E_v(S_0) = I_j + E_v[M^+(j)] + \varepsilon \quad (1.1.11)$$

$$E + E_v(S_l) = I_j - E(S_l) + E_v[M^+(j)] + \varepsilon \quad (1.1.12)$$

$$E + E_v(S_0) = E(S_l) + E_v(S_l) \quad (1.1.13)$$

где  $I_j$  — адиабатическая энергия ионизации с образованием  $M^+$  в  $j$ -том электронном состоянии,  $E_v(S_0)$ ,  $E_v(S_l)$  и  $E_v[M^+(j)]$  — энергии колебательного возбуждения в начальном, промежуточном и ионном состояниях,  $E(S_l)$  — адиабатическая энергия возбуждения промежуточного состояния. Соотношения иллюстрируются рис. 1.2.

## 1.2. Методы исследования процессов многофотонной ионизации

Исторически развитие фотоионизационных методов шло от методов, дающих менее подробную информацию о характеристиках исследуемых атомов или молекул, к методам, дающим более "детальные" сведения. В первых экспериментах по однофотонной ионизации регистрировался только факт образования заряженных частиц. Спектральная зависимость такого процесса не давала сведений о начальном или конечном состоянии частицы, однако по ней можно было с относительно высокой точностью (10–30 мэВ) определять такую важную характеристику молекулы, как пороговую энергию ионизации (ПИ<sub>1</sub>) [15,92].

Следующим этапом развития фотоионизационных методов стало применение масс-анализа [49,88] для изучения процессов фотоионизации и фотодиссоциации. Появилась возможность получать информацию о процессах фрагментации. Существенно расширился набор получаемых в эксперименте характеристик исследуемых молекул и их фрагментов. Измерив спектральные зависимости масс-спектров (записав двухмерный оптический масс-спектр), можно рассчитать пороговые энергии образования молекулярных и фрагментных ионов, энергии активации распада молекул и ионов, теплоты образования молекул, ионов и радикалов.

Определение состояния, в котором образуется молекула или атом после фотоионизации, стало возможным в связи с развитием метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [16,89]. В этом методе измеряются распределения по кинетическим энергиям электронов, выбитых в процессе фотоионизации. Зная энергию кванта ионизирующего излучения, и записав фотоэлектронный спектр, можно автоматически получить спектр энергий возбуждения иона  $M^+$ .

Сочетание методов спектроскопии полного тока и фотоэлектронной спектроскопии привело к созданию метода спектроскопии пороговых электронов, получившего особое развитие с появлением импульсных перестраиваемых источников излучения. В этом методе регистрируется

спектральная зависимость тока электронов с "нулевой" кинетической энергией. Как следует из уравнения, аналогичного (1.1.11) для произвольного числа поглощенных фотонов  $n$ , такие электроны ( $\varepsilon = 0$ ) генерируются при выполнении условия резонанса:

$$n \cdot E - I_1 = E_v[M^+(j)] - E_v(S_0)$$

При фиксированном начальном состоянии ( $E_v(S_0) = \text{const}$ ) спектр пороговых электронов определяется спектром квантовых состояний  $M^+$ .

Более подробное описание методов фотоионизационной спектроскопии можно найти в книге [1]. Ниже в настоящем разделе мы кратко рассмотрим возможности и ограничения различных методов, используемых для изучения *многофотонной ионизации*.

### ***Спектроскопия полного тока***

Как уже говорилось, в *спектроскопии полного тока* измеряется ток заряженных частиц, образующихся при взаимодействии ионизирующего излучения с газом (паром), как функция энергии фотонов (длины волны). Для случая двухступенчатой ионизации в оптически тонком слое через промежуточное состояние с временем жизни, значительно превышающим длительность лазерного импульса  $\Delta t$ , в пренебрежении насыщением переходов спектральная зависимость тока определяется соотношением:

$$J(E) = A \cdot e \cdot n \cdot V \cdot \sigma_v(E) \cdot \Phi(E) \cdot \sigma_i(E) \cdot \Phi(E) \cdot \Delta t \cdot f \quad (1.2.1),$$

где  $A$  — коэффициент сбора заряженных частиц,  $e$  — заряд электрона,  $n$  — концентрация молекул в объеме взаимодействия  $V$ ,  $f$  — частота следования лазерных импульсов [1]. Пронормированный на квадрат интенсивности излучения  $\Phi(E)$  ток  $J(E)$  пропорционален произведению двух сечений — сечения поглощения  $\sigma_v(E)$  в переходе с начального уровня на промежуточный и сечения ионизации  $\sigma_i(E)$  промежуточного уровня. Часто считается, что  $\sigma_i$  слабо и монотонно зависит от энергии фотонов и тогда спектр полного тока определяется спектром поглощения. Именно это является основой использования спектроскопии полного тока (и некоторых других

фотоионизационных методов) в молекулярной спектроскопии. Предположение о слабой монотонной зависимости  $\sigma_{\text{и}}(E)$  оправдано в области энергий фотонов, значительно превышающих адиабатическую энергию ионизации промежуточного состояния ( $h\nu > I_1 - E(S_1)$ ), где велика плотность электронноколебательных состояний  $M^+$ . Этому требованию легче удовлетворить в двухцветных экспериментах с возможностью независимого варьирования возбуждающего и ионизирующего излучения — (1+1') РУМФИ экспериментах. В спектроскопических целях используется именно РУМФИ со сканированием по частоте возбуждающего излучения  $\nu$  при фиксированной частоте ионизирующего излучения  $\nu'$ . Но целью даже таких экспериментов является анализ частот наблюдаемой в спектрах структуры.

Дополнительным преимуществом двухцветных экспериментов является возможность сканирования по частоте  $\nu'$  при фиксированной частоте возбуждающего излучения, т.е. фиксированном (-ных) начальном (-ых) для ионизации состоянии (-ях). Особенности спектра полного тока в этом случае связаны только с энергетическим спектром катионов. В частности, появляется возможность определения энергий ионизации промежуточных состояний.

В одноцветных экспериментах ( $\nu = \nu'$ ) сформулированное выше требование обычно не выполняется и  $\sigma_{\text{и}}$  может достаточно сильно зависеть от энергии фотонов. В частности, это имеет место в области энергий, включающей переходы в несколько электронных состояний  $M^+$ . В таких случаях функция  $\sigma_{\text{и}}(E)$  не только искажает амплитуды особенностей в спектре поглощения, но и может привести к сдвигу пиков.

Хотя спектр полного тока не информативен для изучения механизма ступенчатой ионизации, поскольку он носит интегральный характер и не содержит информации об элементарных процессах, приводящих к ионизации, его получение является необходимым первым этапом, который позволяет оптимальным образом выбрать условия эксперимента для работы с др. методами. Если в используемой для ионизации спектральной области спектр



поглощения имеет идентифицированную структуру, то спектральная зависимость полного тока позволяет определить оптически заселяемое состояние, что полезно при анализе последующих излучательных и безызлучательных процессов, ведущих к генерации заряженных частиц. Спектры поглощения паров многоатомных молекул, находящихся в термодинамическом равновесии при  $T \sim 300$  К, часто бесструктурны. Поэтому значительная часть спектроскопических исследований с использованием фотоионизационных методов проводится со сверхзвуковыми молекулярными пучками.

Недостатком метода спектроскопии полного тока является возможный вклад в регистрируемый сигнал заряженных частиц, образующихся при ионизации примесей с низкими энергиями ионизации, хемоионизации возбужденных молекул и в др. паразитных процессах. Вклад этих процессов существенно меньше в спектральные зависимости тока ионов  $M^+$  или любого др. иона, генерируемого при ионизации исследуемой молекулы. Получение таких зависимостей требует использования масс-анализа ионов.

### ***Масс-спектрометрия***

Метод *масс-спектрометрии* наиболее широко используется при изучении процессов многофотонной ионизации молекул [20,21]. Как отмечалось в разделе 1.1, появление в масс-спектре пика ионов  $M^+$  однозначно свидетельствует о вкладе механизма "ионизация-диссоциация". Массы осколочных ионов в этом случае несут информацию о спонтанных или индуцированных поглощением света процессах распада  $M^+$  (1.1.7) и (1.1.9).

Для многоатомных молекул знание массы иона не всегда позволяет однозначно фиксировать даже его брутто-формулу, не говоря о его структуре. Однозначное определение структуры многоатомных осколочных ионов является самой сложной задачей масс-спектрометрии, и для ее решения используются разнообразные методы и подходы (см., например [31]). Обычно считается, что с наибольшей вероятностью протекают энергетически

предпочтительные процессы распада [29]. Энтропийные ограничения учитывают, исключая перегруппировки с большими амплитудами смещений тяжелых атомов. Такой подход нельзя считать строго обоснованным, но многолетняя история его применения в масс-спектрометрии свидетельствует о его плодотворности, и он используется в настоящей работе. Для выбора открытых каналов распада (1.1.7) и (1.1.9) определяются пороговые энергии соответствующих процессов по уравнению:

$$E_0(X_p^+) = \Delta_f H^\circ(X_p^+) + \Delta_f H^\circ(Y_p) - \Delta_f H^\circ(M^+) \quad (1.2.2),$$

где  $\Delta_f H^\circ(A)$  — энтальпия образования частицы  $A$ ,  $X_p^+$  — положительно заряженный фрагментный ион, образующийся в паре с нейтральным фрагментом (-ами)  $Y_p$ . При расчетах использовались энтальпии образования частиц при 300 К.

### ***Фотоэлектронная спектроскопия***

В наших исследованиях многофотонной ионизации сделан акцент на использовании метода *фотоэлектронной спектроскопии*, который ранее в исследованиях такого рода применялся достаточно редко. Фотоэлектронный спектр формируется только за счет процессов, в которых генерируются фотоэлектроны. В рассмотренной выше схеме это процессы типа (1.1.5) и (1.1.8). А процессы с участием ионов типа (1.1.9) не влияют на фотоэлектронные спектры. Таким образом, спектры формируются за счет более простой совокупности элементарных процессов, что должно упростить их анализ. В частности, в разделе 1.1 показано, что в предельном случае ионизации по механизму "возбуждение – ионизация оптически заселяемого состояния – диссоциация  $M^+$ " распределение интенсивности в фотоэлектронном спектре не должно зависеть от светового потока. Там же отмечалось, что фотоэлектронные спектры позволяют однозначно судить о вкладе механизма набора энергии по лестнице автоионизационных состояний.

Кроме того, фотоэлектронный спектр дает распределение по энергии возбуждения молекулярных ионов, генерируемых при лазерной ионизации. Это

может быть существенно для определения возможных открытых каналов диссоциации (1.1.7) и (1.1.9), т.к. энергия возбуждения снижает пороговые энергии  $E_0(X_p^+)$ .

В случае механизма "ионизация-диссоциация" фотоэлектронные спектры могут быть применены для определения числа фотонов, поглощенных родительской молекулой до ионизации. Если к ионизации приводит поглощение  $n$  фотонов, то максимальная энергия фотоэлектронов, образованных в этом процессе, не может превышать значение  $n \cdot E - I_1$ . Такой способ является более надежным, чем применяемый обычно метод измерения зависимостей интенсивности пика ионов  $M^+$  от плотности мощности излучения ( $J(M^+) = f(\Phi)$ ), поскольку существуют экспериментальные сложности даже при относительных измерениях световых потоков из-за вариаций размеров области взаимодействия при изменении мощности лазерного излучения. Вторым недостатком этого метода заключается в том, что функция  $f(\Phi)$  зависит не только от  $n$ , но и от процессов внутримолекулярного перераспределения энергии в промежуточном состоянии.

Возможности фотоэлектронной спектроскопии существенно расширяются при переходе к двухцветной ионизации. Т.к. начальное для ионизации состояние в таких экспериментах может быть фиксировано, то изменение спектров при вариации частоты ионизирующего излучения ( $\nu'$ ) связано только со спектром зондируемых состояний энергетического спектра катионов. Варьирование задержки во времени между импульсами возбуждающего и ионизирующего излучения позволяет изучать эволюцию во времени заселяемого молекулярного состояния с разрешением, сравнимым с характерным временем движения ядер в молекуле [53], то есть исследовать процессы внутримолекулярного перераспределения энергии (1.1.4), включая процессы диссоциации из промежуточного состояния.

Разрешение метода ФЭС определяется немонахроматичностью источника (-ов) излучения, параметрами системы регистрации, условиями эксперимента (величина термического возбуждения и термическое распределение по

поступательной энергии), а также временами жизни состояний, участвующих в процессе ионизации. Типичное разрешение для спектров однофотонной ионизации с использованием лазерных источников излучения — около 0.01 эВ.

Улучшить разрешение можно, применив охлажденный пучок. Это помогает точнее определить потенциалы ионизации, но достижимое разрешение не всегда дает возможность разрешить даже колебательную структуру. Еще одним недостатком ФЭС является необходимость градуировки шкалы и ее подверженность влияниям контактных разностей потенциалов в энергоанализаторе, которые могут изменяться со временем. Указанные проблемы решаются в методах спектроскопии пороговых электронов.

### ***Спектроскопия пороговых электронов***

В *спектроскопии пороговых электронов (СПЭ)* регистрируется зависимость от энергии фотонов тока электронов с кинетической энергией  $\epsilon \approx 0$ . Эти электроны могут быть образованы двумя способами, и существуют два метода — спектроскопия пороговых электронов, генерируемых при фотоионизации, и спектроскопия пороговых электронов, генерированных импульсом поля (в литературе для обозначения этих методов используются аббревиатуры ZEKE и ZEKE PFI, Zero Energy Kinetic Electrons, Pulsed Field Ionization). Спектр пороговых электронов отражает вклад резонансных процессов в полный ток лазерной ионизации. Если промежуточное состояние фиксировано, что доступно в двухцветных экспериментах, то резонансы в СПЭ локализованы у порогов образования  $M^+$  в определенном квантовом состоянии. В СПЭ отсутствуют некоторые ограничения на разрешающую способность. Например, можно не учитывать неоднородное уширение, связанное с тепловым движением молекул. Предельное реализованное в СПЭ разрешение — порядка 1 мэВ [44].

Более высокое разрешение может быть реализовано в *методе ZEKE PFI спектроскопии*. В этом методе регистрируются электроны, образующиеся при ионизации импульсом электрического поля высоких (с главным квантовым

числом больше 100), долгоживущих (до 100 мкс) ридберговских состояний, заселяемых в процессах ступенчатого возбуждения  $M + nh\nu \rightarrow M^* + m h\nu \rightarrow M^{**}_{Rg}$ . Для этого в области возбуждения создается небольшой ( $\sim 0.1$  В/см) градиент электрического поля, которое удаляет фотоэлектроны. Через интервал времени  $\sim 0.1\text{--}1.0$  мкс после лазерной вспышки в области возбуждения создается поле с напряженностью  $\sim 1\text{--}5$  В/см, ионизирующее долгоживущие возбужденные молекулы, и вытягивающее высвобождаемые электроны на детектор. Одним из преимуществ ZEKE PFI спектроскопии перед ZEKE спектроскопией является то, что до момента подачи импульса поля "пороговые" электроны связаны с молекулой и не чувствуют влияния рассеянных электрических полей, которые могут уводить ZEKE электроны из области ионизации [78].

В зависимости от механизма ионизации электрическим полем ионизируются молекулы в ридберговских состояниях с энергией связи электрона  $I_1 < (4\text{--}6) \cdot \sqrt{F} \text{ см}^{-1}$ , где  $F$  — напряженность электрического поля в В/см. Диапазон энергий связи ионизуемых ридберговских состояний является одним из факторов, определяющих предельное разрешение. Используя ступенчатый передний фронт импульса напряжения и дифференциальные методы измерения тока, можно получить разрешение, в несколько раз лучшее, чем некогерентность лазерного излучения [78]. С использованием импульса поля специальной формы в работах [48,54] получено разрешение  $\sim 2.5 \cdot 10^{-5}$  эВ. Варьируя задержку между импульсами лазерного излучения и напряжения, можно измерять времена жизни высоких ридберговских состояний.

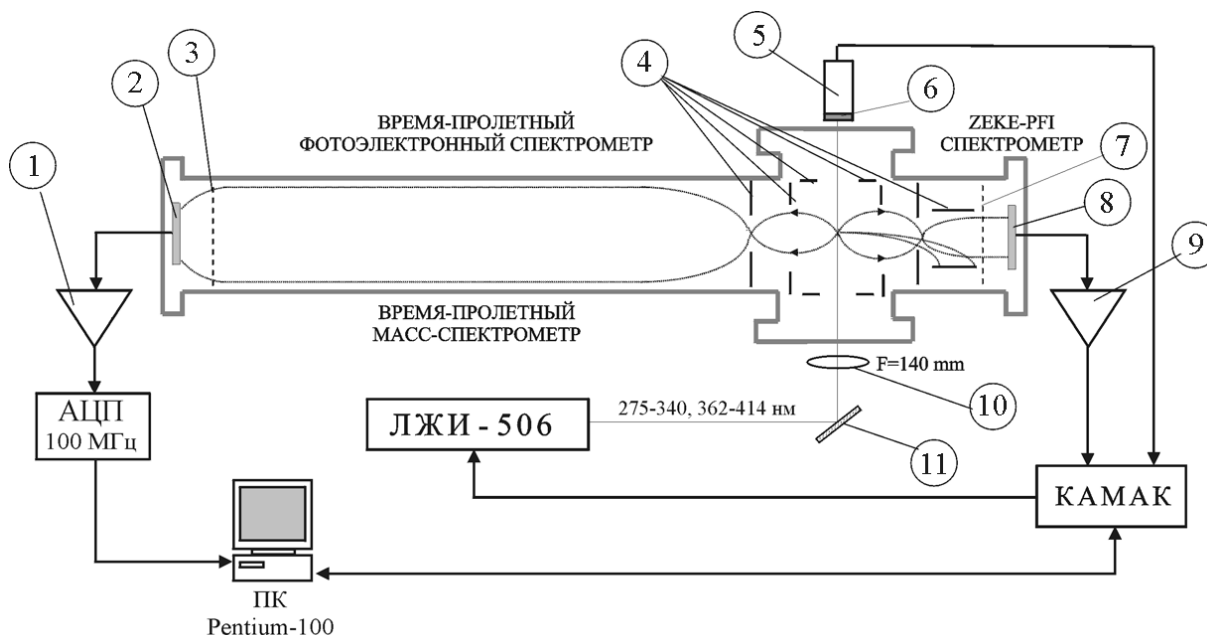
В спектроскопических приложениях фотоионизационных методов детектируют и ионы, генерируемые при ионизации высоких ридберговских состояний (*MATI спектроскопия* — mass analyzed threshold ionization). Однако этот метод не используется для изучения многофотонной ионизации.

## ГЛАВА 2. ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Выше отмечалось, что сложный характер ступенчатой ионизации требует использования нескольких методов, чувствительных к разным характеристикам явления. Поэтому была поставлена задача создания универсального лазерного фотоионизационного спектрометра, позволяющего реализовать большинство из разработанных к моменту постановки работы методов.

### 2.1. Состав спектрометра

Все эксперименты проводились на лазерном спектрометре, реализующем комплекс фотоионизационных методов. Блок-схема прибора приведена на рис. 2.1. В состав прибора входят время-пролетный анализатор кинетических энергий электронов, время-пролетный масс-спектрометр и спектрометр пороговых электронов.



**Рис. 2.1.** Блок-схема фотоионизационного спектрометра. 1, 9 — усилители, 2, 8 — детекторы на МКП, 3, 7 — сетки, 4 — электроды электронной оптики, 5 — ФЭУ, 6 — люминофор, 10 — собирающая линза, 11 — зеркало

В настоящее время в приборе реализована схема одноцветной многоступенчатой ионизации. В качестве источника возбуждающего и

ионизирующего излучения используется лазер на красителях ЛЖИ-506. Накачка лазера на красителях осуществляется второй гармоникой (532 нм) твердотельного лазера на неодимовом стекле ( $\text{Nd:ИАГЗ}^+$ ) ЛТИ-403. В качестве диспергирующего элемента в резонаторе лазера на красителях используется акустооптический фильтр (АОФ).

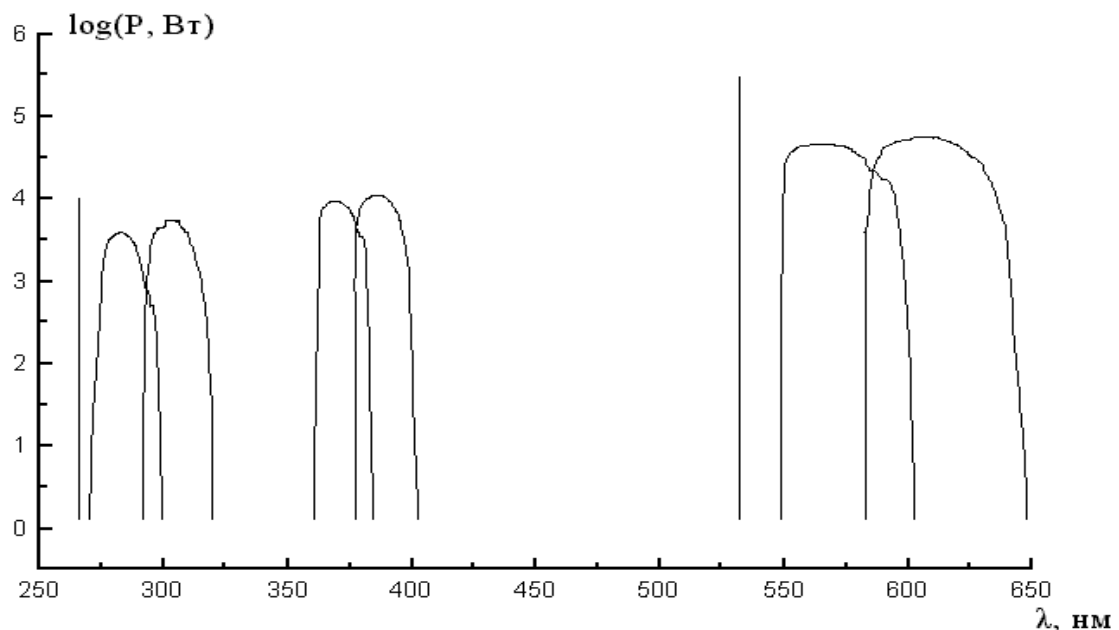
Перестройка излучения возможна в трех диапазонах:

I — 550–680 нм (основная гармоника генерации красителей)

II — 275–340 нм (режим удвоения)

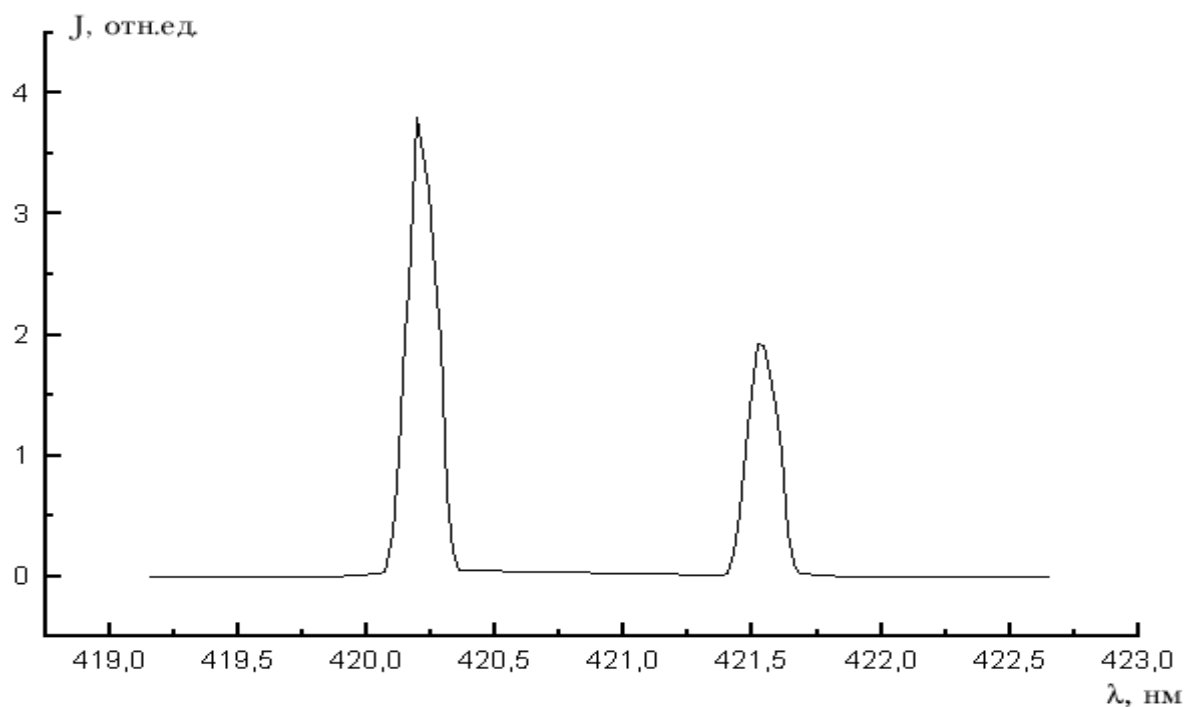
III — 362–414 нм (режим сложения)

Длительность лазерного импульса — 12 нс. Ширина линии в I-м и III-м диапазонах не превышает 0.15 нм, во II-м — 0.04 нм. Энергия в импульсе на длине волны 1064 нм — не менее 0.1 Дж ( $1 \cdot 10^7$  Вт), на длине волны 532 нм с преобразователем CDA — 0.03 Дж ( $3 \cdot 10^6$  Вт). На рисунке 2.2 приведены спектры генерации лазера на красителях при использовании красителей Родамин 6Ж и Родамин С, а также линии 266 и 532 нм, получающиеся при преобразовании излучения твердотельного лазера. Для возбуждения и ионизации молекул использовалось излучение диапазонов II и III, а также 4-я гармоника твердотельного лазера ЛТИ-403 (266 нм).



**Рис. 2.2.** Спектр генерации лазера ЛЖИ-506

Лазер имеет собственную микропроцессорную систему управления, но может управляться и от внешнего компьютера по параллельным портам. В нашей установке реализован последний режим. Точность настройки на определенную длину волны составляет 0.01 нм. Градуировка шкалы длин волн (таблицы соответствия длин волн и частот АОФ) проведена с помощью ртутной лампы ПРК-4 с точностью 0.05 нм и контролировалась по известным с высокой точностью длинам волн в спектре поглощения паров Rb — см. рис. 2.3.



**Рис. 2.3.** Спектральная зависимость интенсивности тока ионов  $^{85}\text{Rb}^+$  при ступенчатой ионизации

Лазерное излучение фокусируется линзой с фокусным расстоянием 14 см (10 на рис. 2.1) в ионизационную камеру, через которую прокачиваются пары исследуемого соединения при давлении порядка  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па. Диаметр перетяжки сфокусированного излучения оценивается значением 0.1 мм, поэтому максимальная плотность мощности лазерного излучения в УФ-области  $\sim 5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Измерение интенсивности лазерного излучения производится следующим образом. Излучение, прошедшее через ионизационную камеру, ослабляется рассеивателем толщиной 15 мм и возбуждает люминесценцию



экрана из салицилово-кислого натрия (6 на рис. 2.1). Последняя регистрируется ФЭУ-99 (5 на рис. 2.1). Такая схема позволяет избежать насыщения фотокатода, а также устранить спектральную зависимость чувствительности ФЭУ в нашем диапазоне длин волн. Абсолютная градуировка системы регистрации излучения проводилась при помощи калиброванного измерителя средней мощности лазерного излучения ИМО-2Н.

В систему откачки входит форвакуумный насос (скорость откачки 1 л/мин) и масляный диффузионный насос с вентилем и азотной ловушкой (скорость откачки этой системы 150 л/мин), обеспечивающие предельный вакуум в ионизационной камере спектрометра  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па. Давление на выходе диффузионного насоса измеряется термопарным датчиком ПМТ-4М (прибор ВИТ-2), на входе диффузионного насоса — манометрическим преобразователем ВММ-32-1 (прибор ВМБ-8), в ионизационной камере — манометрическим ионизационным преобразователем ПМИ-2 (прибор ВИТ-2). После смены образца установка тренируется длительной откачкой (30–40 ч) при  $T = 360\text{--}370$  К.

Напуск легколетучих образцов производится через игольчатый вентиль напуска, труднолетучих — через вентиль ДУ-6. В связи с тем, что для некоторых из исследованных соединений эффективность ионизации была невысока (о причинах чего будет сказано отдельно), была введена возможность равномерного прогрева установки до температур порядка 350–360 К путем заключения ее в термостат с несколькими контролируемыми нагревателями и датчиками температур.

### **2.1.1. Времяпролетный энергоанализатор электронов**

Времяпролетный способ энергоанализа основан на временном разделении групп электронов, имеющих различную кинетическую энергию. Связь между энергией электрона ( $\varepsilon$ ), движущегося по направлению к детектору, длиной пространства дрейфа  $L$  и временем пролёта  $t$  определяется соотношением [1]:

$$\varepsilon(\text{эВ}) = 2.84 \cdot 10^{-17} [L(\text{см})/t(\text{с})]^2 \quad (2.1.1)$$

В случае, когда на отдельных участках пути электроны ускоряются или тормозятся, формулу (2.1.1) необходимо переписать в следующем виде:

$$t_{\text{сумм}} = t_1 + t_2 + \dots + t_n = k \cdot (L_1/(\varepsilon + 0.5 \cdot U_{\text{уск1}})^{0.5} + L_2/(\varepsilon + 0.5 \cdot U_{\text{уск1}} + 0.5 \cdot U_{\text{уск2}})^{0.5} + \dots + L_n/(\varepsilon + 0.5 \cdot U_{\text{уск1}} + 0.5 \cdot U_{\text{уск2}} + \dots + 0.5 \cdot U_{\text{ускn}})^{0.5}) \quad (2.1.2)$$

где  $t_1, t_2, \dots, t_n$  — времена пролетов участков длиной  $L_1, L_2, \dots, L_n$ , с разностями потенциалов  $U_{\text{уск1}}, U_{\text{уск2}}, \dots, U_{\text{ускn}}$ , соответственно;  $k$  — коэффициент пропорциональности. Если  $L$  выражена в метрах,  $\varepsilon$  — в электрон-вольтах,  $U$  — в вольтах, а  $t$  — в секундах,  $k = 1.686 \cdot 10^{-6}$ .

Одним из преимуществ этого способа анализа является возможность регистрации всего спектра электронов, генерируемых за один импульс ионизирующего излучения, что автоматически дает нормировку всех точек спектра на интенсивность возбуждающего и ионизирующего излучения, и тем самым исключает влияние нестабильности мощности лазерного излучения, имеющего место от импульса к импульсу, на точность измерений.

Недостатками этого способа являются малый сбор электронов (0.1% от  $2\pi$  стерadian) и ухудшение разрешения по энергии с увеличением кинетической энергии электронов. В нашем анализаторе увеличение сбора электронов осуществляется применением электронной оптики (см. разд. 2.2). Вторым недостаток может быть устранен путем торможения электронов. В состав анализатора входят (см. рис. 2.1.): ионизационная камера с электронной оптикой (4), дрейфовая труба длиной  $L = 40$  см, фокусирующие электроды на выходе дрейфовой трубы, детекторы электронов (2, 8) на микроканальных пластинах (микросборка ВЭУ-7), система регистрации (быстрый АЦП Pico ADC200/100 и ЭВМ типа Pentium100МГц). Для экранирования внешних магнитных полей область ионизации и пространство дрейфа окружены двойным пермалловым экраном.

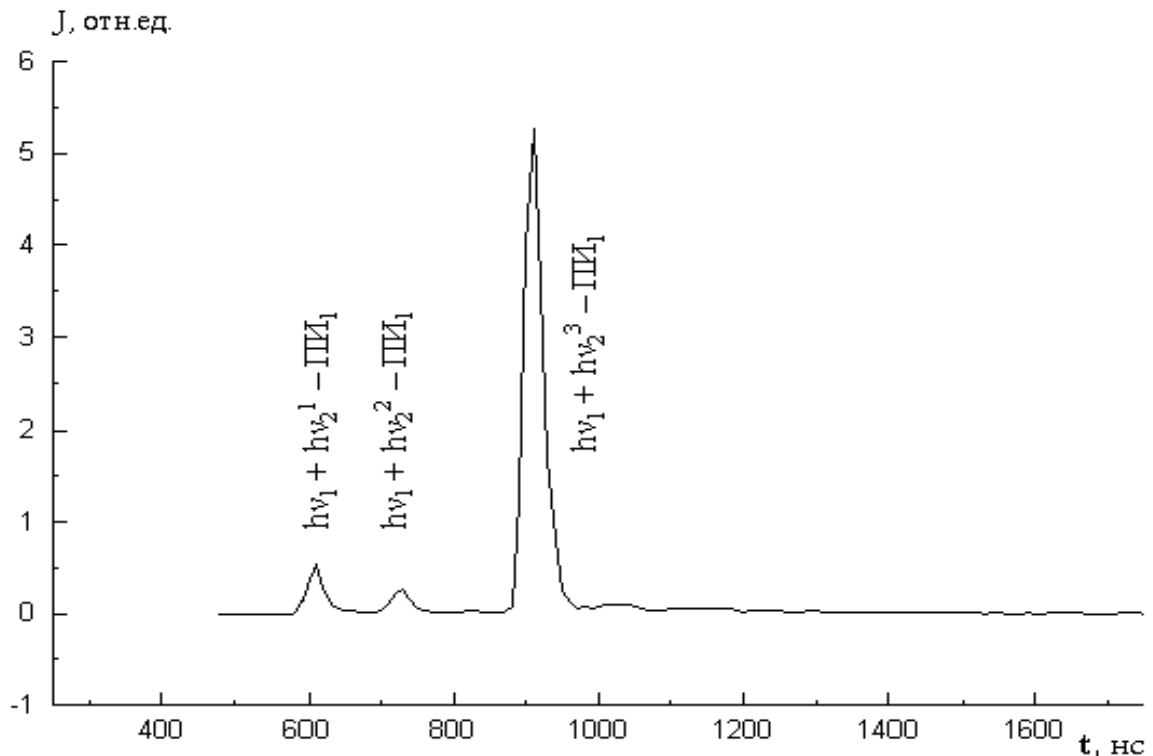
Разрешающая способность энергоанализатора определяется по формуле:

$$\Delta\varepsilon/\varepsilon = 2 \cdot \Delta t/t \quad (2.1.3)$$

Разброс по времени  $\Delta t$  определяется длительностью лазерного импульса, конечными размерами области ионизации, градиентом электрического поля в

этой области, различием в направлении движения электронов, временными характеристиками детектора и системы регистрации. Предельное временное разрешение детектора и системы регистрации оценено по темновым одноэлектронным сигналам и составляет 22 нс.

Для измерения разрешающей способности энергоанализатора была использована ступенчатая ионизация паров рубидия. На рис. 2.3 представлен ФЭС рубидия при заселении состояния  $6P_{3/2}$  (420.19 нм). Спектр приведен во времена пролета. Три пика, присутствующие в спектре, соответствуют ионизации возбужденного состояния тремя различными квантами — 420.19 нм (суммарная гармоника перестраиваемого излучения 694.4 нм и излучения твердотельного лазера 1064 нм), 532 нм (излучение накачки лазера на красителях) и 694.4 нм (перестраиваемое излучение).



**Рис. 2.4.** ФЭС ступенчатой ионизации Rb при двухквантовой ионизации через уровень  $6P_{3/2}$ .  $\lambda_1 = 420.19$  нм,  $\lambda_2 = 420.19; 532; 694.43$  нм

Определив из спектра на рис. 2.4 ширину пиков на полувысоте и подставив эти величины в формулу (2.1.3), получим  $\Delta\varepsilon = 0.19$  эВ для  $\varepsilon = 1.7$  эВ,  $\Delta\varepsilon = 0.10$  эВ для  $\varepsilon = 1.1$  эВ,  $\Delta\varepsilon = 0.04$  эВ для  $\varepsilon = 0.55$  эВ.

Функция пропускания времяпролетного анализатора зависит от конфигурации электростатического поля в ионизационной камере. В разделе 2.2 подробно рассмотрен вопрос подбора оптимальной формы поля и приведены функции пропускания для двух конфигураций.

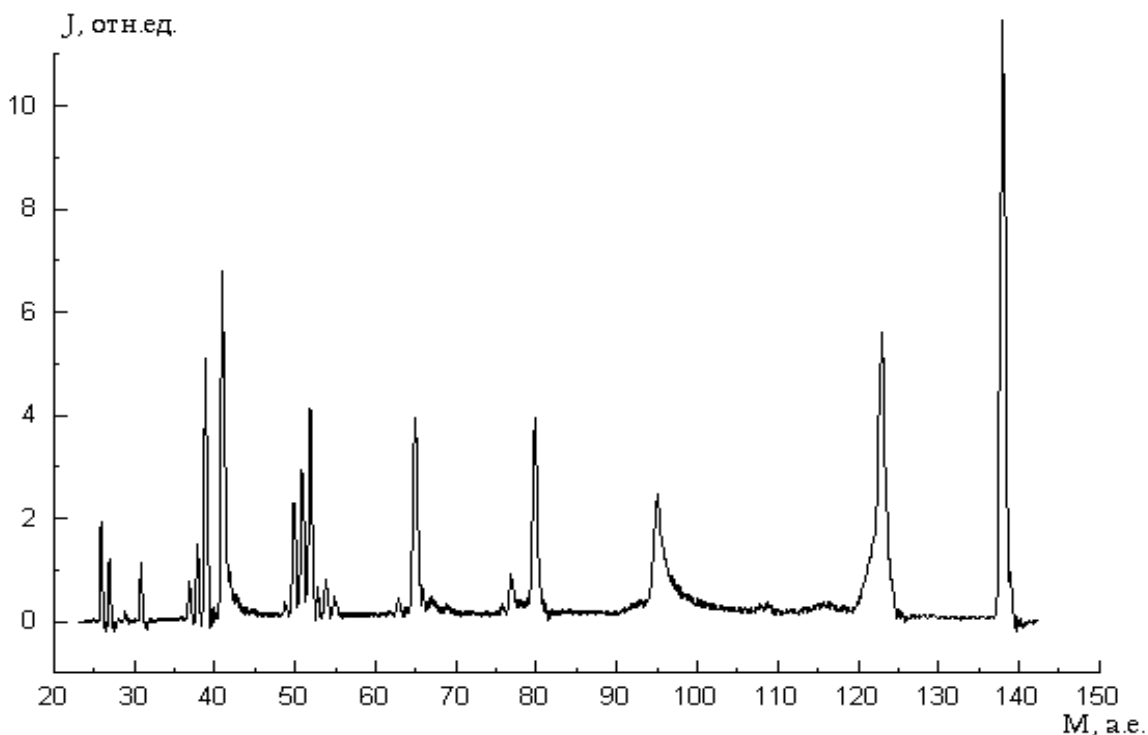
### 2.1.2. Времяпролетный масс-спектрометр

Переход от режима энергоанализа электронов к режиму масс-анализа производится путем изменения напряжений на электродах электронной оптики.

Пересчет времен пролета ионов в массовые числа выполняется по обычному соотношению  $M \text{ (a.e.m.)} = M_{\text{реп}} (t/t_{\text{реп}})^2$  с использованием реперных ионов известной массы. Воспроизводимость шкалы масс при фиксированных параметрах анализатора не хуже  $\pm 0.2$  а.е.м. На рис. 2.5 приведен масс-спектр ступенчатой ионизации 1,2-диметоксибензола, иллюстрирующий качество получаемых масс-спектров. Полученное разрешение  $M/\Delta M$  ( $\Delta M$  — ширина пиков на полувысоте) — около 200 и близко к теоретически ожидаемому для значений параметров анализатора, лазерного излучения и разрешающего времени системы регистрации.

Разрешение времяпролетного масс-анализатора определяется разницей во временах пролета ионов одной массы, которая, в свою очередь, связана со следующими факторами (в скобках даны верхние оценки разброса времен пролета для конкретной установки при  $E_{\text{уск}} = 750 \text{ В}$ ,  $d_{\text{лаз.пучка}} = 0.1 \text{ мм}$ ,  $\partial E / \partial x = 20 \text{ В/мм}$ ):

- Длительность лазерного импульса ( $\Delta t = 12 \text{ нс}$ ).
- Непараллельность траекторий ионов ( $\Delta t = 0.0025 \cdot t$ ).
- Размеры области ионизации и градиенты электрического поля в этой области ( $\Delta t = t (\sqrt{(E_{\text{уск}} + d_{\text{лаз.пучка}} \partial E / \partial x) / E_{\text{уск}}} - 1) = 0.0013 \cdot t$ ).



**Рис. 2.5.** Масс-спектр лазерной ионизации 1,2-диметоксибензола при  $\lambda = 278.5$  нм и  $\Phi = 1.6 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>

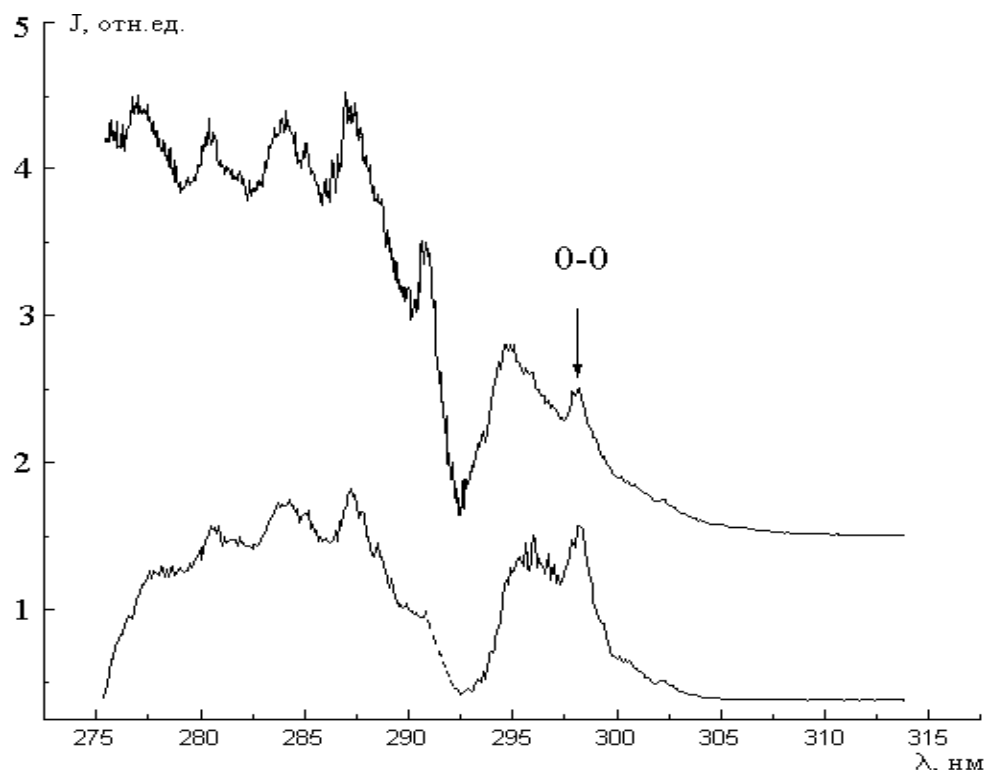
Ионы, образовавшиеся в области ионизации, ускоряются электрическим полем в сторону детектора и некоторое время двигаются в пространстве с градиентом электрического поля. Если в течение этого времени ион распадается на ион другой массы и нейтральный осколок, получившийся ион оставшийся путь в пространстве с градиентом электрического поля будет двигаться с другим ускорением. В масс-спектре это приведет к размытию пиков как родительского, так и дочернего ионов. Так, в приведенном на рис. 2.3 спектре пик ионов  $95^+$  уширен в область больших масс, а пик ионов  $123^+$  уширен в область меньших масс, что объясняется метастабильным распадом  $123^+ \rightarrow 95^+$ . Наблюдение метастабильного распада позволяет однозначно фиксировать цепочку инициированных поглощением лазерного излучения процессов  $M^+ \rightarrow 123^+ \rightarrow 95^+$  и оценить константу скорости метастабильного распада.

### 2.1.3. ZEKE-PFI спектрометр и спектрометр полного тока

Более короткое (7 см) пространство дрейфа (справа от области ионизации на рис. 2.1) используется при измерении спектральных зависимостей полного тока ионизации, тока пороговых (с близкой к нулю кинетической энергией) электронов и тока электронов, генерируемых при ионизации импульсным электрическим полем высоких ридберговских состояний молекул (ZEKE PFI спектроскопия). В первом случае в области ионизации создается поле с градиентом 10 В/см, со 100% эффективностью вытягивающее либо положительные ионы, либо электроны на детектор ВЭУ-7 (8 на рис. 2.1). Сигнал с детектора оцифровывается АЦП14 в стандарте КАМАК. Развертка по оптическому спектру осуществляется по программе управляющей экспериментом ЭВМ. Минимальный шаг сканирования по спектру — 0.01 нм. Для каждого значения длины волны кроме сигнала детектора электронов запоминается и сигнал детектора лазерного излучения. Последний используется для введения в спектральные зависимости поправок на изменение интенсивности излучения.

Для выделения вклада пороговых электронов используется различие во временах пролета медленных и быстрых электронов. При работе в режиме спектроскопии пороговых электронов электроды находятся под одинаковыми потенциалами и образующиеся за время лазерного импульса фотоэлектроны разлетаются в бесполом пространстве. Значительная часть быстрых электронов за время в диапазоне 0.1–1.0 мкс (в зависимости от их скорости) оседает на электроды. Прямой пролет быстрых электронов к детектору в этот промежуток времени исключается отклоняющей разностью потенциалов на обкладках конденсатора (рис. 2.1), установленного в пространстве дрейфа. Через варьлируемую в диапазоне 0.1–1.0 мкс задержку относительно лазерного импульса на электроды 4 подается импульс вытягивающего поля и разрешается прямой пролет заряженных частиц к детектору. Для выделения пороговых электронов можно использовать и их захват объемным зарядом (см. ниже). В этом случае через 160–170 нс после лазерного импульса электроны,

удерживаемые объемным зарядом, вытягиваются электрическим полем и регистрируются.



**Рис. 2.6.** Спектр полного тока и спектр пороговых электронов ступенчатой ионизации паров гидрохинона

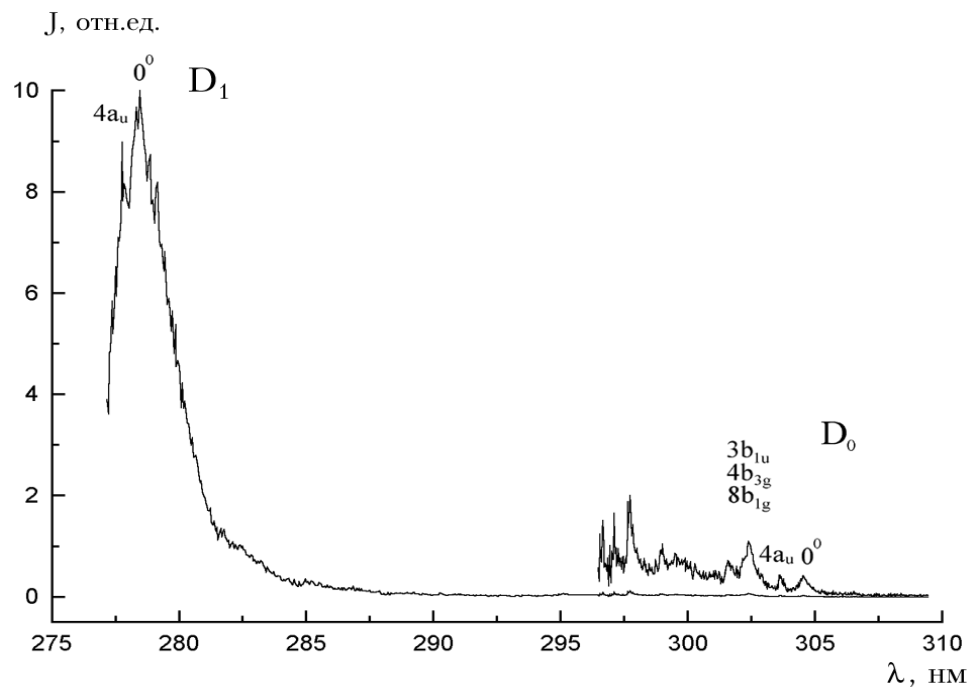
На рис. 2.6 приведены примеры спектральных зависимостей полного тока и тока пороговых электронов для одноцветной ступенчатой ионизации паров гидрохинона. Спектры нормированы на световой поток [9]. Подробное рассмотрение структуры спектров приведено в разделе 3.2. Скажем лишь, что из сопоставления спектров с литературными данными следует вывод, что в исследованном спектральном интервале ионизация связана с поглощением первого фотона в  $S_1 \leftarrow S_0$  переходе.

В ZEKE PFI режиме в области ионизации создается электрическое поле с небольшим градиентом (0.1 В/см), которое удаляет электроны фотоионизации. Через время порядка сотен наносекунд после лазерного импульса подается импульс поля с градиентом 0.1–5.0 В/см, и регистрируются электроны, высвобождаемые этим импульсом из молекул, находящихся в ридберговских

состояниях. Временная диаграмма работы ZEKE PFI спектрометра приведена на рис. 2.7.



**Рис. 2.7.** Временная диаграмма работы ZEKE PFI спектрометра



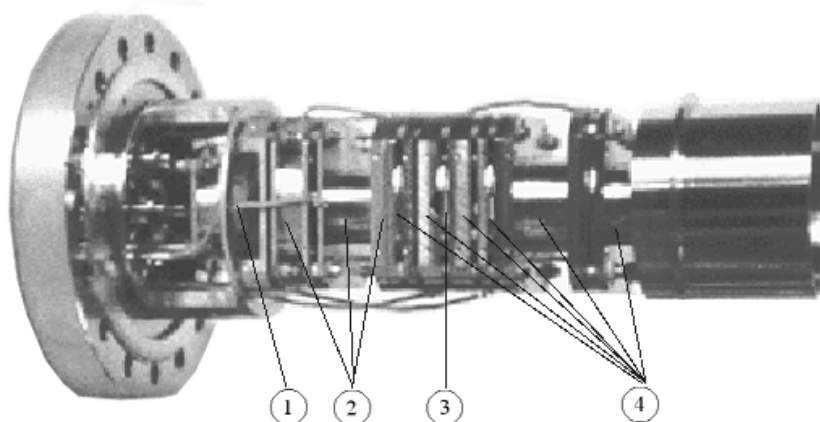
**Рис. 2.8.** ZEKE PFI спектр паров нафталина



На рисунке 2.8 приведен ZEKE PFI спектр паров нафталина [6]. Он состоит из двух групп электронов — в областях 305–296 и 281–278 нм. Структура длинноволновой группы обусловлена образованием молекулярных ионов нафталина в различных колебательных состояниях основного электронного состояния в результате поглощения двух квантов лазерного излучения. Наиболее длинноволновый пик при 304.5 нм соответствует пороговой энергии  $65674 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , совпадающей в пределах погрешности с известной с высокой точностью первой адиабатической энергией ионизации нафталина ( $65687 \pm 7 \text{ см}^{-1}$  [46]). Ширина наиболее узких пиков в этой спектральной области близка к немонахроматичности лазерного излучения (около  $20 \text{ см}^{-1}$  для нашего лазера). Более интенсивная коротковолновая группа обнаружена нами впервые [6,32] и связывается с процессами двухступенчатой ионизации с образованием катионов нафталина в первом возбужденном электронном состоянии. Промежуточным в двухступенчатом процессе в этом случае является не первое возбужденное состояние молекулы  $S_1$ , что имеет место в длинноволновой области, а возбужденное состояние  $S_2$ . Большая сила осциллятора  $S_2 \leftarrow S_0$  перехода объясняет намного большую интенсивность коротковолновой группы электронов в ZEKE PFI спектре.

## 2.2. Подбор оптимальной конфигурации электрического поля

Переключение режимов работы фотоионизационного спектрометра осуществляется путем подачи соответствующих, специальным образом рассчитанных напряжений на электроды электронной оптики (4 на рис. 2.1. и 4 на рис. 2.9). При этом решаются задачи обеспечения оптимального разрешения и увеличения доли собираемых заряженных частиц. Так, в фотоэлектронном спектрометре в области ионизации создается поле с малым градиентом для предотвращения ионизации сверхвозбужденных молекул электрическим полем, а форма потенциальной поверхности подбирается такой, чтобы удовлетворить указанным выше условиям и обеспечить монотонность функции пропускания анализатора.



**Рис. 2.9.** Модуль электронной оптики. 1 — ВЭУ-7, 2 — электроды ZEKE спектрометра, 3 — область ионизации, 4 — электроды ВПА.

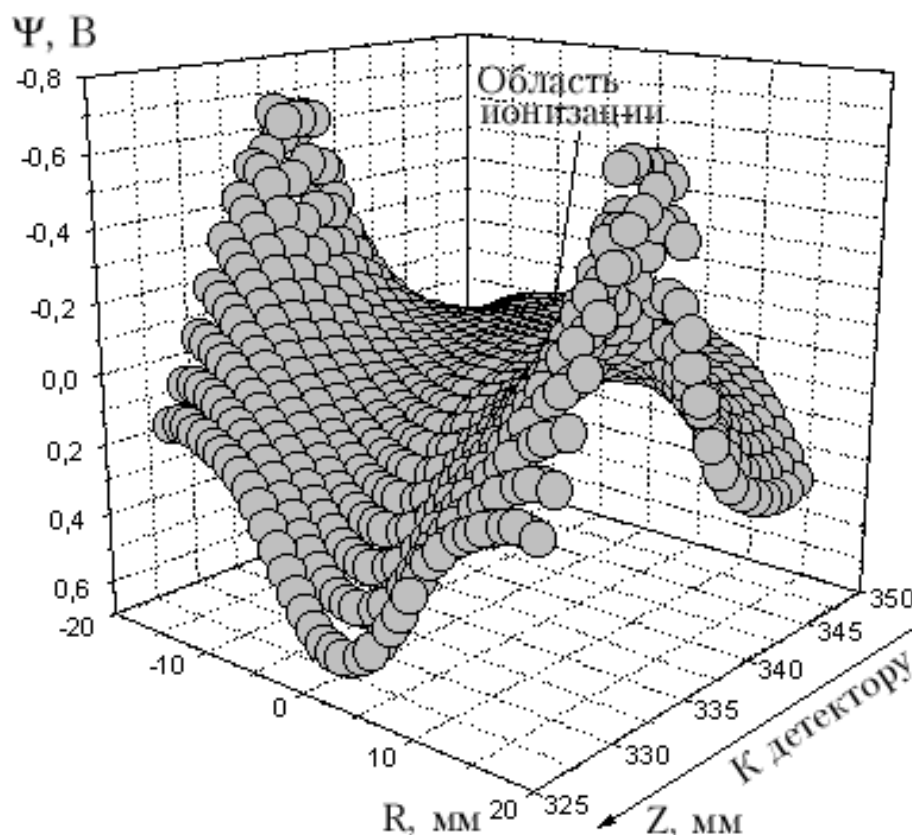
В режиме масс-спектрометра создается плоское поле, ускоряющее положительные ионы в сторону детектора. Здесь варьирование потенциалов проводится с целью обеспечения максимального разрешения, зависящего как от градиента в области ионизации, так и от общего ускоряющего напряжения (см. выше).

Расчеты электростатических полей и траекторий заряженных частиц проводились в программе Eltrase, созданной в НИИФ СПбГУ (авторы программы — Г.В.Лебедев и Н.А.Тимченко). Программа использует осесимметричное приближение, результаты расчетов были неоднократно апробированы на разных системах (электронные пушки, энергоанализаторы, масс-спектрометры).

На рис. 2.10.а и 2.10.б показаны формы потенциальных поверхностей, создававшихся в области ионизации на разных этапах.

В первом случае решается проблема отстройки от паразитных электронов, образующихся при ионизации вещества, осевшего на входных и выходных окошках ионизационной камеры, и электронов, вылетевших в направлении, противоположном детектору. Потенциальный рельеф в этом случае представляет собой сложную седловидную поверхность (рис. 2.10.а). В четырех направлениях: в сторону пространства дрейфа, в противоположную сторону от

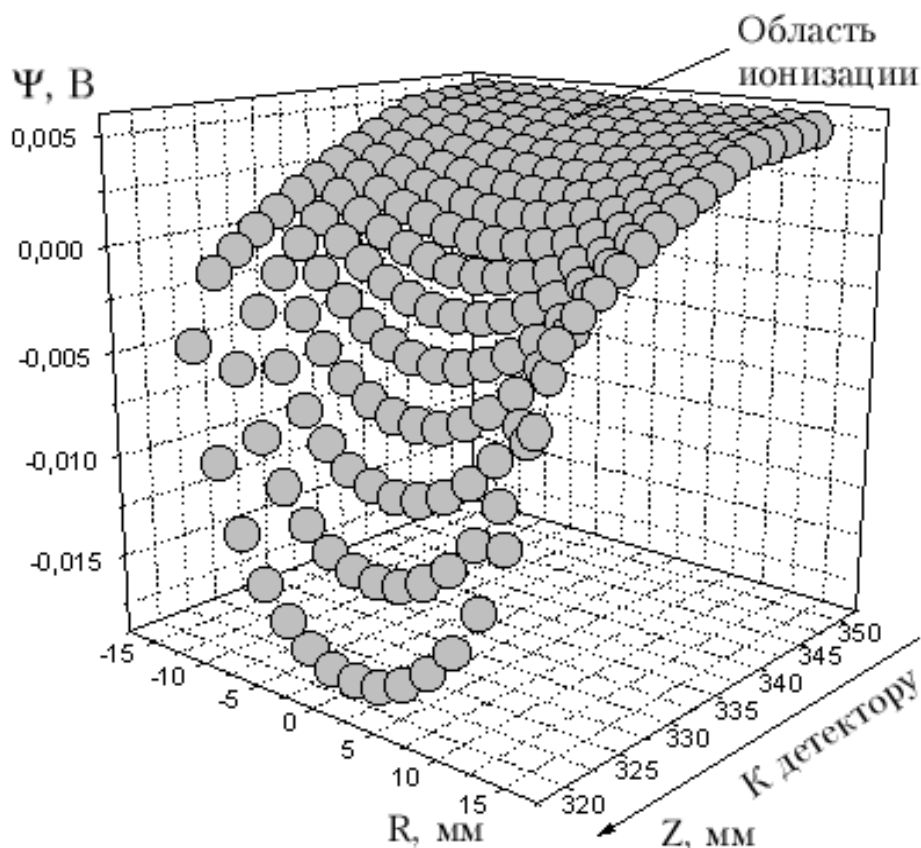
пространства дрейфа, в стороны от области ионизации вдоль пучка света имеются скаты. В стороны по направлениям к ближайшим электродам — подъемы. При такой форме потенциальной поверхности все электроны, образовавшиеся в стороне от электронно-оптической оси  $Z$ , не будут попадать в пространство дрейфа. Определенные недостатки такой конфигурации заключаются в больших градиентах поля в местах, близких к области ионизации. Как следствие, требуется совмещение перетяжки лазерного излучения с центром седловидной поверхности.



**Рис. 2.10.а.** Седловидная потенциальная поверхность в области ионизации (вариант I)

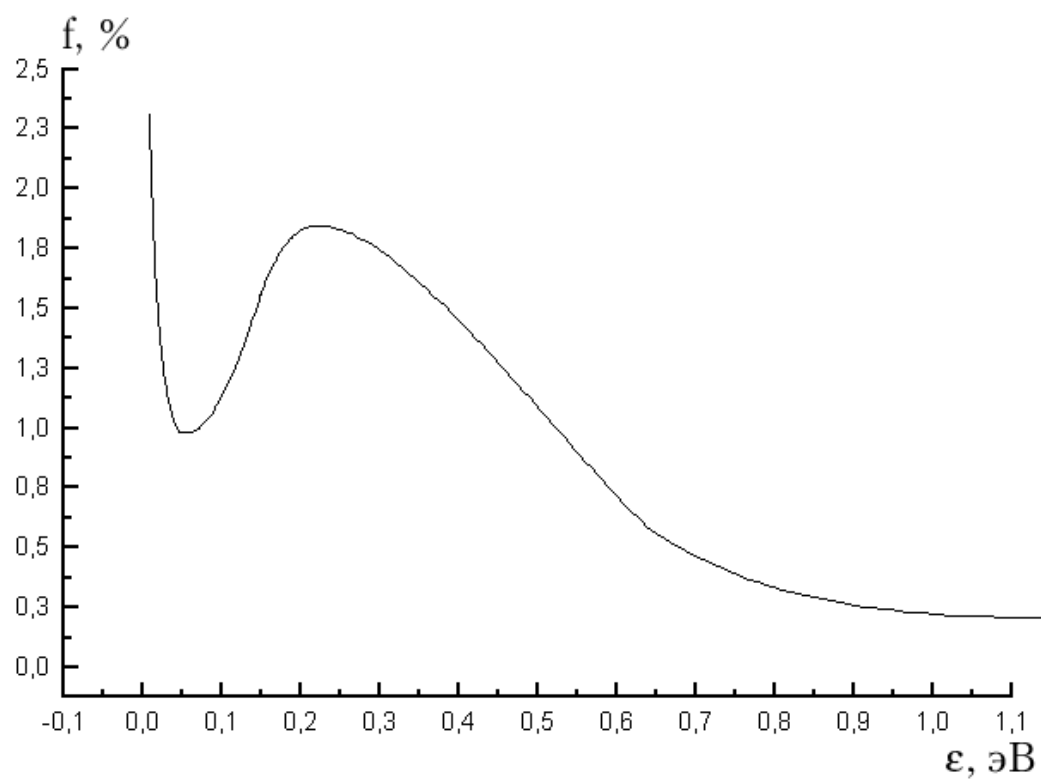
В такой конфигурации не удастся подобрать поля, при котором функция пропускания электронно-оптической системы была бы монотонной (см. рис. 2.11.а). После проведения дополнительных расчетов была смоделирована и изготовлена другая электронно-оптическая схема. Был предложен и другой вариант формы поля в области ионизации — малый градиент (10 мВ/см) и равномерный скат в сторону детектора (рис. 2.10.б). В этом случае электроны,

полетевшие в сторону, противоположную детектору, не возвращаются, если их энергия превышает 10 мэВ. Электроны меньших энергий несущественно повлияют на форму спектра в области нуля. Преимуществом такой конфигурации является монотонный характер изменения функции пропускания электронно-оптической системы (см. рис. 2.11.б). Недостатком — меньшая (в 5–10 раз) эффективность сбора электронов.

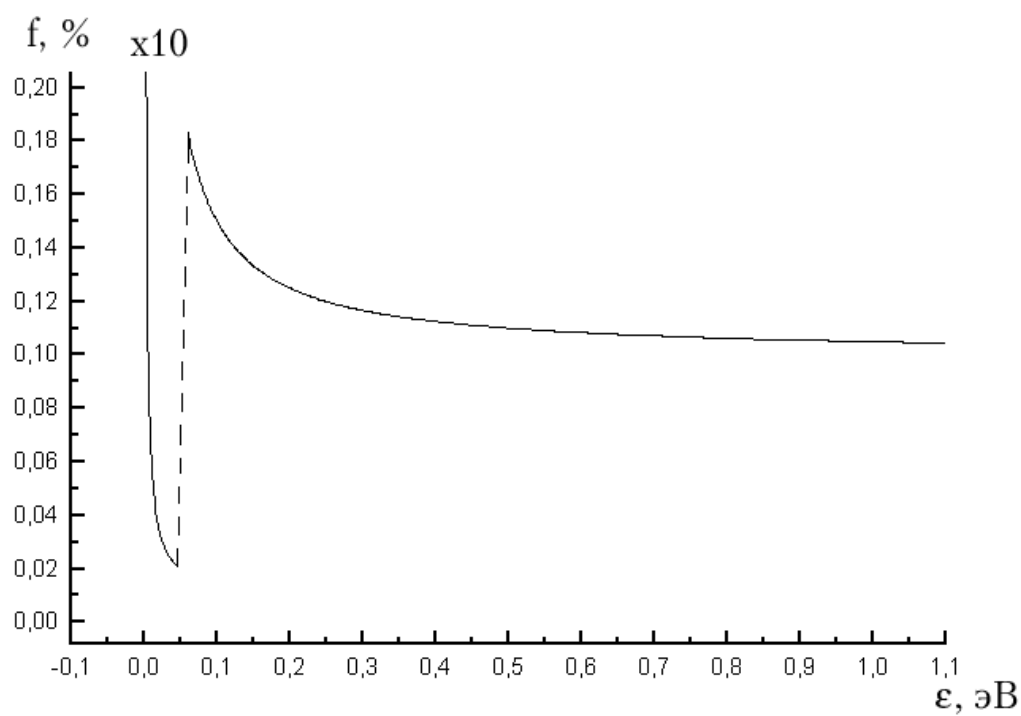


**Рис. 2.10.б.** Потенциальная поверхность с малыми градиентами (вариант II)

Траектории движения электронов, вылетевших в сторону детектора, показаны на рис. 2.12.а,б. Сетка разбиений по углам на рис. 2.12.б в 2 раза чаще, чем на рис. 2.12а. Из рис. 2.11.а,б и рис. 2.12.а,б видно, что сбор электронов выше для первой ЭОС, однако функция пропускания этой системы имеет провал в области 100 мэВ.



**Рис. 2.11.а.** Функция пропускания ЭОС (вариант I)



**Рис. 2.11.б.** Функция пропускания ЭОС (вариант II)

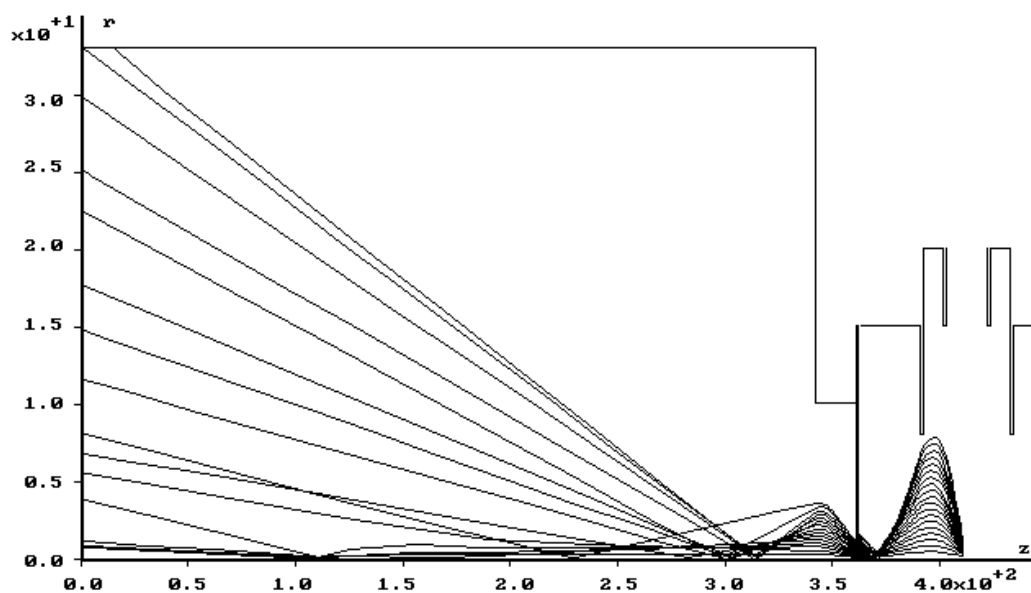


Рис. 2.12.а. Траектории движения электронов с энергией 0.2 эВ в ЭОС-I

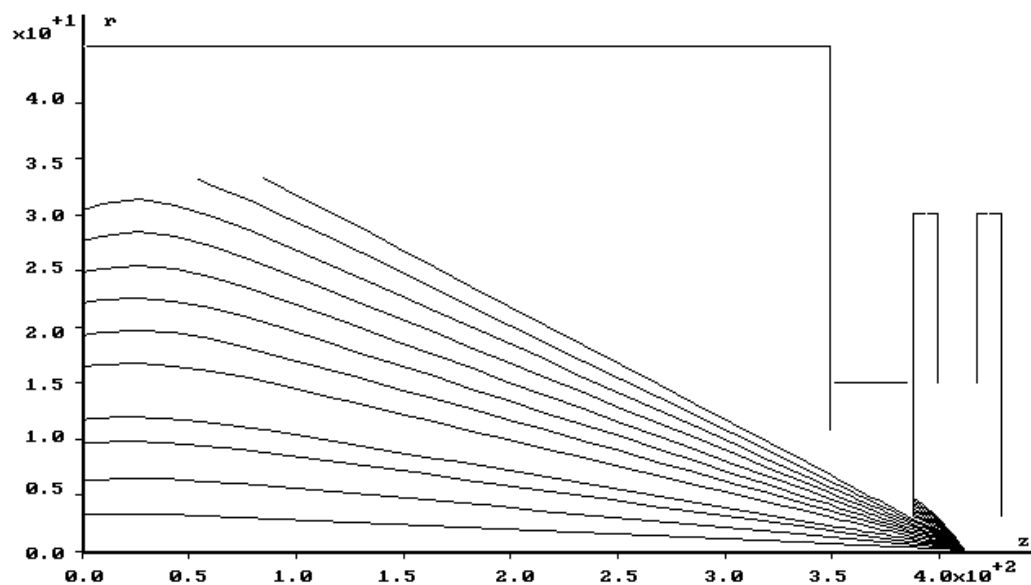


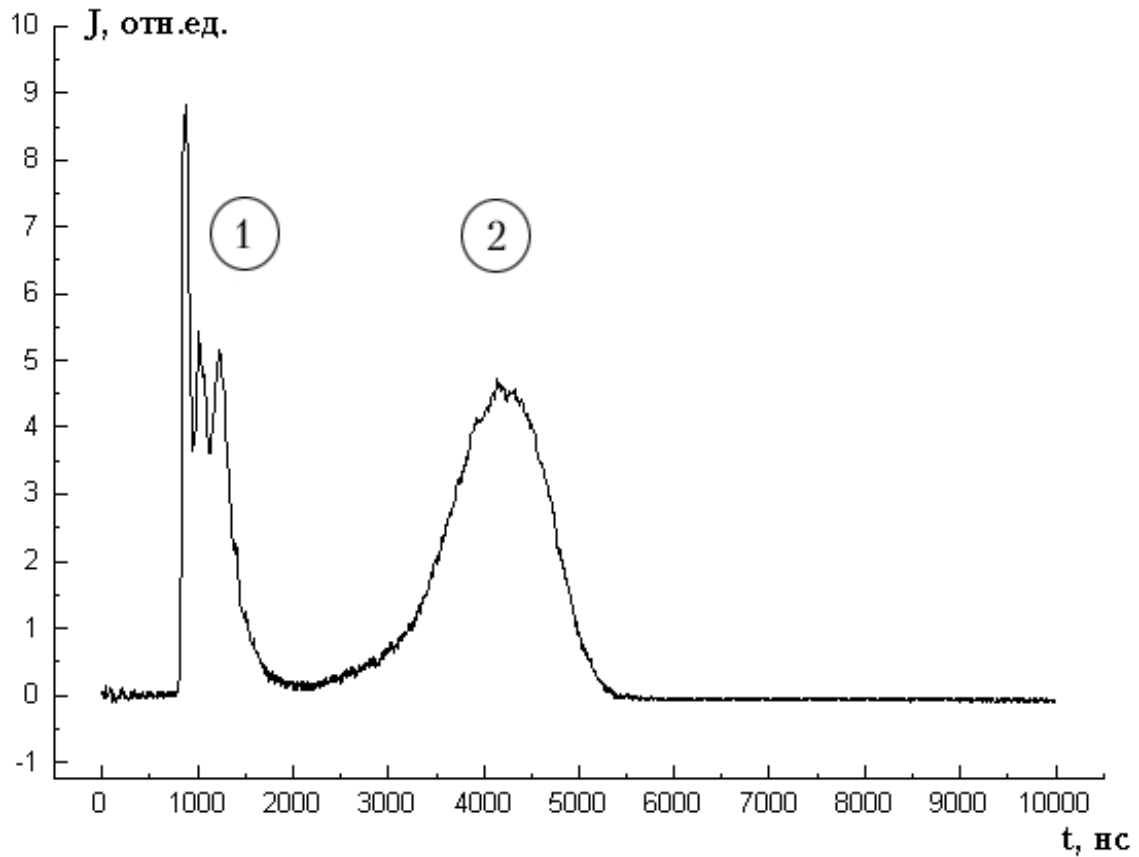
Рис. 2.12.б. Траектории движения электронов с энергией 0.2 эВ в ЭОС-II

### 2.3. Градуировка шкалы энергий

Рассчитав при помощи упомянутой выше программы значения потенциалов в энергоанализаторе, можно по формуле (2.1.2) вычислить и значения времен, соответствующих приходу на детектор электронов разной энергии, т.е. получить таблицу перевода времяпролетного спектра в энергетическую шкалу. Однако эта задача усложняется неопределенностью, связанной с наличием контактных разностей потенциалов (к.р.п.) между электродами прибора. К.р.п.

возникает как из-за использования разных металлов (например, нержавеющая сталь и пермаллоевый экран), так и из-за неравномерной конденсации паров рабочего вещества на электродах. Неопределенность в к.р.п. не позволяет достоверно определить энергетическую шкалу даже в случае известных реперных линий в фотоэлектронном спектре. Контактную разность потенциалов можно выровнять, напылив на все электроды слой подходящего проводящего материала (например, золота), но этот способ достаточно сложен и дорогостоящ. Нами был разработан способ градуировки энергетической шкалы и определения контактных разностей потенциалов с использованием источника электронов с нулевой кинетической энергией ( $< 1$  мэВ). В качестве такого источника мы использовали электроны, захваченные объемным зарядом.

Поясним последний эффект. Положительный объемный заряд формируется в области ионизации вследствие различий в скоростях разлета образующихся ионов и электронов. Скорость рассасывания ионов определяется их тепловыми скоростями ( $\sim 1 \cdot 10^2$  м/с), а скорость ухода электронов из области ионизации — их кинетической энергией ( $\sim 1 \cdot 10^5$  м/с). Область ионизации оценивается размером  $\sim 0.1$  мм, следовательно, ионы покидают ее за  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  с, а быстрые электроны, скажем, с энергией 1 эВ — за  $\sim 10^{-9}$  с. Таким образом, в области ионизации на протяжении времени порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  с будет находиться избыток положительных ионов, в поле которых будут удерживаться электроны с малыми кинетическими энергиями. По мере разлета ионов электроны будут высвобождаться, приводя к появлению во время-пролетном спектре полосы, аналогичной полосе 2, представленной на рис. 2.13. Было показано, что эти электроны чувствительны к ускоряющему напряжению — группу (2) (см. рис. 2.13) можно запереть изменением напряжения на выходе пространства дрейфа на  $\sim 1$  мэВ (группа (1) при этом не изменяется), что свидетельствует о том, что эти электроны имеют малую кинетическую энергию. Отметим, что для изучаемых соединений объемный заряд (группа 2) обнаруживался при относительно высоких плотностях мощности лазерного излучения и давлениях (см., например, условия для ФЭС на рис. 2.13).

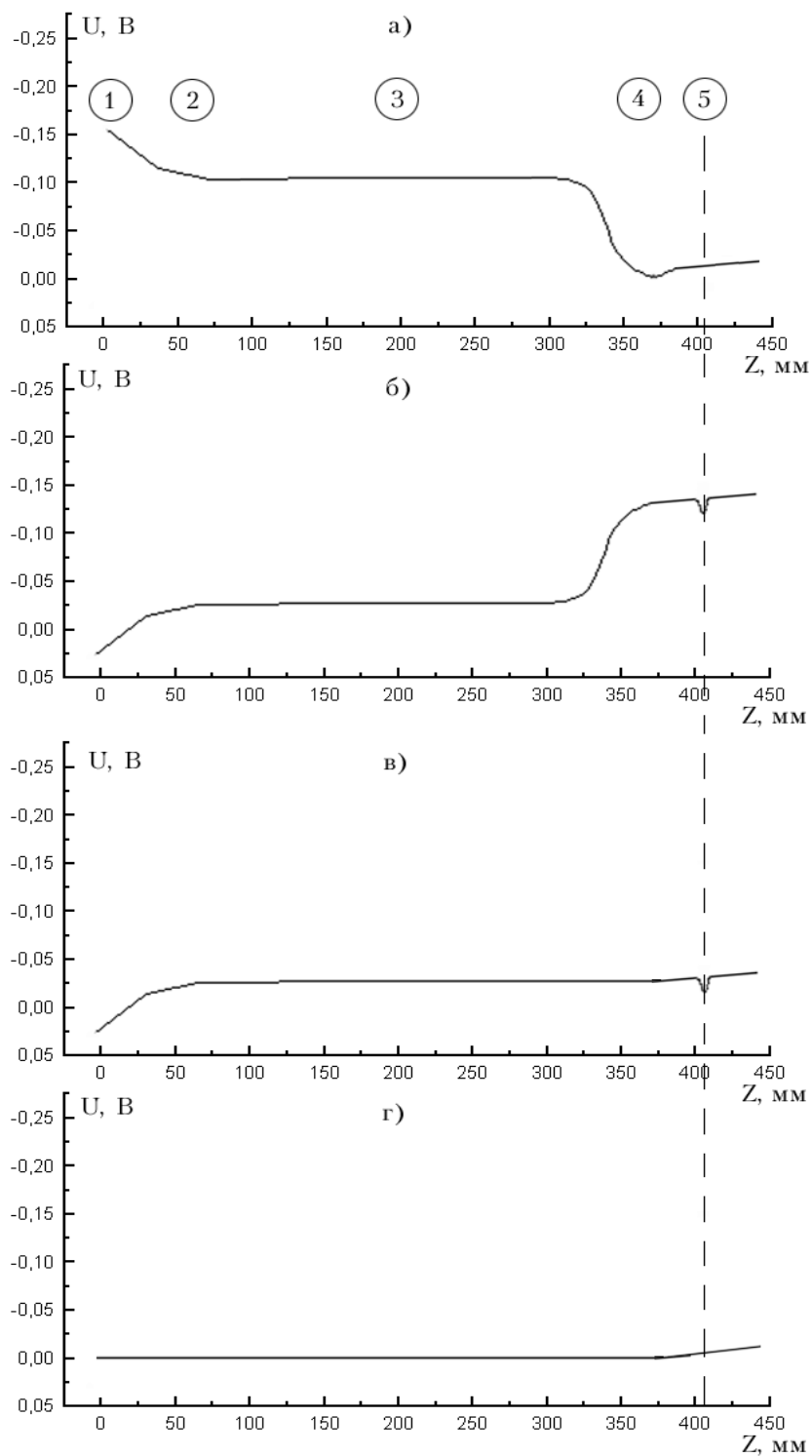


**Рис. 2.13.** Наблюдение влияния объемного заряда на примере ВП ФЭС гидрохинона при  $\lambda = 298$  нм,  $\Phi = 4 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>,  $P = 2 \cdot 10^{-4}$  Па.  
1 — быстрые фотоэлектроны, 2 — медленные электроны, захваченные "ямой"

На рисунке 2.14 проиллюстрирован способ определения к.р.п.. В нашей установке электроды спектрометра изготовлены из нержавеющей стали марки НХТЮ 18Н9Т, а магнитный экран дрейфового пространства — из сплава Н79. Таким образом, к.р.п. возникает на краях дрейфовой трубы (участки 1–2 и 3–4 на рис. 2.14). Для определения к.р.п. (см. пример на рис. 2.14а) на участках 1–2 и 3–4 устанавливали разности потенциалов, заведомо превышавшие возможные значения к.р.п. ( $>0.3$  В), а на участке 4–5 создавали поле, аналогичное представленному на рис. 2.10.б и ускоряющее электроны на  $\sim 0.05$  В. Результирующий потенциал изображен на рис. 2.14.б. Варьируя потенциал электрода 4 относительно потенциала дрейфовой трубы 3, добивались исчезновения сигнала захваченных объемным зарядом электронов. Взятый с обратным



знаком потенциал 3–4, при котором исчезал сигнал, определяет контактную разность потенциалов между электродами ионизационной камеры и дрейфовым



**Рис. 2.14.** Определение к.р.п. при помощи объемного заряда.

- а) Потенциал вдоль оси  $Z$  спектрометра до компенсации к.р.п.  
 б) Ускоряющий потенциал в) Компенсация к.р.п. на участке 4–5.

г) Компенсация к.р.п. на участке 1–2. Обозначения: 1 — детектор, 2 — сетка на выходе дрейфовой трубы, 3 — пространство дрейфа, 4 — выходной электрод ионизационной камеры, 5 — область ионизации

пространством. Скомпенсировав к.р.п. на этом участке, проводили аналогичную процедуру для участка 1–2. Проверка оцифровки шкалы была проведена в экспериментах с ионизацией атомов рубидия (рис. 2.4). В этом случае для определения к.р.п. пользовались электронами с энергией 0.55 эВ, запирая их в области ионизации и создавая, таким образом, источник "пороговых" электронов. После компенсации к.р.п. был записан ФЭС ступенчатой ионизации паров Rb, энергии пиков в котором совпадали с расчетными в пределах погрешности  $\pm 0.02$  эВ. Отметим, что однажды измеренные к.р.п. для одной и той же установки могут меняться в зависимости от условий эксперимента, а именно, состава и давления паров в приборе.

## 2.4. Система сбора данных и управления экспериментом

Управление всеми режимами работы спектрометра автоматизировано. В состав системы сбора данных и управления экспериментом входят следующие блоки и устройства:

- Блоки-формирователи Г5-48 и Г5-54.
- Крейт КАМАК с модулями аналого-цифровых преобразователей АЦП14 и модулями входных и выходных регистров. Крейт взаимодействует с компьютером при помощи контроллера ККМ1.
- Модули СЧС (управление акустооптическим фильтром) и БУШД (изменение угла синхронизма кристаллов-преобразователей частоты), входящие в состав лазера ЛЖИ-506 и управляемые по параллельным портам.
- Быстрый (10 нс) АЦП Pico-200-100 с буферной памятью на 32000 отсчетов, подключенный к LPT-порту компьютера.
- IBM-совместимый компьютер типа Pentium100.

Созданное ПО позволяет регистрировать спектральные зависимости тока заряженных частиц с нормировкой на интенсивность ионизирующего

излучения и накапливать время-пролетные спектры как в пропорциональном режиме, так и в режиме счета. Во всех режимах работы спектрометра цикл измерения привязан к лазерному импульсу. Параметры АЦП Pico-200-100 позволяют осуществлять регистрацию как ФЭС, так и масс-спектров большой длительности за один импульс лазерного излучения. Синхронизация работы генераторов и АЦП осуществляется по сигналу с фотодиода запуска, на который при помощи светоделительной пластины отводится часть ионизирующего излучения. Временная нестабильность запуска не хуже 100 пкс. Минимальная задержка выходных импульсов генераторов, критичная для зондирования ридберговских состояний, определяется собственным временем задержки генератора и длиной кабелей, и составляет 65 нс.

## 2.5. Методика проведения экспериментов

Перед началом изучения нового соединения проводилась тщательная тренировка спектрометра при температуре  $\sim 370$  К в течение 40–60 ч. Состав паров в спектрометре во время тренировки контролировался при помощи масс-спектрометра. После окончания тренировки подбирался режим напуска (температуры образца и спектрометра). На этой стадии осуществлялся и контроль чистоты используемых соединений.

Диапазон рабочих давлений оценивается в  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па. Контрольными экспериментами показано, что при изменении давления в выбранном диапазоне распределение интенсивностей пиков в масс-спектре не меняется с точностью 5%. Таким образом, условия эксперимента исключают влияние столкновительных процессов на результаты исследования МФИ. При низких световых потоках ( $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) всегда удавалось получать масс-спектры, содержащие только молекулярный ион. Это позволяет исключить и вклад процессов ионизации электронами, выбитыми из электродов спектрометра в результате фотоэффекта под действием рассеянного излучения.

Поскольку форма ФЭС в области малых энергий чувствительна к объемному заряду, рабочее давление и интенсивность выбирались такими, чтобы влияние объемного заряда было пренебрежимым.

После подбора рабочего давления записывались спектры полного тока для определения доступной для исследования спектральной области. Для выявления резонансных двухступенчатых процессов записывались спектральные зависимости тока пороговых электронов. Затем регистрировались масс-спектры при длинах волн, соответствующих характерным точкам спектра полного тока или ZEKE-спектра. Если в спектральную область исследований попадало несколько электронных переходов, рабочие значения длин волн обязательно включали переходы в разные состояния. Спектры регистрировались при нескольких (не менее 5) интенсивностях излучения. В зависимости от последнего накопление велось по 1000–10000 лазерных вспышек. Полученная совокупность масс-спектров использовалась для построения зависимостей ионов разной массы от светового потока при определении каналов фрагментации. В некоторых случаях, для выявления порога образования какого-либо фрагментного иона, записывалась спектральная зависимость масс-спектра с шагом 0.5 нм.

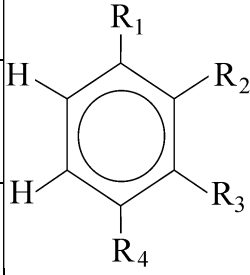
Перед регистрацией ФЭС проводилось определение контактной разности потенциалов по методике, описанной в разделе 2.3. После этого на электродах спектрометра устанавливали расчетные напряжения с учетом к.р.п. и записывали ФЭСы при тех же  $\lambda$  и  $\Phi$ , что и масс-спектры.

### ГЛАВА 3. СТУПЕНЧАТАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В таблице 3.1 перечислены соединения, исследованные в настоящей работе, и указаны их структурные формулы. Выбор объектов исследования явился результатом компромисса между сформулированной во Введении научной задачей и возможностями созданного лазерного фотоионизационного спектрометра. Для соединений 1–3 с заместителями, содержащими эфирный кислород, характерно наличие в нашей спектральной области только переходов  $\pi\pi^*$  типа. В соединениях 4 и 5 с карбонильным кислородом в область исследований попадают возбужденные состояния  $\pi\pi^*$  и  $n\pi^*$  типа. Для всех соединений выполняется энергетическое соотношение  $2E(S_1) < I_1$ , определяющее возможность осуществления двухступенчатой ионизации, по крайней мере, для одного электронного перехода (1.1.1).

Таблица 3.1

#### Исследуемые соединения

№	Название	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
1	1,4-диоксибензол (гидрохинон)	ОН	Н	Н	ОН	
2	1,2-диоксибензол (катехол)	ОН	ОН	Н	Н	
3	1,2-диметоксибензол (вератрол)	ОСН <sub>3</sub>	ОСН <sub>3</sub>	Н	Н	
4	2,4-диоксибензальдегид (ДОБ)	НСО	ОН	Н	ОН	
5	3,4-диметоксипропио- фенон (ДМП)	СОСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	Н	ОСН <sub>3</sub>	ОСН <sub>3</sub>	

В соединениях 4 и 5 в таких процессах возможно образование  $M^+$  не только в основном электронном состоянии, но и в возбужденных электронных

состояниях с различной орбитальной природой. Упругость паров выбранных соединений в доступном в нашем эксперименте температурном диапазоне достаточна для получения спектров хорошего качества за разумные времена накопления.

Детальное изучение ступенчатой ионизации паров перечисленных в табл. 3.1 соединений проведено впервые. Двухступенчатая ионизация некоторых из исследованных нами молекул (1–3) ранее использовалась для разрешения структуры спектра поглощения в области  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода, связанной с существованием изомеров и возбуждением крутильных колебаний  $\text{CH}_3\text{O}$  группы [40,41,52,60,61,76,87,90]. В этих работах получены только спектральные зависимости тока молекулярных ионов при двухступенчатой ионизации сверхзвуковых пучков в узкой спектральной области вблизи 0-0 перехода в первой полосе поглощения. Задача изучения механизма лазерной ионизации в этих работах даже не ставилась.

В то же время в ряде лабораторий была изучена ступенчатая ионизация паров некоторых более простых производных бензола с кислородсодержащими заместителями (фенола, бензальдегида, ацетофенона). Целесообразно сделать краткий обзор этих работ до изложения оригинального материала.

### **3.1. Ступенчатая ионизация паров фенола, бензальдегида, ацетофенона, анизол (по литературным данным)**

Опубликовано более десятка работ по использованию различных методов РУМФИ сверхзвуковых молекулярных пучков **фенола**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  для спектроскопических исследований как самой молекулы, так и ее комплексов (см., например, [35,50,56,57,58,62,68,71,73]). В этих работах были измерены и идентифицированы частоты некоторых колебательных мод в  $S_0$ ,  $S_1$  состояниях нейтралей и некоторых электронных состояниях  $M^+$ , с высокой точностью определена частота 0-0 полосы  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода и адиабатические энергии ионизации. В работах [35,96] изучалась временная эволюция в микросекундном диапазоне заселенностей высоких (с главным квантовым числом  $> 50$ )

ридберговских состояний фенола после их двухступенчатого возбуждения. Адиабатическая энергия ионизации фенола равна 8.506 эВ [57], так что возможна двухступенчатая ионизация его паров в доступной для нас спектральной области. Однако полоса 0-0  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода локализована у 275 нм [58], предела области перестройки нашего лазера на красителях.

И только две работы [23,93] были непосредственно посвящены изучению механизма ступенчатой ионизации паров фенола излучением 266 нм. В работах получены масс-спектры лазерной ионизации, а в [23] построены и зависимости интенсивности ионных токов от светового потока в диапазоне до  $3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. В верхней части диапазона относительная интенсивность  $M^+$  составляет 0.78. Наиболее интенсивный (0.18) фрагментный ион образуется в результате отщепления СО. Масс-спектры, приведенные в [93], свидетельствуют о еще более сильной фрагментации, по-видимому, из-за больших световых потоков (в статье нет данных о размере области ионизации). О таком же характере масс-спектров при ионизации через высокие ридберговские состояния фенола упоминается и в работе [68]. Для образования наиболее интенсивного фрагментного иона  $C_5H_6^+$  в условиях экспериментов [23,93] требовалось поглощение трех фотонов, а [68] — четырех. Различие связано с разными схемами возбуждения и, как следствие, с различием подводимой к молекуле энергии после поглощения трех фотонов. Авторы всех работ считают, что фрагментация связана с фотодиссоциацией  $M^+$ , а при больших световых потоках и с фотодиссоциацией фрагментных ионов [93]. Можно отметить также, что в [58] приведен фотоэлектронный спектр двухступенчатой ионизации через колебательно невозбужденное  $S_1$  состояние (275 нм). Из него следует, что с наибольшей вероятностью в этом случае образуются невозбужденные  $M^+$ , но значительная часть  $M^+$  имеет энергию возбуждения вплоть до 0.4 эВ.

Более детально исследована ступенчатая ионизация паров **бензальдегида**  $C_6H_5C(O)H$ . Вилла с сотр. использовали (1+1+1) РУМФИ для изучения синглет-триплетного перехода в нижнее электронное состояние  $T_1(n\pi^*)$  [91]. Высокая

чувствительность фотоионизационных методов в сочетании с техникой молекулярных пучков позволяет изучать переходы с очень низкими коэффициентами поглощения, в частности, интеркомбинационные переходы. Сравнительный анализ спектральной зависимости ионизационного тока и спектра возбуждения фосфоресценции привел авторов [91] к выводу о значительной роли внутримолекулярного перераспределения энергии в обоих промежуточных состояниях в процессе ступенчатой ионизации, а также небольшом ( $< 1300 \text{ см}^{-1}$ ) энергетическом зазоре между нижними триплетными состояниями  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  типа. Можно отметить, что при анализе распределения интенсивностей в спектрах не учитывалось возможное изменение эффективности ионизации при сканировании по спектру.

Ступенчатая ионизация бензальдегида через первое возбужденное синглетное состояние  $S_1(\pi\pi^*)$  изучалась в двух лабораториях [13,24,93,94,95]. Обе группы пришли к заключению, что ионизация происходит по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация", хотя применялись различные схемы возбуждения. В работах [93,94,95] использовалось излучение третьей гармоники Nd ИАГ лазера (355 нм, 3.49 эВ) с длительностями импульса 8 нс и 25 пкс. Для ионизации в этом случае необходимо поглощение не менее трех фотонов. При обеих длительностях лазерных импульсов масс-спектры сильно меняются при увеличении светового потока, но даже в пикосекундном режиме возбуждения можно получить масс-спектр, содержащий только пик  $M^+$  (при энергии в импульсе  $\sim 0.3 \text{ МВт}$ ). Образование фрагментных ионов  $C_6H_5^+$  и  $C_4H_3^+$  происходит не только в результате фотодиссоциации  $M^+$ , но и фрагментных ионов. Вклад такого механизма больше при пикосекундном возбуждении. В работах российских ученых [13,24] использовалась двухцветная ( $1 + 1'$ ) схема ионизации — возбуждение излучением азотного лазера 337 нм (3.68 эВ) и ионизация излучением водородного лазера 7.7 эВ со световым потоком  $\sim 10^4 \text{ Вт/см}^2$ . При таких условиях возможна только двухступенчатая ионизация и масс-спектр состоит из пиков  $M^+$  и  $C_6H_5O^+$  одинаковой интенсивности.



Варьирование задержки между возбуждающим и ионизирующим импульсами позволило установить, что начальным для ионизации состоянием является не оптически заселяемое  $S_1(n\pi^*)$ , а долгоживущее триплетное состояние  $T_1(n\pi^*)$ :



Так как в области энергий возбуждения  $S_1(n\pi^*)$  расположено не менее двух триплетных состояний, процесс внутримолекулярного перераспределения энергии, конкурирующий с фотоионизацией оптически приготовленного состояния, может быть и более сложным.

Ступенчатая ионизация через  $S_2(\pi\pi^*)$  состояние осуществляется по более сложному механизму [14,23,24,25,94,95,]. При трехступенчатой ионизации излучением 266 нм по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация" образуются не только  $M^+$  и  $C_6H_5O^+$ , как это отражено в (3.1.1)–(3.1.4), но и другие осколочные ионы, например  $C_6H_5^+$  [23,24]. Характерна низкая относительная интенсивность  $M^+$  —  $\sim 0.02$  при интенсивности  $\sim 3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> [23]. Малый вклад  $M^+$  в полный ток сохраняется и при двухступенчатой двухцветной (4.66 эВ + 7.7 эВ) ионизации [95]. Это связывается с превышением подводимой к молекуле энергии пороговой энергии образования  $C_6H_5O^+$  из молекулы бензальдегида ( $\sim 10.6$  эВ). Если часть избытка энергии запасается в  $M^+$ , возможен спонтанный распад с образованием этого, а возможно и других, осколочных ионов:



Необходимость включения в схему ступенчатой ионизации процесса (3.1.5) подтверждается распределением интенсивности в масс-спектрах паров бензальдегида излучением KrF лазера с энергией фотонов 4.98 эВ при световых потоках  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, когда можно пренебречь процессами поглощения трех и более фотонов. В этом случае относительная интенсивность  $M^+$  заметно

больше, а ион  $C_6H_5O^+$  в масс-спектре отсутствует [94]. Отметим, что образование одного и того же осколочного иона может происходить одновременно по двум каналам (3.1.4) и (3.1.5) с коэффициентом ветвления, зависящим от светового потока. Вопрос о необходимости включения процессов спонтанного распада в схему ступенчатой ионизации в конкретных условиях при известной энергетике распада однозначно решается с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии (см. разд. 1.2). Однако в анализируемых работах этот метод не применялся. Эксперименты с варьируемой задержкой между возбуждающим и ионизирующим импульсами позволили установить, что образование  $M^+$  и фрагментных ионов  $C_6H_5O^+$ ,  $C_6H_5^+$  и  $C_6H_6^+$  происходит через долгоживущее (-щие) триплетное (-ые) состояние (-ия) [14,95].

Наиболее интенсивным ионом в масс-спектрах лазерной ионизации паров бензальдегида в области возбуждения  $S_2(\pi\pi^*)$  состояния при световых потоках  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> [14] или при длительных задержках между возбуждающим и ионизирующим импульсами [25,26] является  $C_6H_6^+$ . Его образование авторы этих работ, а также [94,95], связывают с ионизацией молекул бензола, генерируемых при распаде промежуточного триплетного состояния бензальдегида:



т.е. с механизмом "возбуждение-диссоциация-ионизация". Действительно ион  $C_6H_6^+$  присутствует в масс-спектре лазерной ионизации бензальдегида излучением с  $\lambda = 258.9$  нм, совпадающей с полосой в спектре поглощения бензола, и отсутствует при ионизации излучением с  $\lambda = 258.7$  нм, которое не поглощается бензолом [72]. Более того, в [72] приведены фотоэлектронные спектры лазерной ионизации эффузионных пучков бензальдегида и бензола излучением с  $\lambda = 258.9$  нм. Спектры практически совпадают и свидетельствуют

о том, что ионизация  $C_6H_6$  в обоих случаях происходит за счет поглощения двух фотонов. Подобие спектров означает, что молекулы бензола, образующиеся в (3.1.8), характеризуются распределением по энергиям возбуждения, незначительно отличающимся от распределения в эффузионном пучке бензола. В то же время в условиях экспериментов [25,26] вероятность поглощения двух фотонов 7.7 эВ не превышает  $10^{-9}$  и для объяснения возможности образования  $C_6H_6^+$  по механизму "диссоциация-ионизация" авторы вынуждены были предположить, что процесс (3.1.8) дает  $C_6H_6$  с значительной ( $> 1.5$  эВ) энергией возбуждения. Сам факт распада возбужденных в  $S_2$  состоянии молекул бензальдегида по каналу (3.1.8) с квантовым выходом до  $0.9 \pm 15\%$  [37] установлен достаточно надежно, но его механизм и роль в лазерной ионизации остаются невыясненными. Из оценок пороговой энергии образования  $C_6H_6^+$  из  $C_6H_5HC(O)^+$  следует, что этот процесс может быть спонтанным.

С процессами диссоциации связывается и отмеченный в ряде работ [14,23] факт примерно на два порядка уменьшенной эффективности ионизации молекул с карбонилсодержащими производными бензола по сравнению с бензолом и фенолом. Следует подчеркнуть, что уменьшение эффективности ступенчатой ионизации может быть обусловлено процессами перераспределения энергии в промежуточном состоянии типа (3.1.7) и в том случае, когда они не сопровождаются диссоциацией. Для этого достаточно, чтобы конечное состояние безызлучательного перехода имело значительно меньшие сечения ионизации, например за счет малых значений множителей Франка-Кондона, чем оптически заселяемое.

В аналитической работе [80] получены масс-спектры лазерной ионизации паров бензальдегида излучением 193 нм (6.42 эВ). Из 27 исследованных органических молекул бензальдегид дает масс-спектр с наиболее сильной фрагментацией — доминируют ионы с массовыми числами, меньшими 52 а.е.м., а наиболее интенсивен пик ионов  $C_3H_3^+$ . Авторы допускают оба механизма фрагментации. Отмечается, что в этой спектральной области эффективность ионизации бензальдегида в 100 раз больше, чем

бензола. Это разумно связывается с сильным различием коэффициентов поглощения двух молекул на  $\lambda = 193$  нм.

Насколько нам известно, информация о лазерной ионизации паров **ацетофенона**  $C_6H_5C(O)CH_3$  имеется только в двух уже проанализированных публикациях [24,91]. Вилла с сотр. использовали одноцветную двухступенчатую ионизацию для изучения интеркомбинационного перехода  $T_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$  [91]. Начало системы полос локализовано ими у 387.7 нм. Как и для бензальдегида отмечается большая роль процессов внутримолекулярного перераспределения энергии и меньший по сравнению с бензальдегидом энергетический зазор между триплетными состояниями  $n\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  типа. Подчеркивается, что нельзя считать однозначно установленной орбитальную природу нижнего триплетного состояния. Примесь  $\pi\pi^*$  конфигурации в этом состоянии приводит к изменению конформации  $CH_3$  группы по сравнению с  $S_1(n\pi^*)$  состоянием.

Группа Потапова получила масс-спектры при двухцветной ( $1 + 1'$ ) ионизации (см. выше). При условиях их экспериментов возможна только двухступенчатая ионизация и масс-спектр состоит из пиков  $M^+$  с относительной интенсивностью 0.15 и  $C_6H_5CO^+$ . В условиях этих экспериментов  $C_6H_5CO^+$  с пороговой энергией образования 10.80 эВ образуется в процессе спонтанного распада  $M^+$  типа (2.1.5). Варьирование задержки между возбуждающим и ионизирующим импульсами позволило установить, что начальным для ионизации состоянием является не оптически заселяемое  $S_1(n\pi^*)$ , а долгоживущее триплетное состояние  $T_1(n\pi^*)$ . Процессы внутримолекулярного перераспределения включают одно синглетное и два триплетных состояния.

В работе [40] приведен (1+1) РУМФИ спектр с регистрацией  $M^+$  для **анизола**  $C_6H_5OCH_3$  в области 0-0 полосы  $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$  перехода. Спектр состоит из одной полосы, локализованной у  $36381.1 \text{ см}^{-1}$  (274.9 нм), что свидетельствует о существовании в сверхзвуковом пучке одного стабильного ротамера. Лазерная ионизация при возбуждении паров анизола в этом переходе изучалась авторами

работ [27,84,43,70]. В первых трех работах использовался только метод масс-спектрометрии. Показано, что при световых потоках  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> генерируются преимущественно  $M^+$ . При увеличении потоков усиливается фрагментация с образованием ионов  $C_7H_7O^+$ ,  $C_6H_5O^+$ ,  $C_6H_6^+$  и  $C_6H_5^+$ . Фрагментные ионы образуются по механизму "ионизация-диссоциация". Предложенные в [27] и [43] кинетические схемы фрагментации различны и приводят к сильно отличающимся значениям сечений поглощения  $M^+$ . Отметим, что вывод авторов [27] о статистическом распаде возбужденных  $M^+$  после поглощения фотона противоречит отличию масс-спектров лазерной ионизации изомеров с общей формулой  $C_7H_8O$  [43].

Авторы [70] изучали временную кинетику образования  $M^+$  при (1+1') РУМФИ анизола. Возбуждение осуществлялось в  $0^0$  состояние  $S_1$ , а для ионизации использовалось излучение эксимерных лазеров с энергией фотонов 6.42 или 4.03 эВ. Во втором случае энергия фотона недостаточна для ионизации триплетного состояния с сохранением колебательной энергии, запасенной в процессе интерконверсии. Наблюдался моноэкспоненциальный спад тока ионов  $M^+$  с временной константой  $\sim 20$  нс, определяемой излучательным распадом  $S_1$  состояния. Это согласуется с наблюдением флуоресценции паров анизола (см., например, [40]). Характерное время спада ионного тока при энергии фотонов 6.42 эВ, достаточной для ионизации и триплетного состояния, увеличивается до 31 нс. Авторы предполагают, что слабая интерконверсия имеет место на их временной шкале, но триплетное состояние — короткоживущее за счет быстрой интерконверсии в основное состояние. В пользу такого предположения говорят и полученные, но не опубликованные авторами [70] фотоэлектронные спектры.

Из приведенного в этом разделе материала можно сделать следующие выводы:

1. Механизм лазерной ионизации паров производных бензола с кислородсодержащими заместителями сложный и зависит от условий эксперимента.

2. Даже в случае достаточно детально исследованных молекул результаты работ разных лабораторий не всегда согласуются друг с другом.

2. Даже в случае достаточно детально исследованных молекул результаты работ разных лабораторий не всегда согласуются друг с другом.

### 3.2. Дигидроксипроизводные бензола

Два первых из изученных нами соединений представляют собой двухатомные фенолы или дигидроксibenзолы. Были исследованы соединения, в которых гидроксигруппы находятся в орто- (катехол) и пара- (гидрохинон) положении. При этом их орбитали вступают в сопряжение с разными орбиталями бензольного кольца, что приводит к отличиям в электронном строении.

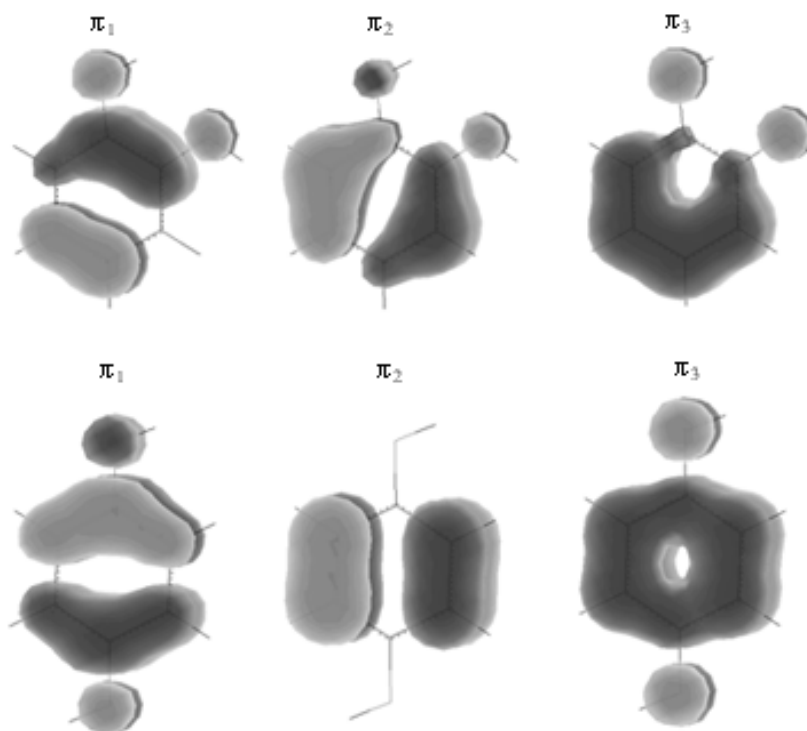
Таблица 3.2 содержит сведения об электронном строении гидрохинона и катехола, полученные из экспериментальных данных и квантовохимических расчетов. Таблицу дополняет рис. 3.1, на котором изображены ВЗМО для обоих соединений. Расчеты возбужденных состояний велись в приближении взаимодействия конфигураций. Коэффициенты в таблице относятся к детерминантам соответствующих возбужденных конфигураций.

Таблица 3.2

#### Электронное строение и характеристики соединений 1 и 2

№	Формула	I-е ВС, эВ Состав	II-е ВС, эВ Состав	П <sub>I</sub> 1, эВ	П <sub>I</sub> 2, эВ	П <sub>I</sub> 3, эВ
1	1,4- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> гидрохинон	4.15 <sup>АЭ</sup> 4.53 <sup>ВР</sup> 0.61π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> + +0.35π <sub>2</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup>	5.51 <sup>ВР</sup> 0.68π <sub>1</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup>	7.93 <sup>АЭ</sup> 8.51 <sup>ВР</sup> π <sub>1</sub> Ph+O+O	9.71 <sup>ВР</sup> π <sub>2</sub> Ph	11.49 <sup>ВР</sup> π <sub>3</sub> Ph+O+O
2	1,2- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> катехол	4.42 <sup>АЭ</sup> 4.47 <sup>ВЭ</sup> 4.59 <sup>ВР</sup> -0.57π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> - -0.41π <sub>2</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup>	5.75 <sup>ВЭ</sup> 5.54 <sup>ВР</sup> -0.66π <sub>1</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup>	8.56 <sup>ВЭ</sup> 8.66 <sup>ВР</sup> π <sub>1</sub> Ph+O+O	9.25 <sup>ВЭ</sup> 9.36 <sup>ВР</sup> π <sub>2</sub> Ph+O+O	11.6 <sup>ВЭ</sup> 11.85 <sup>ВР</sup> π <sub>3</sub> Ph+O+O

(Р) — расчет; (А) — адиаб. зн-е; (Э) — эксперимент; (В) — вертик. зн-е



**Рис. 3.1.** ВЗМО катехола (вверху) и гидрохинона (внизу)

Из таблицы и рисунка видно, что электронные структуры катехола и гидрохинона близки. Вертикальные переходы  $S_1 \leftarrow S_0$  у этих соединений практически совпадают, однако вторая энергия ионизации катехола на  $\sim 0.4$  эВ меньше, чем у гидрохинона. Это связано с тем, что в гидрохиноне атомы кислорода не участвуют в образовании соответствующей орбитали.

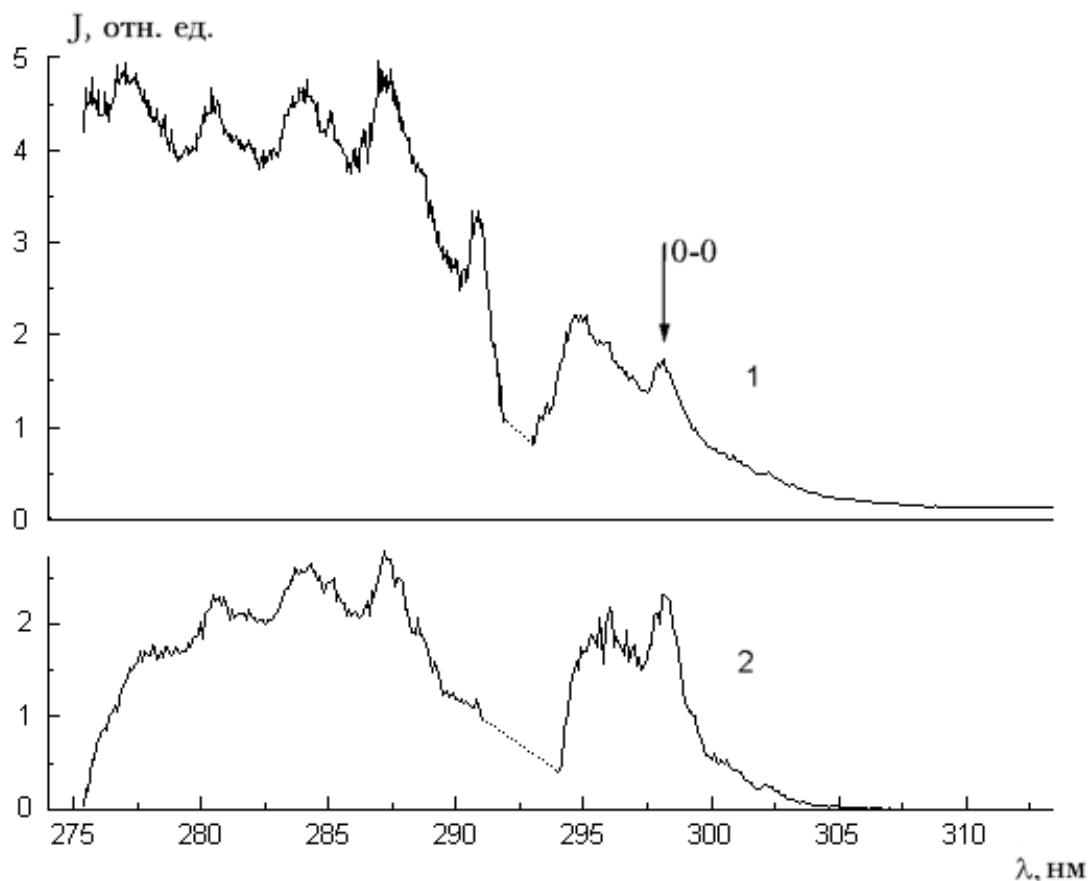
Вследствие этого, для катехола в спектральной области наших исследований при поглощении двух фотонов возможно образование катионов в первом электронновозбужденном состоянии. Кроме того, в катехоле имеется слабая внутримолекулярная водородная связь [41,60]. Представляло интерес проследить влияние указанных отличий на фрагментацию при лазерной ионизации.

Эксперименты проводились на установке, описанной в главе 2. Для создания необходимой концентрации молекул ампула с образцом, система напуска и вакуумная камера спектрометра поддерживались при температуре 310–320 К для катехола и при 340 К для гидрохинона.



### Спектральные зависимости

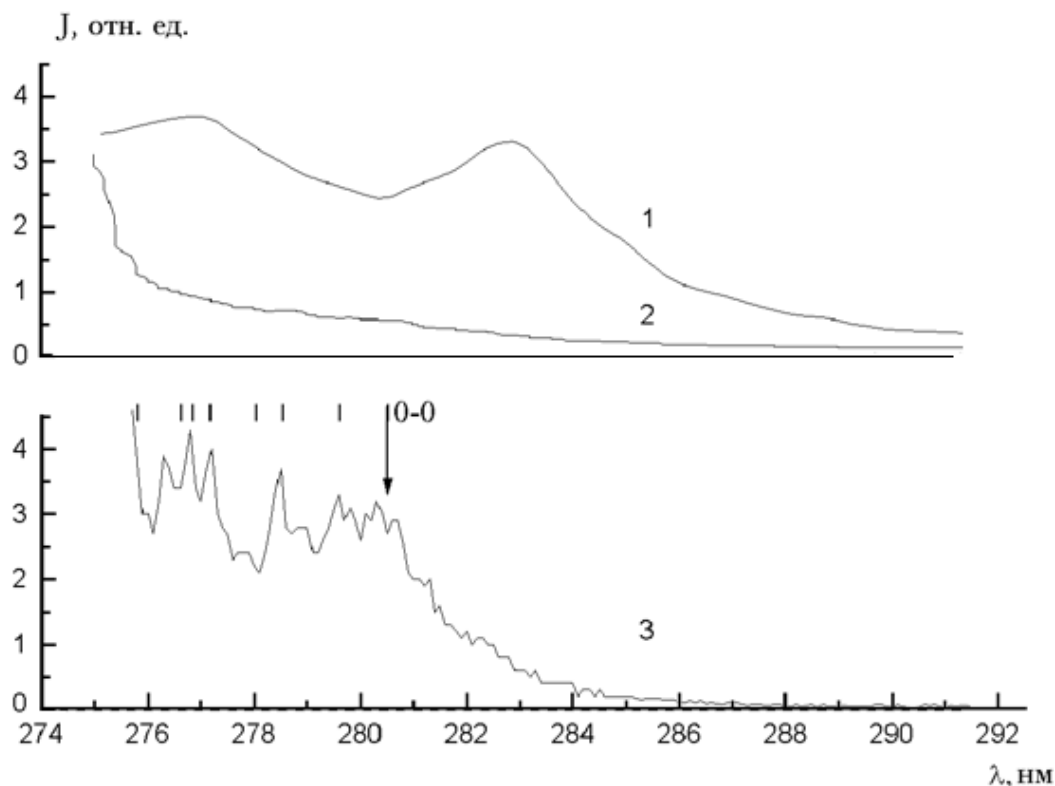
На рисунках 3.2.а,б приведены спектры полного тока и тока пороговых электронов для обоих соединений [5,8]. Спектры нормированы на световой поток.



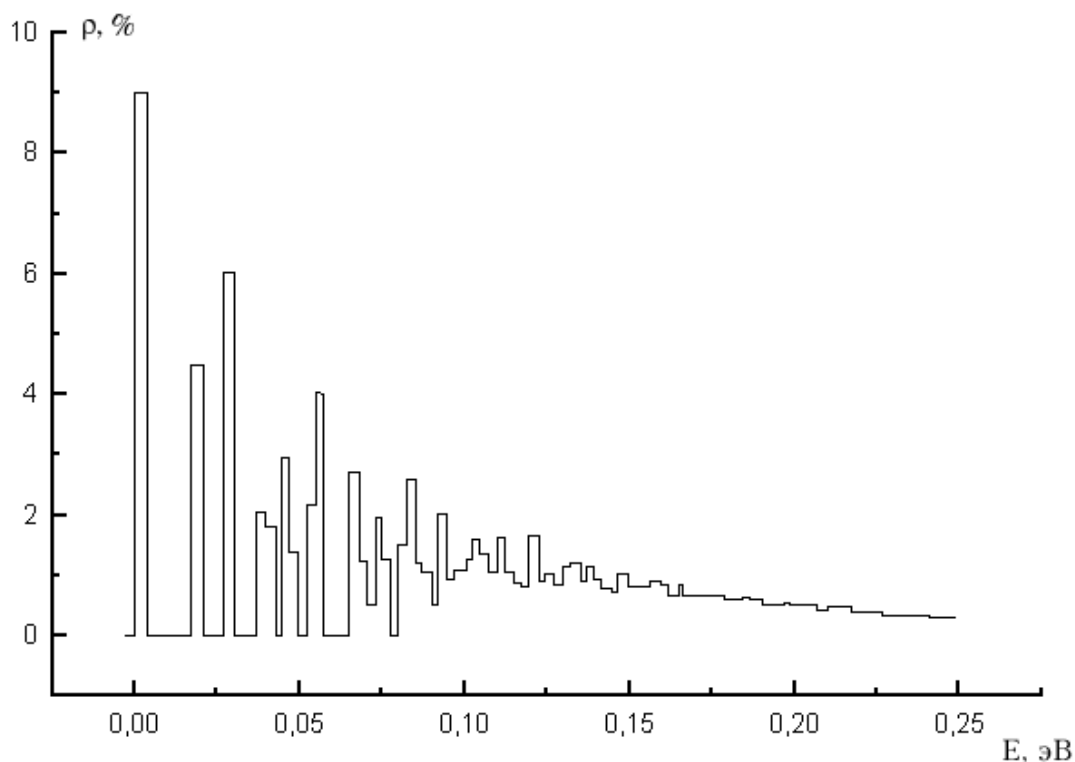
**Рис. 3.2а.** Гидрохинон. 1 – спектр полного тока,  
2 – спектр пороговых электронов

Стрелками на рисунках отмечены положения 0-0 полос  $S_1 \leftarrow S_0$  переходов для наиболее стабильных транс-изомеров по данным работ [65] (298.5 нм) и [61] (280.5 нм) для гидрохинона и катехола, соответственно. Сигналы в более длинноволновой области связаны с переходами с термически возбужденных уровней.

Учет горячих переходов необходим и при анализе других экспериментальных данных. Поэтому были проведены расчеты равновесных распределений по колебательным уровням некоторых из исследованных нами



**Рис. 3.26.** Катехол. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр полного тока, 3 – ZEKE PFI спектр



**Рис. 3.3.** Плотность колебательных состояний в гидрохиноне при 300 К

молекул. В качестве примера приведем такое распределение для гидрохинона при 300 К (рис. 3.3). Расчеты проводились с использованием программы прямого счета плотности колебательных состояний в гармоническом приближении (автор программы — А.М.Акопян). Использовались значения частот из работы [90] и величина шага по шкале энергий 2 мэВ, определяемая немонахроматичностью излучения лазера на красителях.

Диффузная структура спектров гидрохинона удовлетворительно согласуется с ожидаемой на основании опубликованных спектра поглощения высокого разрешения паров [36] и спектра (1+1) многофотонной ионизации сверхзвукового пучка [87,90]. В отличие от гидрохинона, спектр полного тока катехола бесструктурен и не коррелирует со спектром поглощения. Рост полного тока и в той области, где сечение поглощения слабо зависит от длины волны  $\lambda$ , связан с увеличением при уменьшении  $\lambda$  сечений ионизации вибронных состояний, заселяемых при поглощении первого фотона. Это согласуется с результатами квантовохимических расчетов, свидетельствующих о существенном различии геометрии равновесных конфигураций основного

состояния  $M^+$  и  $S_0$  и  $S_1$  [61], и формой первой полосы  $HeI$  фотоэлектронного спектра [77]. Расчеты, в частности, дают плоские равновесные конфигурации в основных состояниях нейтрала и катиона и неплоскую в  $S_1$  состоянии, что подтверждается появлением интенсивных полос обер- и составных тонов с участием торсионных колебаний  $OH$  групп в спектре резонансной ионизации сверхзвукового пучка катехола [41,60]. Эта структура отсутствует в спектре резонансной ионизации гидрохинона [89], так как молекула остается плоской и в  $S_1$  состоянии [65]. Возбуждением низкочастотных торсионных колебаний в  $S_1 \leftarrow S_0$  и ионизационном переходах можно объяснить и более диффузный по сравнению с гидрохиноном характер спектральных зависимостей.

Поскольку при регистрации ZEKE PFI-спектров выполняется условие двойного оптического резонанса между начальными, промежуточными и ионными состояниями (см. разд. 1.2.4 и 2.1.3), значительно уменьшается совокупность переходов, дающих вклад в регистрируемый сигнал. Поэтому на ZEKE PFI-спектрах катехола наблюдается структура, которая может быть связана как с энергетическим спектром катиона [6], так и со спектром колебательных уровней в промежуточном состоянии. Линиями на рис. 3.2б отмечено положение интенсивных полос  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода в спектре резонансной ионизации сверхзвукового пучка катехола [60]. Видно, что структура связана со спектром промежуточного  $S_1$  состояния.

По ослаблению сигналов ZEKE PFI-электронов при увеличении задержки между лазерным импульсом и импульсом поля, ионизирующим ридберговские состояния, проведена оценка эффективных времен жизни этих состояний. Для всех  $\lambda \leq 283$  нм получены значения в диапазоне  $150 \pm 15$  нс.

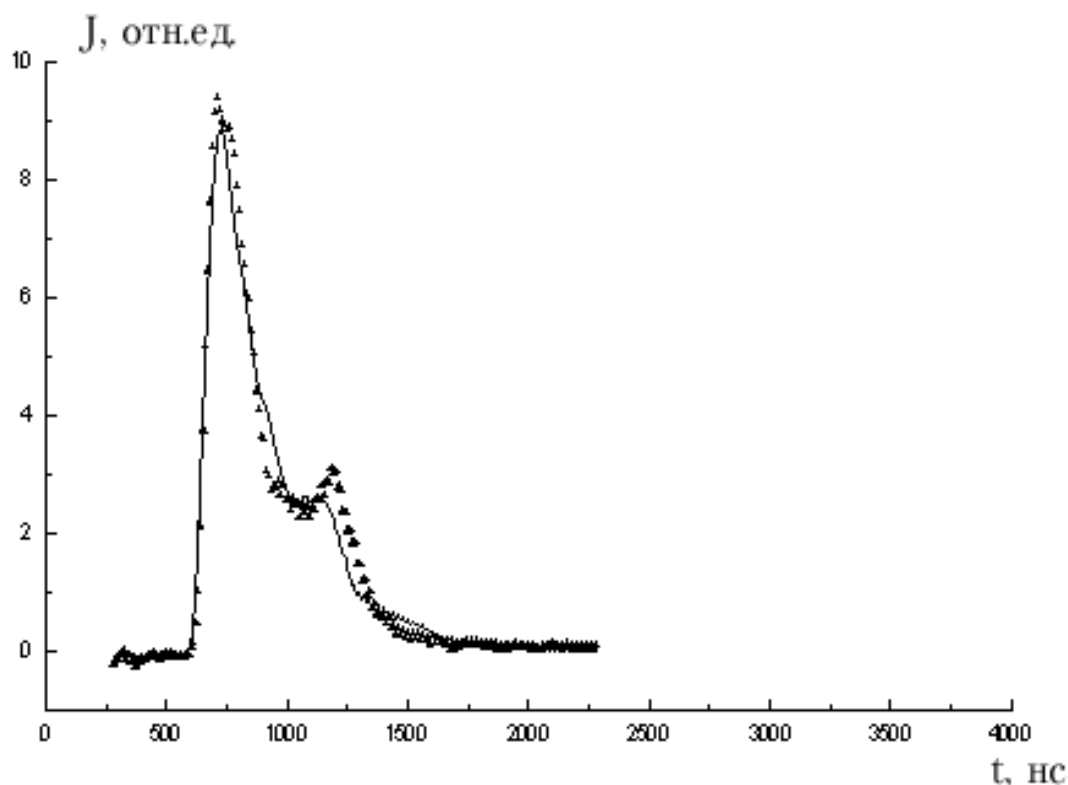
При исследовании гидрохинона технические возможности спектрометра не позволяли регистрировать ZEKE PFI сигналы от ридберговских состояний с временами жизни  $< 170$  нс. При таких ограничениях не удалось зарегистрировать спектры пороговых электронов при ионизации высоких ридберговских состояний импульсом электрического поля. Отрицательный

результат этих экспериментов позволяет заключить, что при лазерном возбуждении паров гидрохинона не заселяются высокие ридберговские состояния с временем жизни, превышающим 170 нс. Для обоих соединений вклад резонансных процессов в полный ток при  $\lambda \sim 280$  нм не превышает 1%.

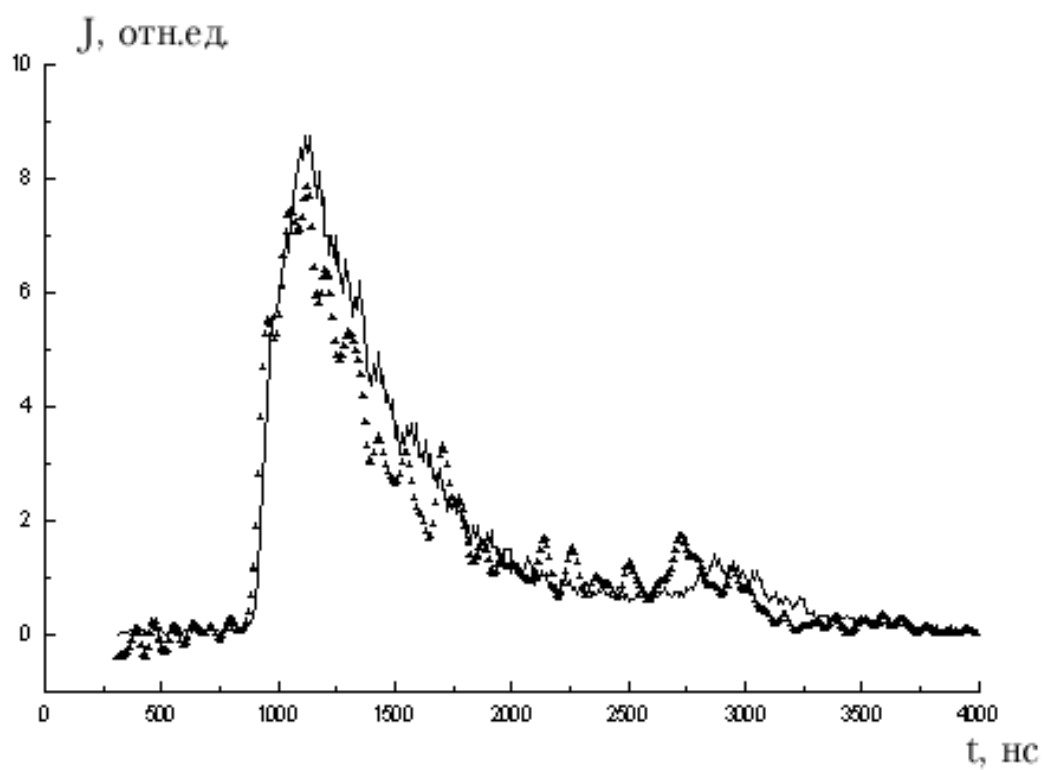
Полученные спектральные зависимости свидетельствуют о том, что для обоих соединений в исследованном спектральном интервале ионизация связана с поглощением первого фотона в  $S_1 \leftarrow S_0$  переходе.

### **Фотоэлектронные спектры и механизм фрагментации**

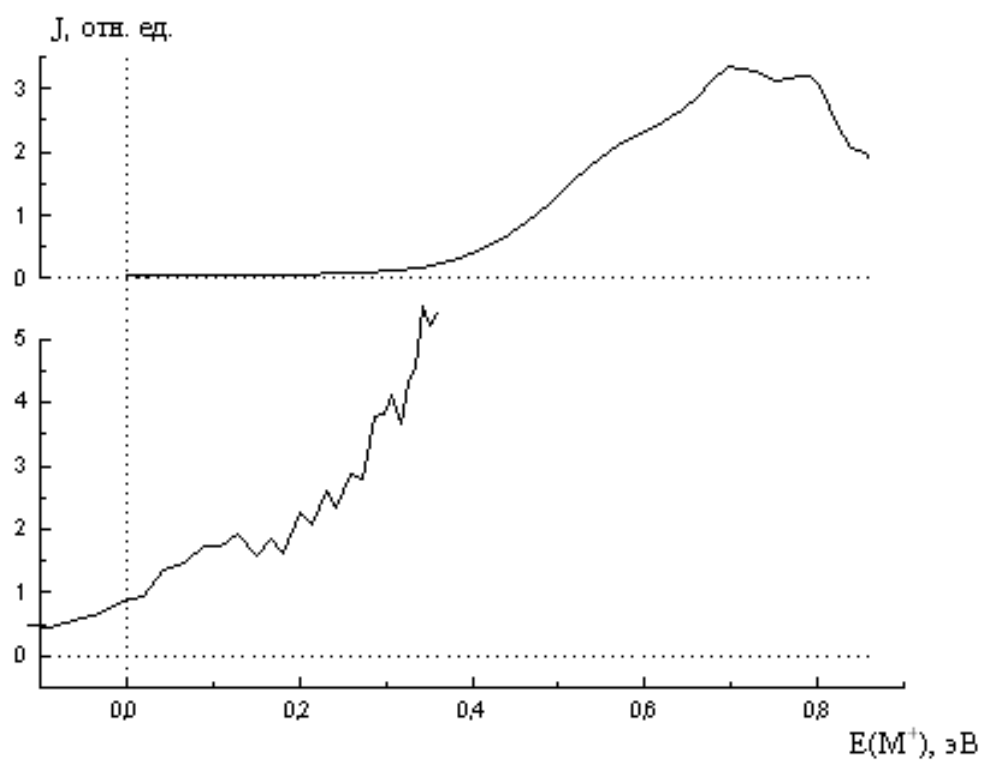
На рисунках 3.4.а,б представлены времяпролетные фотоэлектронные спектры ступенчатой ионизации гидрохинона и катехола излучением с длиной волны 281 нм и 266 нм, соответственно. Для каждого соединения приведены два ФЭС, полученные при отличающихся на порядок интенсивностях лазерного излучения. Фотоэлектронные спектры были получены и при других длинах волн лазерного излучения.



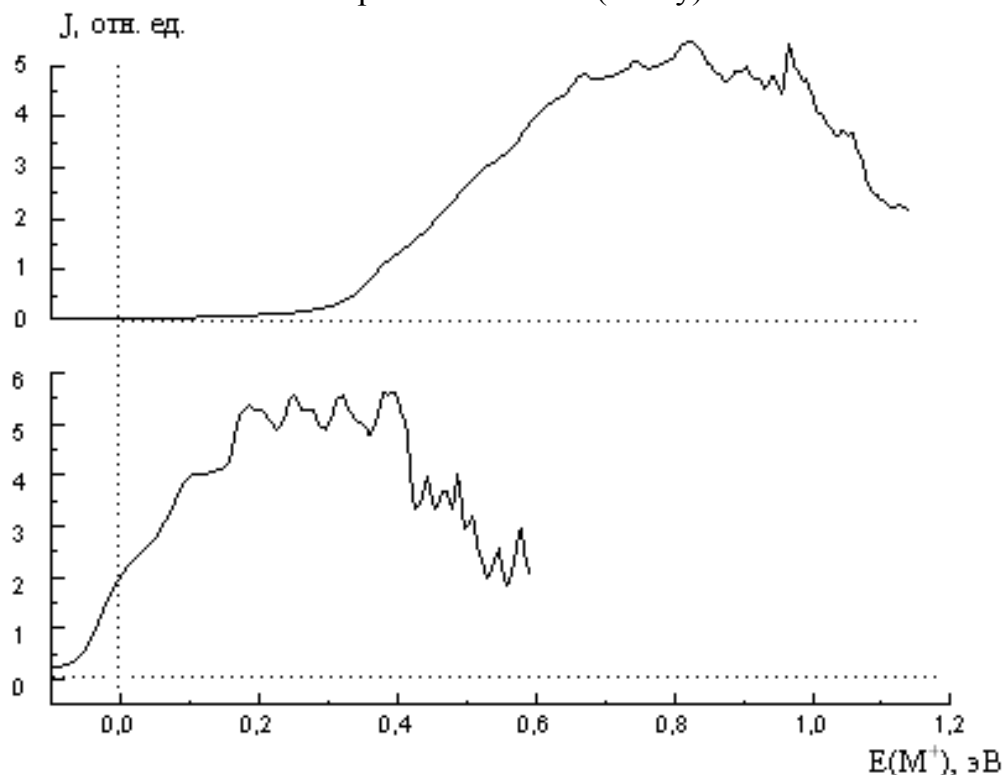
**Рис. 3.4а.** ВП ФЭС гидрохинона при  $\Phi = 4 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (треугольники) и  $\Phi = 4 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (сплошная линия)



**Рис. 3.46.** ВП ФЭС катехола при  $\Phi = 1 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (треугольники) и  $\Phi = 1 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (сплошная линия)



**Рис. 3.5.а.** Спектр ВС иона гидрохинона при  $\lambda = 281.0$  нм (вверху)  
и при  $\lambda = 303.5$  нм (внизу)



**Рис. 3.5.б.** Спектр ВС иона катехола при  $\lambda = 266.0$  нм (вверху)  
и при  $\lambda = 283.0$  нм (внизу)

Сплошной линией на рис. 3.4.а изображен ФЭС гидрохинона (для катехола рассуждения полностью аналогичны) при интенсивности лазерного излучения, соответствующей глубокой фрагментации. Треугольниками изображен ФЭС, полученный при интенсивности, соответствующей наблюдению в масс-спектре только молекулярного иона (см. ниже рис. 3.6.а,б). В пределах погрешности спектры совпадают, т.е. совокупность и относительные вклады отдельных процессов генерации фотоэлектронов не меняются в исследуемом диапазоне световых потоков.

Следовательно, процессы образования фрагментных ионов не приводят к генерации дополнительных фотоэлектронов, т.е. фрагментация при лазерной ионизации связана с механизмом "ионизация-диссоциация" (см. разд. 1.1). Во всех полученных ФЭС отсутствуют фотоэлектроны с кинетическими энергиями, превышающими значения  $2h\nu - I_1$ , что позволяет сделать

однозначный вывод о генерации  $M^+$  только в процессах двухступенчатой ионизации:  $M + 2h\nu \rightarrow M^+ + e(\epsilon)$ .

Рисунки 3.5.а,б иллюстрируют наблюдаемые изменения ФЭС при вариации энергии фотонов для гидрохинона и катехола, соответственно. Для оцифровки шкалы абсцисс использованы значения энергий возбуждения молекулярных ионов  $E(M^+)$ , генерируемых при двухступенчатой ионизации:  $E_e = 2E - I_1 - \epsilon$ . Для нижних спектров, отвечающих ионизации из колебательно возбужденного начального состояния молекул, введена поправка на тепловую энергию.

Поскольку энергия 0-0 перехода молекулы гидрохинона в первое электронное состояние равна 4.15 эВ [61], а  $ПИ_{ад} = 7.932$  эВ [76], при одноцветной двухквантовой ионизации через состояние  $S_1^0$  ( $\lambda = 303.5$  нм) энергия возбуждения  $M^+$  оценивается сверху как 0.38 эВ. Из нижнего спектра на рис. 3.5.а видно, что заметная часть молекулярных ионов имеет колебательное возбуждение, близкое к максимальному. Такая картина может наблюдаться при отличии равновесных расстояний в возбужденной молекуле и молекулярном ионе, что подтверждается расчетами [61]. Спектр при  $\lambda = 281$  нм формируется преимущественно за счет ионизационных переходов с уровней  $S_1$  состояния с энергией колебательного возбуждения около  $2070\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с принципом Франка-Кондона ионизационный переход из таких состояний в колебательно невозбужденное состояние иона маловероятен, и сигнал в этой области спектра действительно отсутствует.

Из рисунка 3.5.б видно, что при ступенчатой ионизации катехола с наибольшей вероятностью образуются  $M^+$  с энергией возбуждения около 0.3 эВ при  $\lambda = 283$  нм и 0.9 эВ при  $\lambda = 266$  нм. Как и в гидрохиноне, часть  $M^+$  имеет близкую к максимально возможной при фиксированной энергии фотонов энергию возбуждения — от 0.6 эВ при  $\lambda = 283$  нм до 1.1 эВ при  $\lambda = 266$  нм.

Поглощение фотона с  $\lambda = 283$  нм приводит к преимущественному заселению  $S_1(0^0)$  состояния. Если ионизация происходит в результате поглощения второго фотона молекулой в этом состоянии, то из-за небольшого различия



равновесных межатомных расстояний, за исключением торсионных координат,  $S_1$  и  $S_0$  состояний [61] следует ожидать близких распределений по энергиям колебательного возбуждения  $M^+$  в однофотонных ионизационных переходах с  $S_1$  и  $S_0$  состояний. В HeI фотоэлектронном спектре [77] наиболее вероятный переход в основное состояние катиона  $D_0$  сдвинут относительно 0-0 ионизационного перехода примерно на 0.4 эВ. Приведенный на рис. 3.5.6 спектр качественно согласуется с ожидаемым в соответствии с высказанными соображениями.

Фотоэлектронный спектр при  $\lambda = 266$  нм характеризуется малой вероятностью переходов в состояния  $M^+$  в области равновесной конфигурации и сдвигом наиболее вероятных переходов в область больших значений  $E_e(M^+)$ . При поглощении фотона 266 нм заселяются вибронные  $S_1$  состояния с полной энергией колебательного возбуждения с учетом вклада горячих переходов 0.25–0.5 эВ. На качественном уровне изменение формы фотоэлектронного спектра можно объяснить следующим образом. При увеличении энергии колебательного возбуждения в начальном для ионизации состоянии расширяется область Франка-Кондона ионизационных переходов. Кроме того, быстрое внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии по изоэнергетическим состояниям приводит к тому, что некоторая часть энергии возбуждения сосредоточена на неактивных по Франку-Кондону модах и переносится без изменения в  $E_e(M^+)$  (правило  $\Delta v_i = 0$  [47]).

Таким образом, наблюдаемые изменения ФЭС при вариации  $\lambda$  также могут быть объяснены в рамках механизма "возбуждение-ионизация-диссоциация". Сопоставление нашего вывода о механизме лазерной ионизации дигидроксibenзолов с приведенными в разд. 3.1 данными для фенола свидетельствует об общем механизме ионизации гидроксипроизводных бензола.

Если предположить, что ионизации предшествует процесс интерконверсии в триплетное состояние  $T$  или внутренней конверсии в  $S_0$ , энергия

колебательного возбуждения в начальном для ионизации состоянии увеличивается на разность электронных энергий  $S_1$  и  $T$  или  $S_1$  и  $S_0$  состояний. Тогда спектр при  $\lambda = 283$  нм должен быть похожим на спектр при  $\lambda = 266$  нм. Поэтому мы считаем, что молекулярные ионы в условиях наших экспериментов генерируются в результате двухступенчатой ионизации через  $S_1$  состояние.

Этот вывод согласуется с наблюдением флуоресценции паров гидрохинона и катехола при возбуждении в  $S_1$  состояние (см., например, [41,60,65,76]). Хотя, насколько нам известно, квантовые выходы флуоресценции не измерялись, сам факт наблюдения флуоресценции свидетельствует, что за характерное время наших экспериментов ( $\sim 10$  нс) некоторая доля молекул остается в  $S_1$  состоянии.

Рассмотрим возможный вклад ионизационных переходов в первое возбужденное электронное состояние катиона  $D_1$  катехола с вертикальной энергией ионизации 9.25 эВ [77]. Как и переходы в состояние  $D_0$ , они соответствуют удалению  $\pi$  электронов и распределения интенсивности в первых двух полосах HeI фотоэлектронного спектра близки [77]. Это позволяет оценить адиабатическую энергию ионизации с образованием  $D_1$  состояния значением 8.8 эВ. Однако вероятность  $0-0 D_1 \leftarrow S_1$  переходов очень мала и становится сравнимой с вероятностью  $D_0 \leftarrow S_1$  переходов в перекрывающейся области  $E_e$  при превышении порога на 0.3–0.4 эВ. Поэтому можно ожидать небольшого вклада переходов в  $D_1$  состояние только на  $\lambda = 266$  нм.

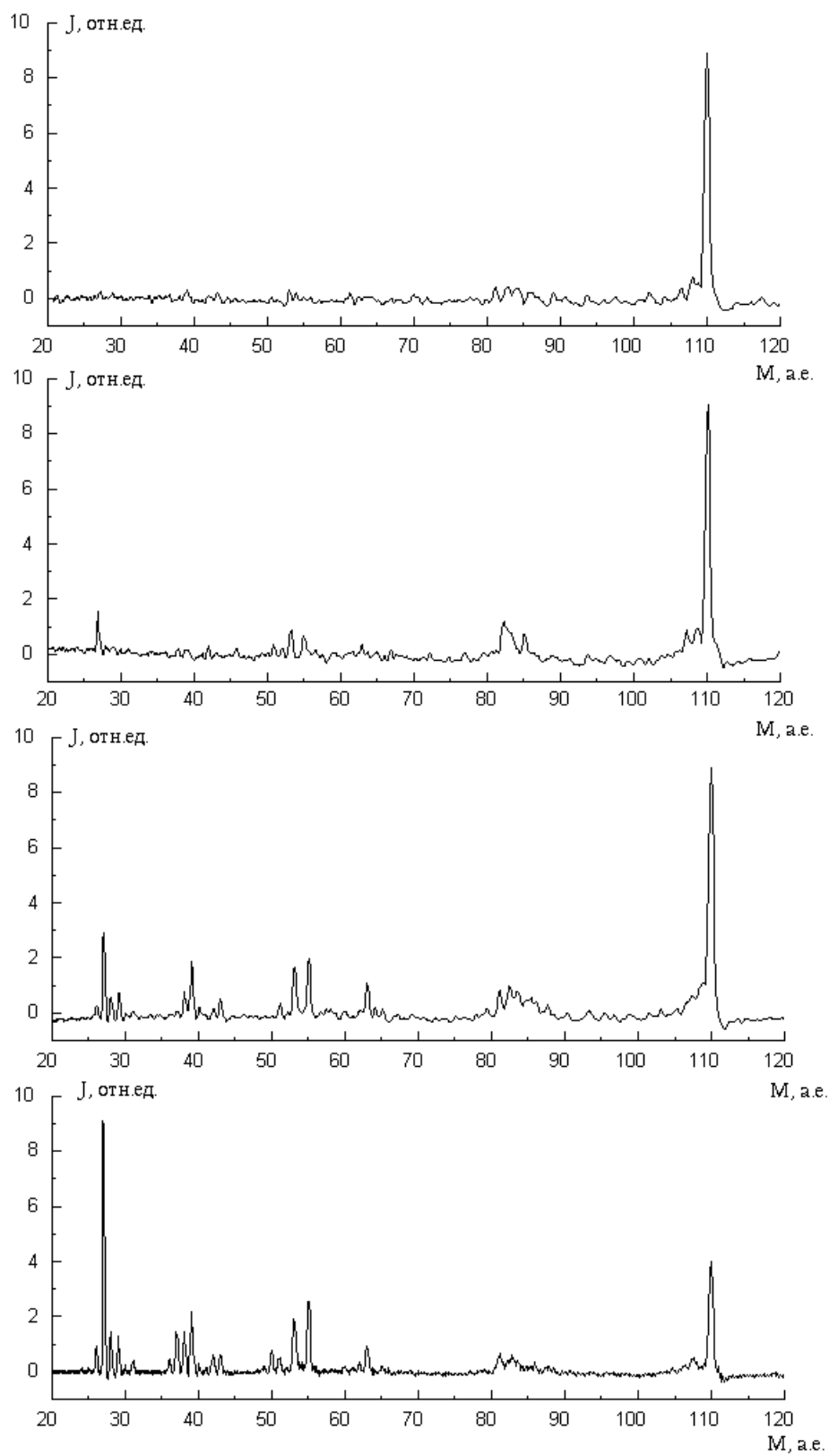
### ***Масс-спектры***

Примеры полученных для гидрохинона и катехола масс-спектров приведены на рис. 3.6а,б. Рисунки иллюстрируют зависимость масс-спектров от светового потока. При потоках до  $\sim 5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> масс-спектры характеризуются доминирующим вкладом  $M^+$ , который, как показано выше, образуется в результате двухступенчатой ионизации молекул. По мере увеличения интенсивности происходит все более сильная и глубокая фрагментация за счет фотодиссоциации  $M^+$ . При световых потоках в верхней части нашего диапазона

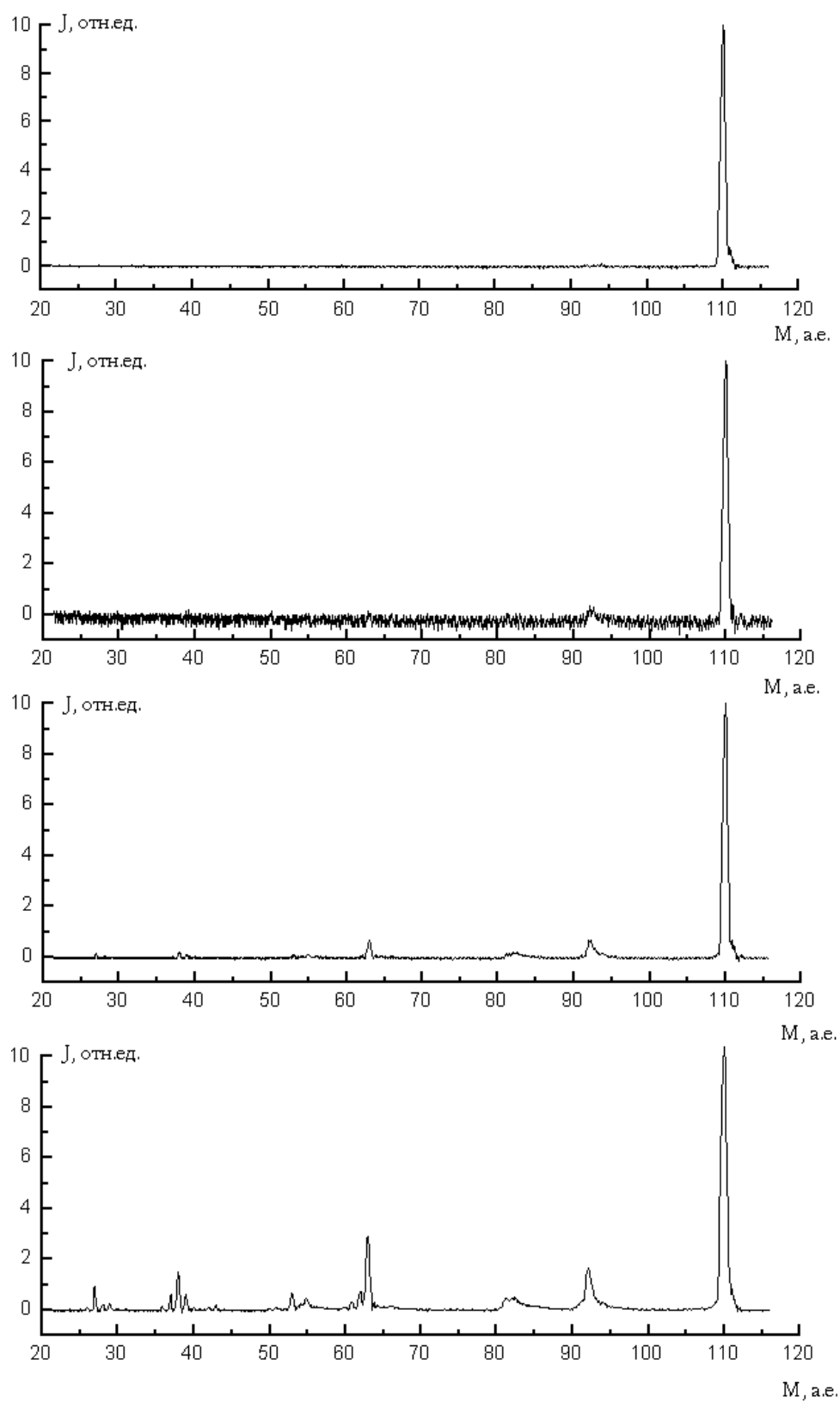
концентрации  $M^+$  и ряда фрагментных ионов в области взаимодействия с лазерным излучением сравнимы (рис. 3.6) и при анализе процессов, ответственных за генерацию фрагментных ионов определенной массы нельзя исключать и процессы диссоциации более тяжелых осколочных ионов.

Подход, использованный при отборе процессов образования различных фрагментных ионов, сформулирован в разделе 1.2. При расчете пороговых энергий использованы литературные термодинамические данные, собранные в Приложении 1. При отсутствии необходимой информации энтальпии образования оценивались с использованием метода групповых вкладов [29] или рассчитывались (см. Приложение 2).

Основное внимание уделено процессам образования фрагментных ионов, которые появляются в масс-спектрах при относительно низких световых потоках, когда велика концентрация только  $M^+$ . Предшественником таких фрагментных ионов может быть только  $M^+$ . К тому же при этих условиях вероятность поглощения  $M^+$  двух фотонов пренебрежимо мала, что позволяет не рассматривать процессы с поглощением более одного  $h\nu$ . В качестве допол-



**Рис. 3.6.а.** Серия масс-спектров гидрохинона при  $\lambda = 281$  нм.  
 $\Phi$  (сверху вниз) =  $3 \cdot 10^6$ ;  $5 \cdot 10^6$ ;  $9 \cdot 10^6$ ;  $2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>



**Рис.3.6.б.** Серия масс-спектров катехола при  $\lambda = 266$  нм.  
 $\Phi$  (сверху вниз) =  $0.6 \cdot 10^6$ ;  $1.8 \cdot 10^6$ ;  $4 \cdot 10^6$ ;  $1.4 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>

нительных соображений при отборе тех или иных каналов использовалось сопоставление процессов фрагментации молекул с близкой структурой.

Предлагаемые из таких соображений процессы образования фрагментных ионов не исключают, что при световых потоках в верхней части диапазона могут протекать и более эндотермические процессы с участием большего количества ионов, для инициирования которых необходимо поглощение нескольких фотонов. Об этом свидетельствует и большое число малоинтенсивных пиков в масс-спектре, и значительное перераспределение интенсивности в сторону меньших масс. Из-за сложности процессов и недостаточности информации однозначный выбор последовательности процессов в этом случае невозможен. Поэтому в работе не рассматривались процессы генерации ионов в области до 30 а.е.м., хотя при предельных для наших экспериментов световых потоках они формируют интенсивные пики в масс-спектрах.

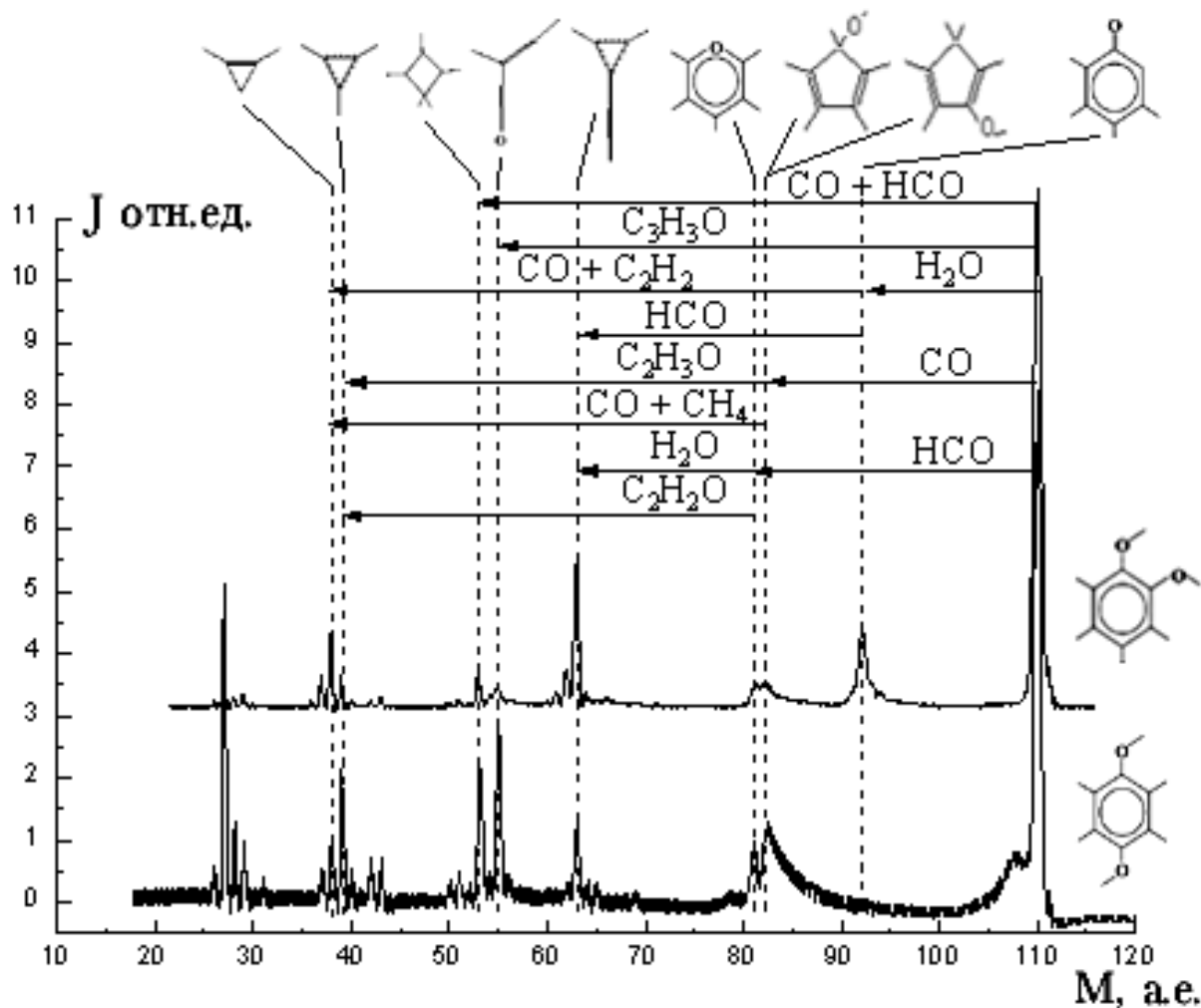
На рисунке 3.7 приведены масс-спектры ступенчатой фотоионизации гидрохинона (внизу) и катехола (вверху) при интенсивностях лазерного излучения, соответствующих глубокой фрагментации и  $\lambda$ , соответствующей первому максимуму в спектре поглощения РУМФИ (рис. 3.2.а,б). На спектрах указаны предлагаемые каналы образования и структура осколочных ионов.

В масс-спектрах обеих молекул наблюдаются одни и те же группы ионов, но имеются и различия, наиболее существенное из которых связано с появлением в масс-спектре катехола пика с массовым числом 92 ( $92^+$ ), отвечающего отщеплению  $H_2O$  от  $M^+$  (здесь и ниже в скобках указывается значение пороговой энергии образования фрагментного иона из невозбужденного  $M^+$ ):



Этот ион является наиболее интенсивным фрагментным ионом при плотности излучения  $\sim 3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Его появление является следствием внутримолекулярной Н-связи в катехоле и может быть использовано в

аналитических целях для различения изомеров. Как будет показано, с образованием иона  $C_6H_4O^+$  связаны и более высокие относительные интенсив-



**Рис. 3.7.** Масс-спектры ступенчатой ионизации катехола (вверху,  $\lambda = 280.5$  нм,  $\Phi = 1.4 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) и гидрохинона (внизу,  $\lambda = 298.1$  нм,  $\Phi = 2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>)

ности пиков фрагментных ионов с массой 63 ( $C_5H_3^+$ ) и 38 ( $C_3H_2^+$ ) (см. рис. 3.7) для катехола.

Для образования иона с массовым числом 82 предлагается следующий канал (в скобках указаны значения пороговой энергии для катехола/гидрохинона, соответственно):



Отщепление CO от  $M^+$  постулировано при анализе масс-спектров двухцветной лазерной ионизации [23] и электронного удара [30] фенола. Согласно работе [30] фрагментный ион имеет структуру 1,3-ц-пентадиена. В

нашем случае тогда следует ожидать образования иона со структурой 1,3-ц-пентадиен-5-ола для катехола и 1,3-ц-пентадиен-3-ола для гидрохинона. Пороговая энергия реакции (3.2.2) соответствует  $\lambda = 885$  нм и  $\lambda = 774$  нм для катехола и гидрохинона, соответственно, так что канал открыт при поглощении одного фотона во всей исследованной спектральной области. Это согласуется с тем, что ион  $82^+$  относится к группе ионов, появляющихся в масс-спектре при не слишком высоких интенсивностях излучения. Альтернативный канал образования  $82^+$ , связанный с отщеплением  $C_2H_4$  от  $M^+$ , включает более сложную перегруппировку и на основании наших оценок является более эндотермичным. К тому же мы не наблюдали аналогичного процесса при лазерной ионизации 1,2- $(CH_3O)_2C_6H_4$  (см. разд. 3.3), что можно объяснить отсутствием в этой молекуле гидроксильного Н, мигрирующего к кольцу.

В масс-спектре гидрохинона пик  $82^+$  имеет протяженный хвост в область больших масс, а пик  $M^+$  уширен в сторону меньших масс. Такая форма пиков во времяпролетных масс-спектрах характерна для процессов медленного распада с эффективным временем, сравнимым со временем пролета в пространстве с ускоряющим потенциалом (в нашем случае — от области ионизации до входа в пространство дрейфа). Уширение пика  $M^+$  обусловлено разделением ионов  $M^+$  и  $82^+$ , образовавшихся из  $M^+$  в пространстве дрейфа, в области ускоряющего потенциала между выходной сеткой дрейфовой трубы и детектором. Наблюдение метастабильного распада позволяет однозначно выделить пару "родительский ион"—"дочерний ион". По протяженности "хвоста" оценили константу скорости распада значением  $(2-3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

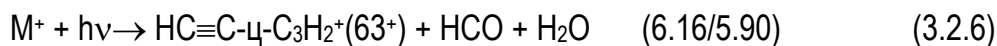
Проведя аналогичные рассуждения и оценки, предложим варианты процессов однофотонной диссоциации  $M^+$ , приводящих к образованию ионов  $81^+$ ,  $55^+$  и  $53^+$ :



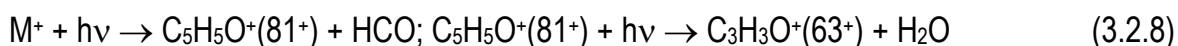
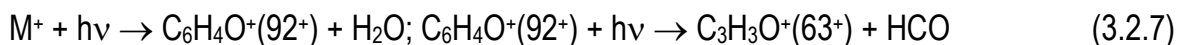


Процесс (3.2.5) в гидрохиноне при  $\lambda > 288$  нм ( $h\nu < 4.31$  эВ) идет за счет запаса колебательной энергии в  $M^+$  (см. выше).

Для инициирования процесса:



с образованием наиболее стабильного иона с массой 63 — этилциклопропенилия [29] — в нашей спектральной области необходимо поглощение не менее двух фотонов, поскольку запаса энергии  $M^+$  уже недостаточно, а ион  $63^+$  присутствует и в масс-спектрах, полученных при больших  $\lambda$ . Вероятность поглощения второго фотона  $M^{+*}$  с энергией возбуждения, превышающей пороговые для нескольких каналов диссоциации, в условиях наших экспериментов мала. Поэтому мы считаем, что второй фотон поглощается не  $M^{+*}$ , а фрагментными ионами  $92^+$  и/или  $81^+$  с большими сечениями поглощения:

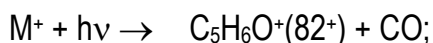


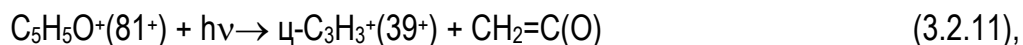
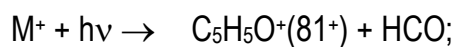
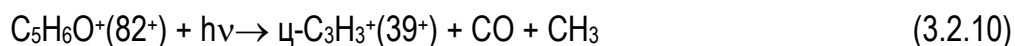
Поскольку канала (3.2.7) нет в гидрохиноне, ион  $63^+$  имеет большую относительную интенсивность в масс-спектре катехола. В пользу последовательного распада (3.2.8) для гидрохинона говорит наблюдаемое постоянство отношений токов  $63^+/81^+$  при изменении светового потока в широком (более чем порядок) диапазоне:  $(0.50 \pm 0.02)$  при  $\lambda = 298.1$  нм;  $(0.45 \pm 0.05)$  при  $\lambda = 305$  нм.

Из ионов с брутто-формулой  $C_3H_3^+$  (массовое число 39) наиболее стабильным является циклический изомер  $\eta-C_3H_3^+$  [85]. Анализ зависимостей масс-спектров от интенсивности (рис. 3.6.а,б) и оценки пороговых энергий показывают, что основной вклад в образование иона  $\eta-C_3H_3^+$  вносят не однофотонные процессы:



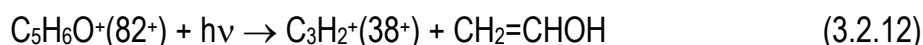
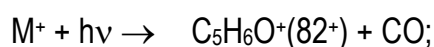
а следующие двухстадийные процессы:



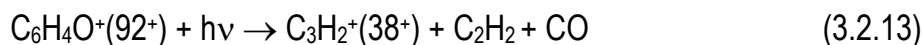


причем процесс (3.2.10) должен вносить меньший вклад, поскольку процесс образования иона  $82^+$  (3.2.2) характеризуется меньшей константой скорости.

Поглощение двух фотонов необходимо и для образования ионов  $38^+$ . Энергетически предпочтителен процесс отщепления нейтральных фрагментов CO и  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  с пороговой энергией 6.48/6.74 эВ для катехола/гидрохинона, соответственно. По рассмотренным выше для иона  $63^+$  соображениям процесс следует считать двухстадийным через промежуточное образование иона  $82^+$ :

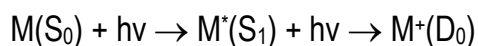


Более эндотермичным (пороговая энергия 7.65/7.91 эВ) является процесс с отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ , CO и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , который также протекает в две стадии:



Образование иона  $92^+$ , отсутствующего в масс-спектре гидрохинона, при ионизации катехола с последующей его диссоциацией по каналу (3.2.13) объясняет повышенную относительную интенсивность  $38^+$  в масс-спектре катехола.

Таким образом, установлено, что для соединений 1 и 2 в спектральном диапазоне 315–266 нм процессы ступенчатой ионизации преимущественно идут по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация":

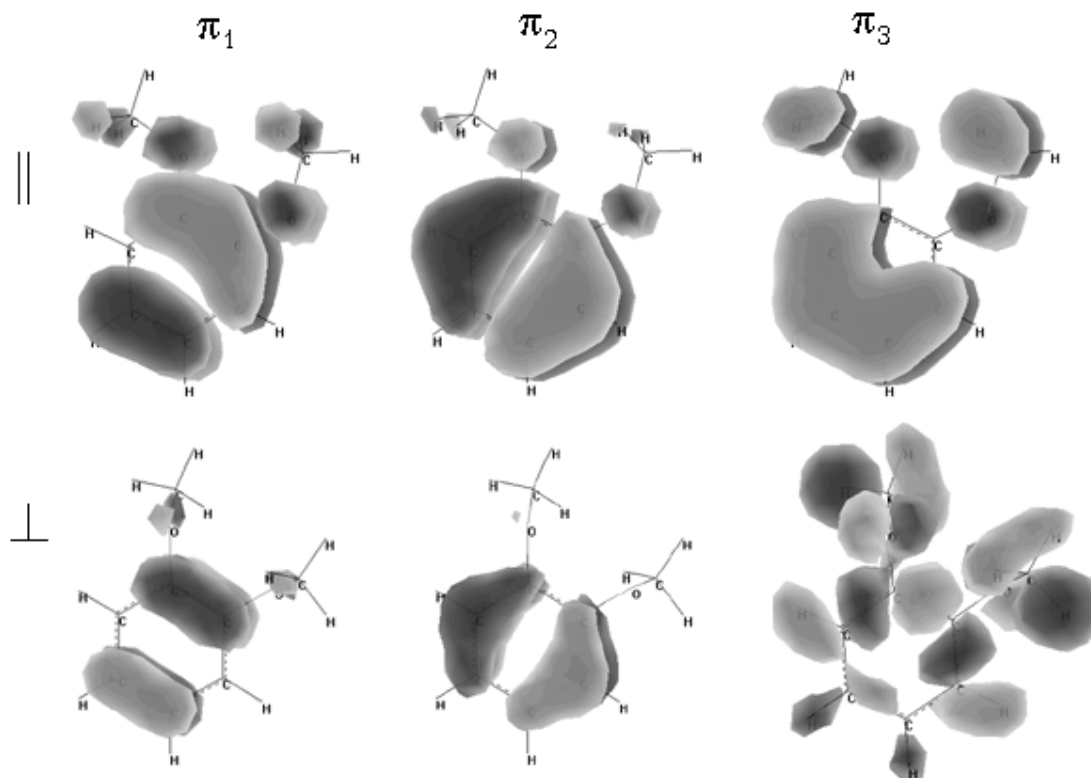


При интенсивности излучения до  $\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$  доминирует процесс двухступенчатой ионизации с генерацией молекулярных ионов. При увеличении интенсивности излучения происходит фрагментация за счет диссоциации молекулярного и осколочных ионов в результате поглощения по крайней мере еще одного фотона. Показано, что отличия в составе и

относительном выходе фотофрагментов обусловлены наличием внутримолекулярной водородной связи в катехоле.

### 3.3. 1,2-диметоксибензол

Следующее исследованное нами соединение — 1,2-диметоксибензол или вератрол. Заместители  $\text{OCH}_3$  присоединены к кольцу в тех же положениях, что и  $\text{OH}$ -группы в 1,2-дигидроксибензоле, однако имеется одно отличие, связанное с формой молекулы и ориентацией заместителей относительно плоскости кольца. На рис. 3.8 показаны три ВЗМО исследуемой молекулы, сосчитанные в плоской конформации (вверху) и в случае, когда метильные группы развернуты таким образом, что связи  $\text{C}-\text{O}$  перпендикулярны плоскости бензольного кольца (внизу).



**Рис. 3.8.** ВЗМО 1,2-диметоксибензола в плоской (вверху) и неплоской (внизу) конформациях

Из рисунков видно, что две первые  $\pi$ -орбитали сходны, а третья,  $\pi$ -орбиталь, отличается локализацией. Если третья по энергии орбиталь при плоской конформации напоминает третью МО катехола, то при неплоской она в гораздо большей степени сосредоточена на заместителях. Это отличие проявляется в изменении энергии орбитали. Из таблицы 3.3 видно, что лучшее согласие с

экспериментом [18] дает неплоская конформация. Теплота образования молекулы, вычисленная для двух предельных случаев ( $90^\circ$  и  $0^\circ$ ), также свидетельствует в пользу выхода метильных групп из плоскости кольца ( $-57.8$  ккал/моль против  $-52.7$  ккал/моль). Аналогичные расчеты для ионного состояния приводят к плоской конфигурации молекулярного иона ( $128.4$  ккал/моль против  $138.9$  ккал/моль). Вопрос о выходе метильных групп за плоскость кольца в диметоксибензолах обсуждался, в частности, в работах [34,40]. Теоретическая работа [34] предсказывает "перпендикулярное" положение метильных групп в основном состоянии. В экспериментальной работе [40] на основании спектральных зависимостей ионного тока при селективном возбуждении промежуточных состояний делается вывод о единственности конформации о-диметоксибензола в основном состоянии и о наличии барьера  $500 \text{ см}^{-1}$  для вращения метильных групп. Для ионных состояний, насколько нам известно, расчеты не проводились.

Таблица 3.3.

### Электронное строение вератрола

Формула	I-е ВС, эВ Состав	II-е ВС, эВ Состав	ПИБ <sub>1</sub> , эВ	ПИБ <sub>2</sub> , эВ	ПИБ <sub>3</sub> , эВ
1,2-С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (ОСН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (плоская), расчет	4.56 $0.58\pi_1\pi_1^* + 0.39\pi_2\pi_2^*$	5.44 $0.66\pi_1\pi_2^*$	8.52 $\pi_1$ Ph+O+O	9.25 $\pi_2$ Ph+O+O	11.54 $\pi_3$ Ph+O+O
1,2-С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (ОСН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (неплоская), расчет	4.72 $0.55\pi_1\pi_1^* - 0.43\pi_2\pi_2^*$	5.82 $-0.64\pi_1\pi_2^*$	8.45 $\pi_1$ Ph	8.99 $\pi_2$ Ph	10.18 n O+O+Ph
1,2-С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (ОСН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> эксперимент	4.44	5.48	8.15	9.03	10.00

Хотя, как видно из таблицы 3.3, описанные отличия и не затрагивают орбиталей, участвующих в переходах в нашей спектральной области, особое значение, как будет показано ниже, играет то, что молекула вератрола —

неплоская в основном состоянии. Отметим, что наличие метильных групп в заместителях приводит к большей, по сравнению с катехолом, плотности колебательных состояний в промежуточном для ионизации электронном состоянии, что может изменить фотофизические характеристики молекулы и механизм накопления энергии при лазерной ионизации.

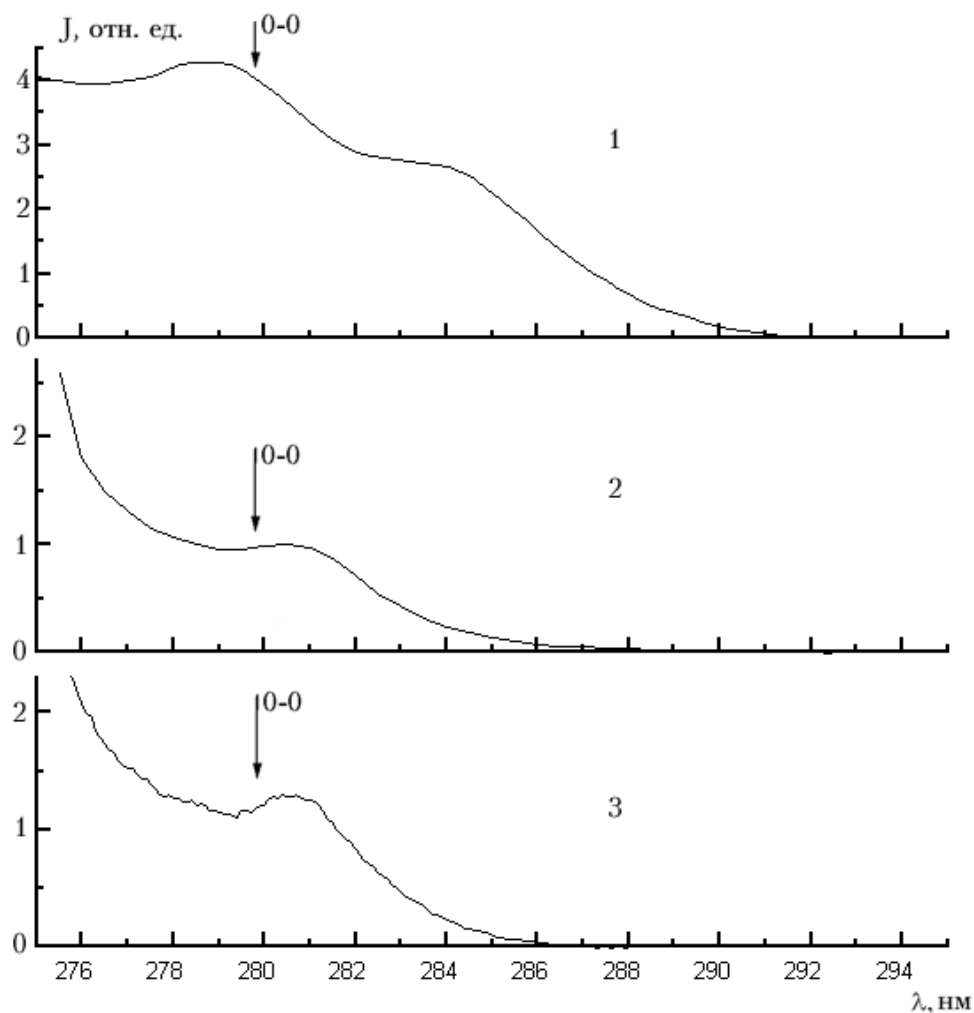
### ***Спектральные зависимости***

Для вератрола эксперименты проводились при давлении порядка  $10^{-4}$  Па и температуре 300 К.

На рисунке 3.9 приведены спектральные зависимости поглощения, полного тока и тока пороговых электронов для 1,2-диметоксибензола. Стрелкой отмечено положение 0-0 перехода (279.8 нм) по данным работы [40]. Сдвиг максимума в спектре поглощения в коротковолновую сторону на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  связан с возбуждением крутильных колебаний метильных групп [40] и наложением горячих переходов с термически заселенных уровней  $S_0$ .

Спектры полного тока и тока пороговых электронов подобны. Вклад резонансных процессов составляет не более 1%. Максимумы в этих спектрах сдвинуты в коротковолновую сторону относительно спектра поглощения. Сдвиг может быть объяснен увеличением сечения фотоионизации вибронных  $S_1$  состояний, заселяемых в  $S_1 \leftarrow S_0$  переходе, при уменьшении  $\lambda$ . Действительно, из HeI ФЭС [18] видно, что энергия фотонов в области 285–280 нм соответствует области увеличения вероятности фотоионизации за счет ионизационных переходов в первое возбужденное состояние  $M^+$  с вертикальной ЭИ 9.03 эВ.

Сопоставление спектров поглощения и полного тока говорит о том, что в нашей спектральной области ступенчатая ионизация идет через состояние  $S_1$ .

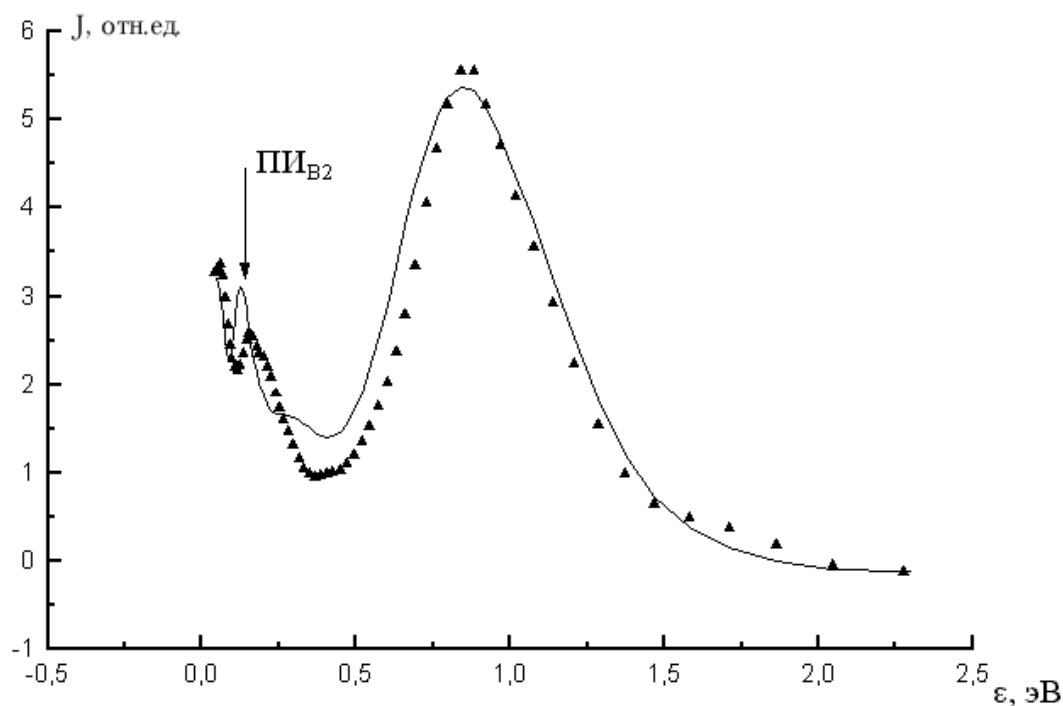


**Рис. 3.9.** 1,2-диметоксибензол. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр полного тока, 3 – спектр пороговых электронов

### **Фотоэлектронные спектры**

Так же, как и для дигидроксибензолов, воспользуемся фотоэлектронными спектрами для однозначного установления механизма набора энергии при ступенчатом возбуждении и ионизации 1,2-диметоксибензола.

Независимость формы ФЭС (см. рис. 3.10) от интенсивности лазерного излучения во всем спектральном диапазоне наших исследований и наличие в масс-спектрах при малых интенсивностях только молекулярных ионов говорят о том, что набор энергии идет по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация". Альтернативные механизмы — автоионизационная лестница и "возбуждение-диссоциация-ионизация" исключаются на основании рассужде-

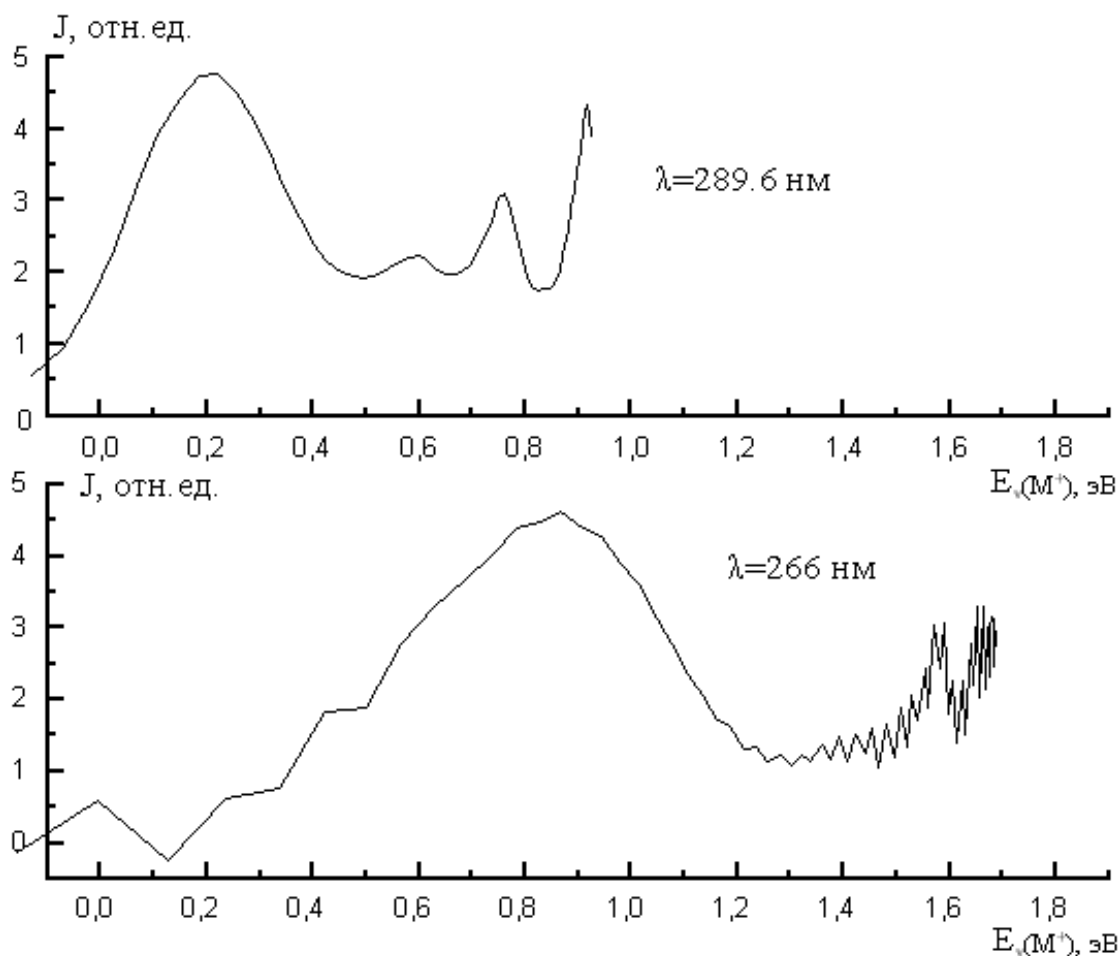


**Рис. 3.10.** ФЭС 1,2-диметоксибензола при  $\lambda = 266.1$  нм и двух интенсивностях лазерного излучения:  $\Phi = 3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (треугольники) и  $\Phi = 1 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (сплошная линия)

ний, аналогичных проведенным в разд. 3.2. Небольшое смещение пика 0.13 эВ обусловлено влиянием объемного заряда. Поскольку в ФЭС, полученных при всех доступных  $\lambda$  и  $\Phi$ , отсутствуют электроны с  $\varepsilon > 2E - I_1$ ,  $M^+$  образуются только при двухфотонной ионизации  $M$ :  $M + 2h\nu \rightarrow M^+ + e(\varepsilon)$ .

Генерируемые при лазерной ионизации ионы  $M^+$  в основном электронном состоянии характеризуются широким распределением по энергии колебательного возбуждения  $E_v = E - I_1 - \varepsilon$ . Как показывают приведенные на рис. 3.11 спектры, при длине волны  $\lambda = 266$  нм ( $E = 4.66$  эВ) с наибольшей вероятностью образуются  $M^+$  с  $E_v = 0.86$  эВ, при  $\lambda = 289.6$  нм ( $E = 4.28$  эВ) — с  $E_v = 0.2$  эВ. Полуширины распределений увеличиваются с увеличением энергии фотона (0.3 эВ при  $E = 4.28$  эВ и 0.55 эВ при  $E = 4.66$  эВ). Эти значения сопоставимы со значениями, определенными из HeI ФЭС [18] (0.45 эВ).





**Рис. 3.11.** Спектр энергий возбуждения молекулярного иона вератрола при  $\lambda = 289.6$  нм (вверху) и  $\lambda = 266$  нм (внизу)

Из таблицы 3.3 видно, что на коротковолновом пределе наших измерений возможна генерация молекулярных ионов в первом электронно-возбужденном состоянии  $D_1$ . В ФЭС, представленном на рис. 3.10, имеется группа электронов с максимумом в области 0.13 эВ, что согласуется со значением  $\Pi_{B2}$ , определенным по HeI ФЭС. Однако доля ионов в состоянии  $D_1$ , оцениваемая по площади соответствующего пика, не превышает 20% от общего количества молекулярных ионов, генерируемых при  $\lambda = 266$  нм, поэтому при анализе путей фрагментации предполагается, что родительским для всех осколочных ионов является молекулярный ион в основном электронном состоянии с запасом колебательной энергии, определяемым из соответствующего ФЭС.



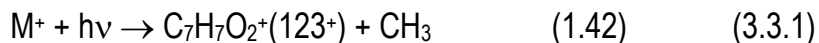
образованию молекулярного иона. При увеличении интенсивности лазерного излучения глубина фрагментации возрастает и в масс-спектре появляются все более легкие осколочные ионы, вплоть до  $C^+$ . Предложим каналы образования осколочных ионов, появляющихся при сравнительно малых интенсивностях (до  $1 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, см. рис. 3.12). Это ионы с массами 123, 95, 80, 65 и 41 а.е.м.

Как свидетельствуют данные квантовохимических расчетов (см. табл. 3.3), метильные группы в молекуле вератрола, находящейся в основном состоянии, перпендикулярны плоскости кольца. Вместе с тем, расчеты показывают, что молекулярный ион обладает плоской конфигурацией ( $\Delta H_f^0(M^+_{||}) = 128.4$  ккал/моль,  $\Delta H_f^0(M^+_{\perp}) = 138.9$  ккал/моль). Очевидно, что при ионизационном переходе основные изменения длин связей будут относиться к метильным группам. Согласно расчетам, наиболее заметные изменения равновесных расстояний (до 6%) относятся к метокси-группам и C–C связям с участием 1, 2-атомов углерода, а торсионные углы  $C_B-C_B-O-C$  меняются от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . В этом случае при ионизационном переходе должны возбуждаться колебания в области метокси-групп и в масс-спектре следует ожидать появления соответствующих фрагментов.

Действительно, у нижнего предела световых потоков наиболее интенсивным осколочным ионом является ион с массовым числом 123, отвечающий отщеплению  $CH_3$  группы от  $M^+$ . Определенная методом однофотонной фотоионизационной масс-спектрометрии энергия появления этого иона равна 9.03 эВ [28], что соответствует пороговой длине волны при двухфотонной ионизации 274.6 нм. Экстраполяция отношения интенсивностей токов ионов  $(M - CH_3)^+$  и  $M^+$  к нулевому световому потоку при  $\lambda = 266.1$  нм и  $\lambda = 276.0$  нм дает значение  $0.2 \pm 0.02$ . При больших  $\lambda$  отношение  $J(M - CH_3)^+/J(M^+)^+$  стремится к нулю с уменьшением светового потока.

Таким образом, на коротковолновом пределе измерений появление иона  $123^+$  связано как со спонтанным распадом молекулярного иона (об этом говорит короткий "хвост" в сторону больших масс, отвечающий метастабильному

распаду  $M^+$  в пространстве ускорения), так и с фотодиссоциацией  $M^+$ . При  $\lambda > 277$  нм образование этого иона идет только за счет фотодиссоциации.

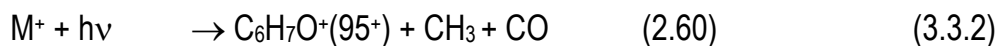


Значение пороговой энергии для процесса (3.3.1) говорит о том, что во всей исследованной спектральной области достаточно поглощения одного фотона молекулярным ионом для открытия этого канала. Процесс отщепления радикалов  $R = H, CH_3$  и  $C_2H_5$  наблюдался и при лазерной ионизации RO-монозамещенных бензола [27,69,43,84]. В согласии с нашими результатами во всех случаях считалось, что ионизация происходит по механизму "двухфотонная ионизация – фотодиссоциация  $M^{++}$ ".

С меньшей интенсивностью при малых световых потоках в масс-спектрах наблюдаются пики ионов с массовыми числами 95, 80, 65 и 41 (рис. 3.12). Процессы образования соответствующих ионов, по крайней мере, у нижнего предела интенсивностей лазерного излучения, связаны с однофотонной диссоциацией  $M^+$ .

Пик  $95^+$  уширен в область больших масс, а пик  $123^+$  — в сторону меньших масс (см. рис. 3.12), что является, как это было показано в разд. 3.2, свидетельством метастабильного распада  $123^+ \rightarrow 95^+$ . Наблюдение метастабильного распада позволяет однозначно фиксировать цепочку инициированных поглощением фотона процессов:  $M^+ \rightarrow 123^+ \rightarrow 95^+$ . Константу скорости распада оценили значением  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Массовому числу 95 отвечают две возможные брутто-формулы ионов —  $C_6H_7O^+$  и  $C_5H_3O_2^+$ , образующихся в следующих процессах:



Процесс (3.3.3) требует более сложных скелетных перестроек и является гораздо более эндотермичным, чем процесс (3.3.2). Кроме того, в работе [55] сообщалось о подобии масс-спектров активирующих столкновений ионов  $95^+$ , генерируемых электронным ударом из 1,2-диметоксибензола, и ионов

протонированного фенола  $C_6H_5ONH^+$ . Пороговая энергия процесса (3.3.2) рассчитана в предположении, что ион  $95^+$  имеет структуру протонированного иона фенола.

Массовому числу 80 также отвечают две брутто-формулы —  $C_6H_8^+$  и  $C_5H_4O^+$ . Более вероятным представляется образование углеводородного иона со структурой катиона 1,3-циклогексадиена. Нейтральные фрагменты однозначно фиксировать невозможно, но наименее эндотермическим процессом является процесс:



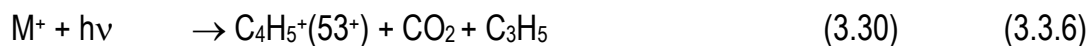
Отметим, что энергетические соображения не позволяют исключить образование ионов  $C_5H_4O^+$  со структурой катиона цикlopентадиенoна.

Ион  $65^+$  однозначно является углеводородным ионом  $C_5H_5^+$  с наиболее стабильной циклической структурой [29]. В масс-спектре электронного удара его образование связывается с распадом  $M^+$  с последовательным отщеплением  $CH_3$ ,  $CO$  и  $H_2CO$  [30]. Наши данные не противоречат такому механизму:



При больших интенсивностях возможно образование иона  $65^+$  из тяжелых осколочных ионов  $123^+$ ,  $95^+$ ,  $80^+$ .

Серия пиков  $53^+$ ,  $52^+$ ,  $51^+$ , вероятнее всего, отвечает образованию линейных углеводородных ионов  $C_4H_n^+$  ( $n = 5, 4, 3$ ) в процессах:



Необходимо отметить, что энергетические соображения не позволяют исключить и других вариантов для  $C_4H_n^+$ . Так, ион  $C_4H_4^+$  может иметь структуру циклобутадиена, а для иона  $C_4H_5^+$  имеется несколько близких по ЭО линейных структур.

Ион  $41^+$  может иметь две брутто-формулы:  $C_3H_5^+$  или  $OS^+CH$ . Более вероятным представляется образование углеводородного иона. Наиболее

стабильным является ион  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2^+$  [29], а из нейтральных фрагментов с брутто-формулой  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$  — радикал  $\cdot\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$  с энтальпией образования  $-20$  ккал/моль [98]. Пороговая энергия процесса фотодиссоциации  $\text{M}^+$  с образованием указанных выше фрагментов равна  $3.5$  эВ, то есть он может быть инициирован поглощением одного фотона. Однако энергетика допускает образование иона  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  в процессе однофотонной диссоциации  $\text{M}^+$  в комбинации и с другими нейтральными фрагментами.

Таким образом, замена атомов Н гидроксильных групп катехола на  $\text{CH}_3$  группы не приводит к изменению механизма лазерной ионизации. Электронная структура ВЗМО, участвующих в переходах в нашей спектральной области, также не претерпевает значительных изменений. Тем не менее, картины фрагментации катехола и вератрола при лазерной ионизации сильно различаются, что свидетельствует о специфических каналах фотодиссоциации  $\text{M}^+$  этих молекул, что, в частности, объясняется отсутствием в вератроле внутримолекулярной водородной связи и различием равновесных конфигураций молекулы вератрола в основном и ионном состояниях.

стабильным является ион  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2^+$  [29], а из нейтральных фрагментов с брутто-формулой  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$  — радикал  $\cdot\text{C}(\text{O})\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$  с энтальпией образования  $-20$  ккал/моль [98]. Пороговая энергия процесса фотодиссоциации  $\text{M}^+$  с образованием указанных выше фрагментов равна  $3.5$  эВ, то есть он может быть инициирован поглощением одного фотона. Однако энергетика допускает образование иона  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  в процессе однофотонной диссоциации  $\text{M}^+$  в комбинации и с другими нейтральными фрагментами.

Таким образом, замена атомов Н гидроксильных групп катехола на  $\text{CH}_3$  группы не приводит к изменению механизма лазерной ионизации. Электронная структура ВЗМО, участвующих в переходах в нашей спектральной области, также не претерпевает значительных изменений. Тем не менее, картины фрагментации катехола и вератрола при лазерной ионизации сильно различаются, что свидетельствует о специфических каналах фотодиссоциации  $\text{M}^+$  этих молекул, что, в частности, объясняется отсутствием в вератроле внутримолекулярной водородной связи и различием равновесных конфигураций молекулы вератрола в основном и ионном состояниях.

### 3.4. 2,4-дигидроксibenзальдегид и 3,4-диметоксипропиофенон

В разделах 3.2, 3.3 было показано, что ионизация диокси- и диметоксипроизводных бензола (соединения 1–3) через промежуточное  $\text{S}_1$ -состояние идет по механизму "ионизация-диссоциация". В этих соединениях нижние оптически заселяемые возбужденные состояния нейтралей связаны с переходами  $\text{np}^*$ -типа, а нижние ионные состояния — с удалением  $\text{p}$ -электронов. Как показывают расчеты (см. табл.3.4) и анализ литературных данных, в соединениях, рассматриваемых в настоящем разделе, первый оптический переход есть переход  $\text{np}^*$ -типа, а один из доступных в нашей спектральной области ПИ соответствует удалению  $\text{p}$ -электрона. Как обсуждалось в разделе 1.2, механизм ступенчатой ионизации зависит от спектрально-кинетических характеристик промежуточных состояний, которые связаны с орбитальной природой этих состояний. Требовалось выяснить, как отличие в

природе промежуточных и конечных состояний влияет на механизмы набора энергии и фрагментации при лазерной ионизации паров.

Лазерная ионизация паров некоторых ароматических альдегидов и кетонов исследовалась авторами работ [14,23,24,26,72,94,91]. Наиболее детально исследован бензальдегид. При возбуждении молекулы в  $T_1(n\pi^*)$  [91] или  $S_1(n\pi^*)$  [24] состояния ионизация осуществляется по механизму "ионизация-диссоциация". При возбуждении в расположенные выше синглетные состояния  $\pi\pi^*$ - типа обнаружен и механизм "диссоциация-ионизация" [14,23,25,26,72,94,91]. Как показано в Приложении 3, относительный вклад двух механизмов при прочих равных условиях зависит от параметров эксперимента (плотность мощности лазерного излучения и длительность лазерного импульса). Для представителей ароматических альдегидов и кетонов — бензальдегида и ацетофенона — последовательность нижних электронных состояний молекулярных ионов ( $M^+$ ) однозначно не установлена, так как ионизационные переходы в эти состояния из основного состояния молекул формируют в фотоэлектронных спектрах одну почти бесструктурную полосу (см., например, [63,67,79]). Поэтому мы выбрали в качестве объектов исследования 2,4-дигидроксibenзальдегид ( $2,4-(OH)_2HC(O)C_6H_3$ ) и 3,4-диметоксипропио-фенон ( $3,4-(OCH_3)_2C(O)C_2H_5C_6H_3$ ), в которых ионизационные переходы  $(n)^{-1}$  типа отделены по энергии, по крайней мере, от одного из двух переходов  $(\pi)^{-1}$  типа [19]. Это позволяет попытаться изучить влияние электронного состояния на процесс фрагментации молекулярных ионов. В таблице 3.4 приведены экспериментальные [18] и расчетные данные, относящиеся к исследуемым соединениям. В отличие от рассмотренных в разделах 3.2, 3.3 соединений, расчеты проводились по методу MINDO, поскольку для этого метода было обнаружено лучшее согласие в вычислениях энергии орбитали "неподеленной пары". Для расчетов электронных переходов использовался метод ZINDO/S с геометрией основного состояния, рассчитанной по методу MINDO.



Таблица 3.4

**Электронное строение 2,4-дигидроксibenзальдегида (ДОБ)  
и 3,4-диметоксипропиофенона (ДМП)**

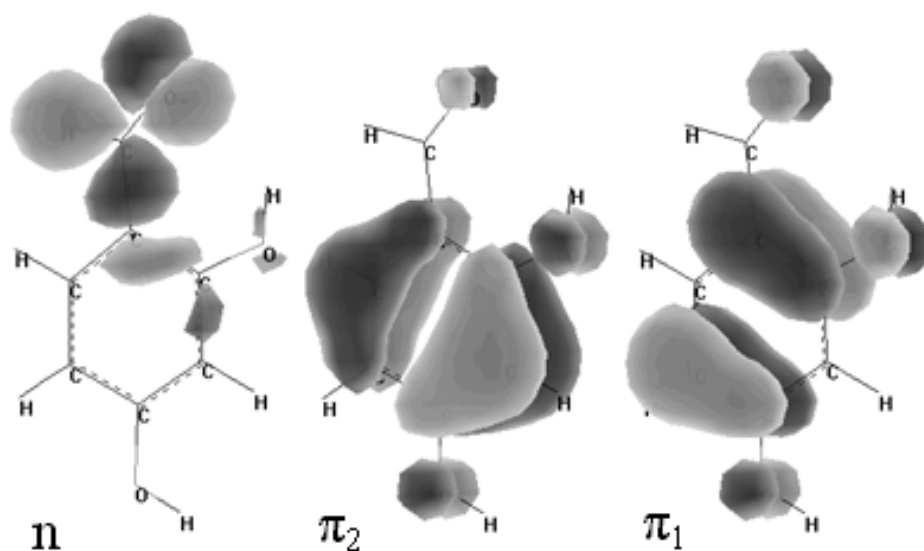
Соед-е	I-е ВС, эВ Состав	II-е ВС, эВ Состав	III-е ВС, эВ Состав	ПИ <sub>1</sub> , эВ	ПИ <sub>2</sub> , эВ	ПИ <sub>3</sub> , эВ
ДОБ	3.45 <sup>BP</sup>  0.59nπ <sub>1</sub> <sup>*</sup> – –0.38nπ <sub>3</sub> <sup>*</sup>	4.34 <sup>BP</sup>  3.99 <sup>BЭ</sup>  0.56π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> – –0.37π <sub>2</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup>	4.90 <sup>BP</sup>  4.61 <sup>BЭ</sup>  0.37π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> + +0.39π <sub>1</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup> – –0.39π <sub>2</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup>	8.83 <sup>BP</sup>  8.79 <sup>BЭ</sup>  π <sub>1</sub> Ph+O+O +O	9.38 <sup>BP</sup>  9.37 <sup>BЭ</sup>  π <sub>2</sub> Ph+O+O +O	9.67 <sup>BP</sup>  9.89 <sup>BЭ</sup>  n C=O + +Ph
ДМП	3.36 <sup>BP</sup>  0.59nπ <sub>1</sub> <sup>*</sup> – 0.38nπ <sub>3</sub> <sup>*</sup>	4.27 <sup>BP</sup>  4.07 <sup>BЭ</sup>  0.49π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> +0.32π <sub>1</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup>	4.91 <sup>BP</sup>  4.78 <sup>BЭ</sup>  0.47π <sub>1</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup> – –0.38π <sub>1</sub> π <sub>2</sub> <sup>*</sup> –0.36π <sub>2</sub> π <sub>1</sub> <sup>*</sup>	8.27 <sup>BP</sup>  8.24 <sup>BЭ</sup>  π <sub>1</sub> Ph+O+O	9.23 <sup>BP</sup>  9.06 <sup>BЭ</sup>  π <sub>2</sub> Ph+O+O	9.31 <sup>BP</sup>  9.25 <sup>BЭ</sup>  n C=O

(P) — расчет; (A) — адиаб. зн-е; (Э) — эксперимент; (B) — вертик. зн-е

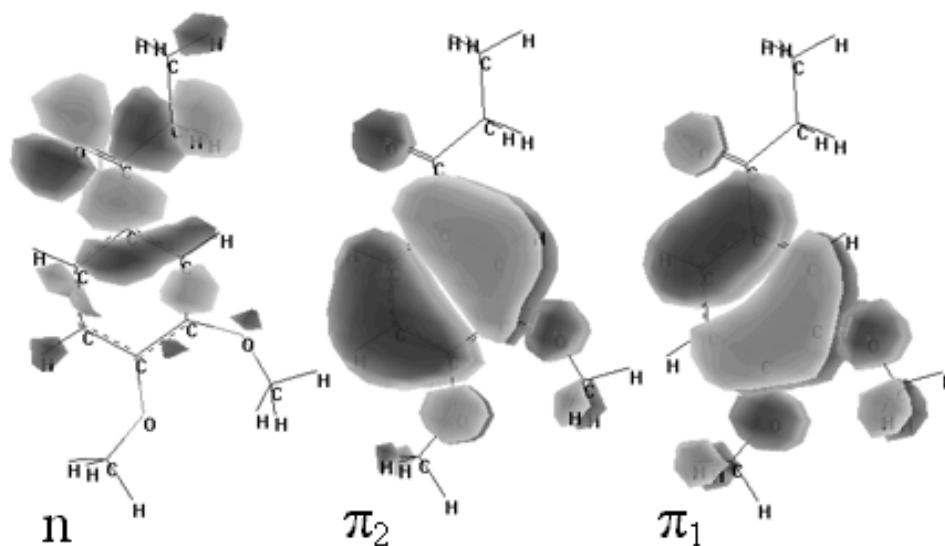
Последнюю следует оговорить особо. Дело в том, что в обоих соединениях одна из ВЗМО является орбиталью неподеленной пары атома кислорода (альдегидной группы или C=O связи, соответственно). Ее параметры во многом определяют электронную и пространственную структуру молекулы и природу электронных переходов. Поскольку в разных методах расчета учет взаимодействия орбиталей неподеленных пар неодинаков, отличаются и предсказываемые положения связи C=O относительно плоскости кольца (торсионный угол C<sub>B</sub>-C<sub>B</sub>-C-O). По аналогии с бензальдегидом и ацетофеноном — молекул, плоских в основном состоянии — значение торсионного угла C<sub>B</sub>-C<sub>B</sub>-C-O было выбрано равным нулю. Вращение гидроксильных групп в ДОБ приводит к предпочтительности плоской конформации (отличие ~ 7 ккал/моль), а вращение метильных групп — к незначительной (0.7 ккал/моль) предпочтительности "перпендикулярной" конформации (аналогично 1,2-диметоксибензолу), однако в этом случае

наблюдается худшее согласие расчетов ПИ с экспериментом. На основании приведенных соображений для обеих молекул были выбраны плоские конформации.

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены орбитали ДОБ и ДМП, соответственно, задействованные в приведенных в таблице 3.4 переходах и являющиеся существенными для дискуссии.



**Рис. 3.13.** ВЗМО молекулы 2,4-дигидроксibenзальдегида

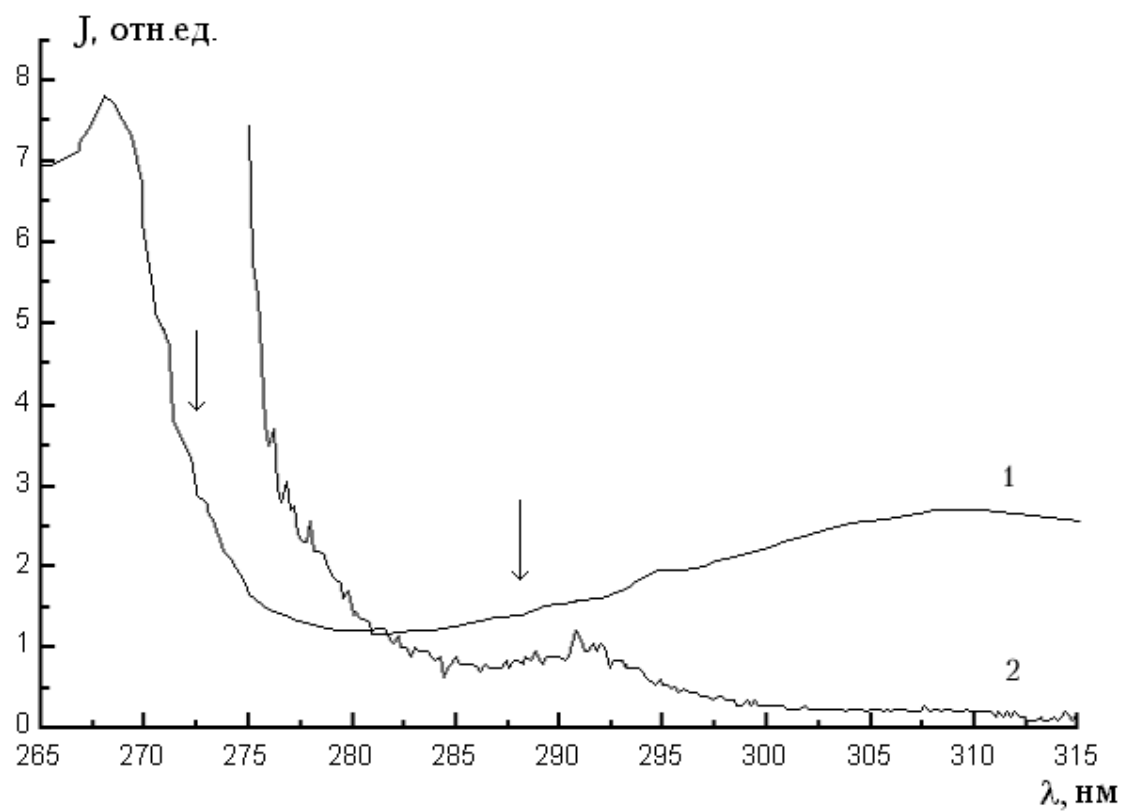


**Рис. 3.14.** ВЗМО молекулы 3,4-диметоксипропиофенона

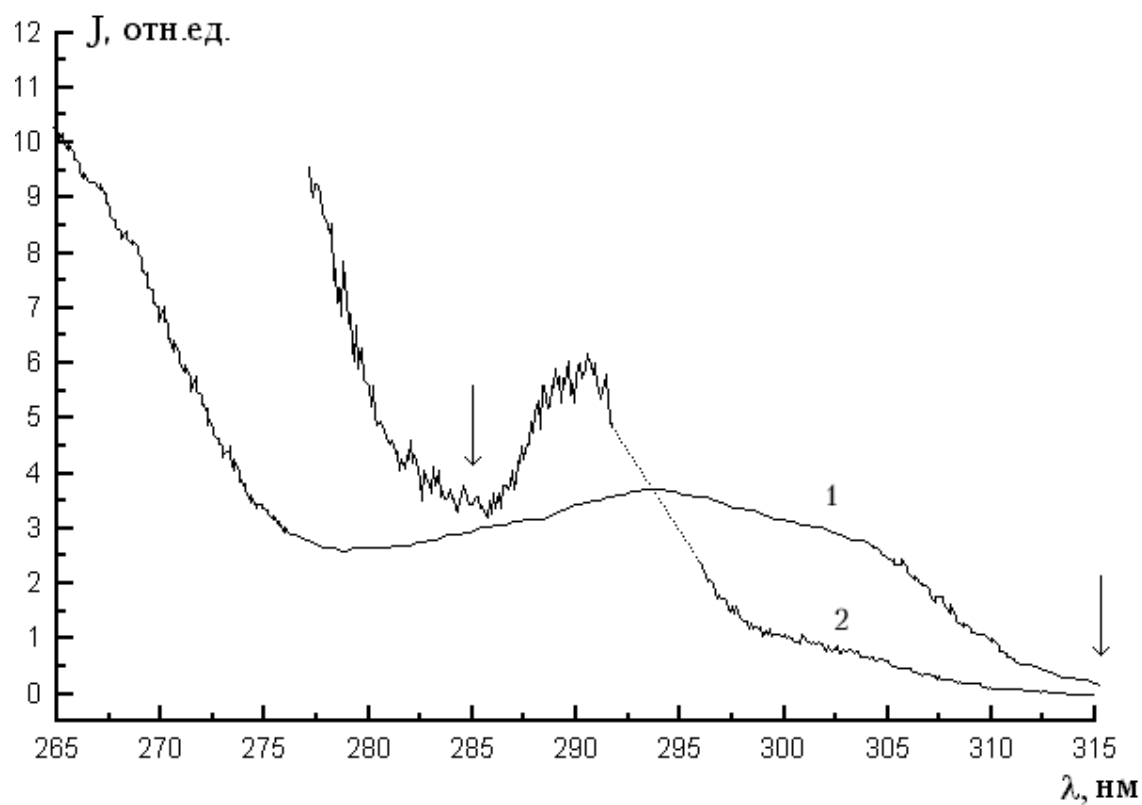
Эксперименты проводились при давлении  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па и температуре около 320 К. Ввиду малой эффективности ионизации, причины которой будут объяснены ниже, сигналы регистрировались в режиме счета электронов.

### ***Спектральные зависимости***

На рисунках 3.15.а,б приведены спектры поглощения и нормированные на квадрат светового потока спектральные зависимости полного тока ионизации паров 2,4-дигидроксibenзальдегида (ДОБ) и 3,4-диметоксипропиофенона (ДМП). В спектральную область наших исследований попадает по две полосы поглощения с максимумами 311 и 269 нм для ДОБ и 305 и 259 нм для ДМП. Полосы бесструктурны. Максимумы первых полос поглощения значительно сдвинуты от длинноволновых границ, что свидетельствует о заметном изменении равновесных конфигураций молекул при возбуждении. То же самое справедливо и для второй полосы в ДМП. Соответствующая полоса в спектре ДОБ характеризуется намного более резким спадом от максимума в красную сторону, то есть в этом случае равновесные конфигурации основного и возбужденного состояний близки.



**Рис. 3.15.а.** Спектр поглощения (кривая 1) и спектр полного тока (кривая 2) 2,4-дигидроксibenзальдегида



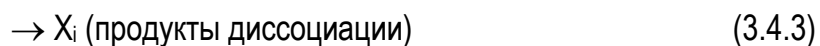
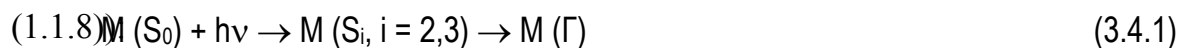
**Рис. 3.15.б.** Спектр поглощения (кривая 1) и спектр полного тока (кривая 2) 3,4-диметоксипропиофенона

Квантовохимические расчеты позволили отнести полосы в спектре ДОБ к  $S_2(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$  и  $S_3(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$  переходам  $\pi\pi^*$  типа. Низшее синглетное возбужденное электронное состояние  $S_1(^1A'')$   $\pi\pi^*$  типа, согласно расчетам, лежит на 1 эВ ниже  $S_2$  состояния, но оно не проявляется в наших спектрах поглощения, так как по имеющимся для бензальдегида данным коэффициент поглощения для перехода в состояние  $\pi\pi^*$  в 60–70 раз меньше коэффициента поглощения в переходе  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ . Расчеты свидетельствуют и о том, что в области энергий ниже  $S_2(\pi\pi^*)$  состояния расположено не менее 4-х триплетных термов, причем нижний из них является уровнем  $\pi\pi^*$  типа. Вывод о  $\pi\pi^*$  характере  $T_1$  состояния гидрокси- и метокси- производных бензальдегида был сделан и авторами работы [22] на основании измерений времен затухания фосфоресценции замороженных растворов. В то же время с учетом различия в точности расчетов синглетных и триплетных состояний можно утверждать, что  $T_1$  состояние гидроксибензальдегидов практически вырождены [66].

Стрелки на рис. 3.15.а,б указывают пороговые длины волн, соответствующие значениям  $0.5 \cdot I_i$  ( $i = 1, 2$ ), где  $I_i$  — адиабатические энергии ионизации с генерацией молекулярных ионов в  $i$ -том электронном состоянии. Их значения оценены с точностью  $\pm 0.1$  эВ из HeI фотоэлектронных спектров [19]. В случае ДОБ половинное значение первой адиабатической энергии ионизации ( $\sim 4.3$  эВ) превышает максимум первой полосы поглощения, и порог ионизации определяется значением адиабатической энергии ионизации. Однако резкий рост тока у 282 нм совпадает с началом второй полосы поглощения. Для ДМП красная граница поглощения совпадает со значением  $0.5 \cdot I_1$  и на спектральной зависимости полного тока формируется максимум, соответствующий  $S_2 \leftarrow S_0$  переходу. Его сдвиг относительно максимума в спектре поглощения можно объяснить увеличением при уменьшении  $\lambda$  сечений ионизации вибронных состояний, заселяемых при поглощении первого фотона.

Последующий рост тока у 285 нм начинается несколько раньше второй полосы спектра поглощения ДМП, что связано с увеличением сечения ионизации за счет генерации  $M^+$  в первом возбужденном электронном состоянии. Указанные особенности спектральных зависимостей полного тока свидетельствуют о том, что лазерная ионизация инициируется поглощением фотонов в  $S_2 \leftarrow S_0$  и  $S_3 \leftarrow S_0$  переходах.

При сравнимых условиях эксперимента (давления, световые потоки) наблюдаемые при лазерной ионизации ДОБ и ДМП токи значительно меньше, чем для дигидрокси- и диметокси- производных бензола (разд. 3.2, 3.3). Такое же соотношение токов при лазерной ионизации излучением 266 нм бензальдегида и 4-оксибензальдегида по сравнению с фенолом наблюдали авторы [23]. Уменьшение эффективности ступенчатой ионизации связано с процессами перераспределения энергии в промежуточном состоянии с образованием продуктов, ионизация которых затруднена в условиях эксперимента. К ним, в частности, относятся процессы диссоциации. Так как максимальная энергия фотонов в наших экспериментах равна 4.66 эВ, а энергии ионизации фрагментов превышают это значение, то их ионизация возможна только при поглощении двух фотонов. Это маловероятно, по крайней мере, в нижней области диапазона световых потоков. Таким образом, при небольших световых потоках схема процессов при лазерном возбуждении паров может быть представлена следующим образом (частный случай процессов (1.1.3)–



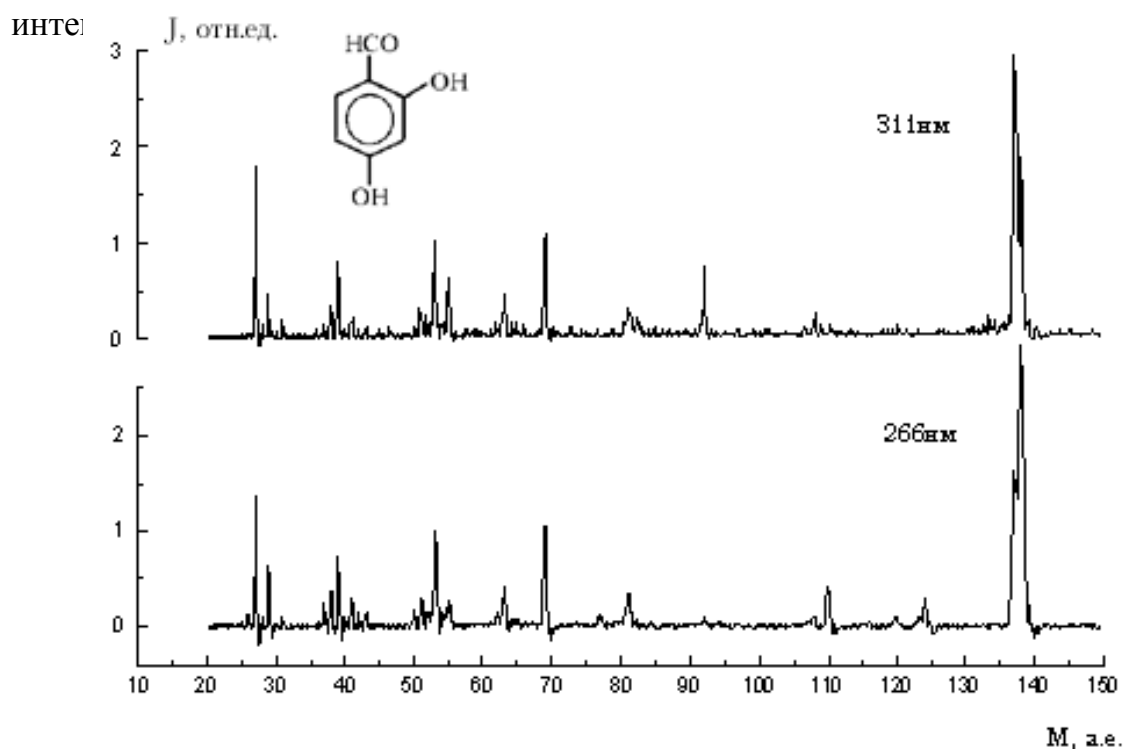
В схеме учтена возможность несовпадения начального для ионизации и диссоциации состояния  $\Gamma$  с оптически заселяемым за счет процессов внутримолекулярного перераспределения энергии. Процесс (3.4.3) не дает вклада в регистрируемые токи, но влияет на эффективность ионизации.

Помимо процессов диссоциации на эффективность ионизации могут влиять процессы интерконверсии промежуточного состояния, обсуждаемые ниже.

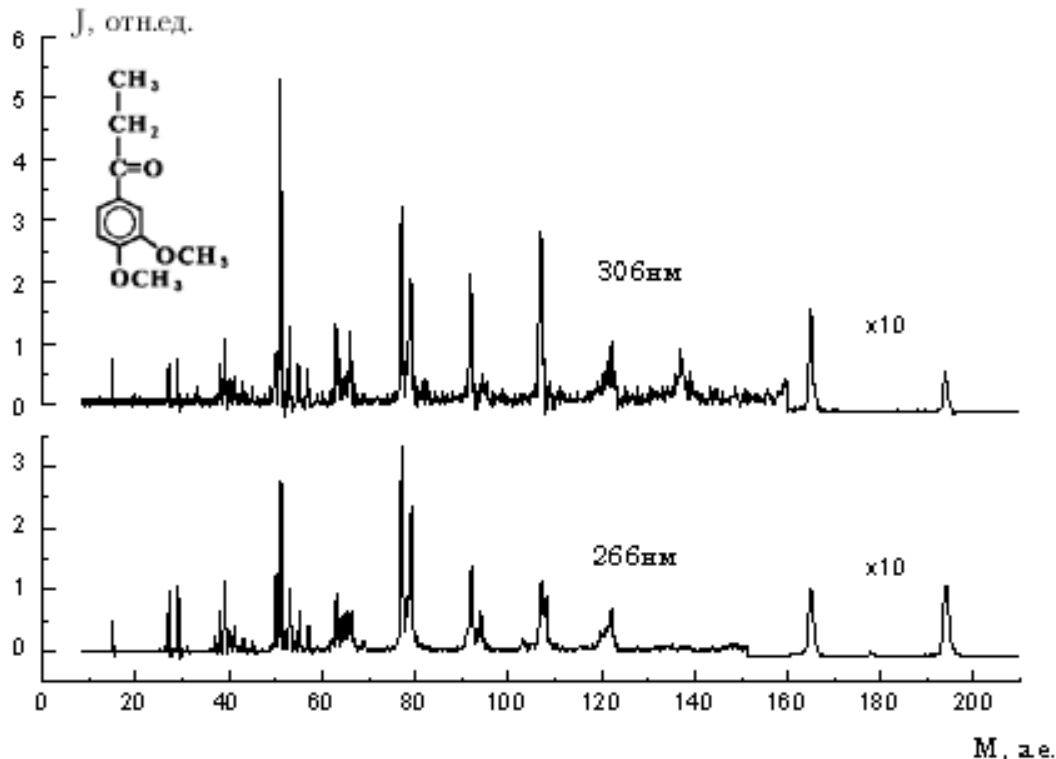
В верхней части диапазона световых потоков возможна ионизация нейтральных фрагментов  $X_i$  в результате поглощения двух фотонов:



При увеличении интенсивности излучения скорость процесса (3.4.4) растет, но уменьшается относительный по сравнению с каналом ионизации промежуточного состояния (3.4.2) выход диссоциации  $k / (k + \sigma_i \Phi)$ , где  $k$  — константа скорости диссоциации по всем открытым каналам,  $\sigma_i$  — сечение ионизации промежуточного состояния,  $\Phi$  — плотность потока фотонов. Об изменении относительного вклада двух механизмов ионизации при увеличении интенсивности излучения можно говорить только после анализа кинетики процессов (3.4.1)–(3.4.4). Но необходимая для этого информация отсутствует. Заметим, что  $M^+$  остается одним из наиболее интенсивных ионов и при максимальных доступных в наших экспериментах световых потоках. Поэтому механизм "ионизация-диссоциация" имеет место во всем диапазоне



**Рис. 3.16.а.** Масс-спектры ступенчатой ионизации ДОБ при ионизации через  $S_2$  (вверху) и  $S_3$  (внизу) состояния.  $\Phi = 7 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

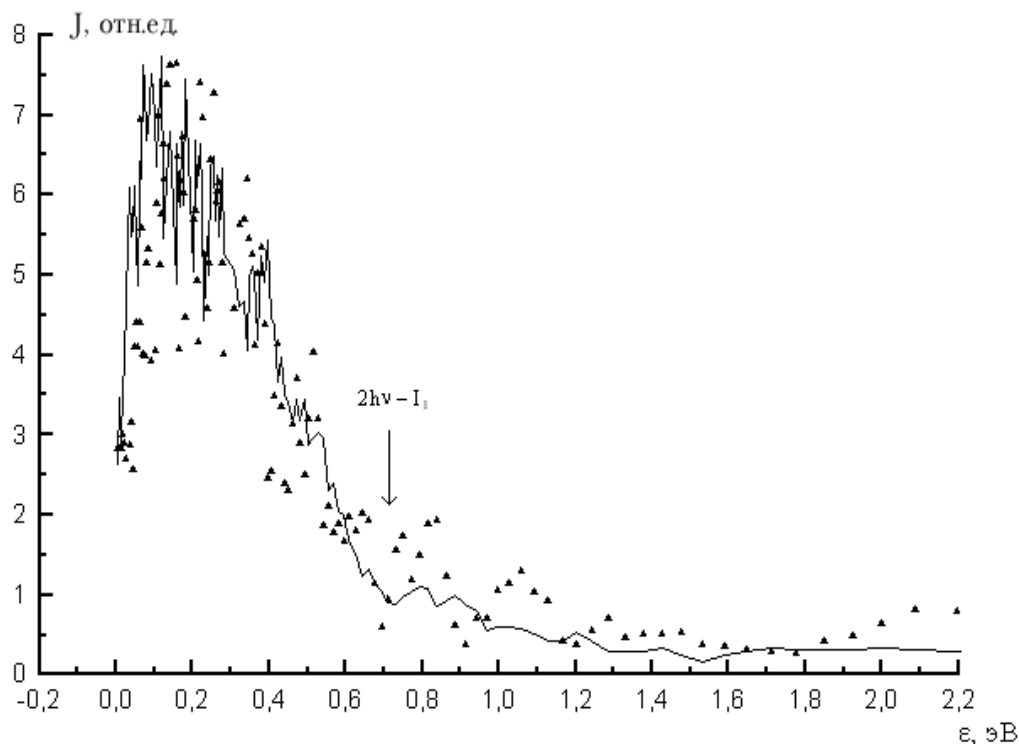


**Рис. 3.16.б.** Масс-спектры ступенчатой ионизации ДМП при ионизации через  $S_2$  (вверху) и  $S_3$  (внизу) состояния.  $\Phi = 8 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

Насколько нам известно, фотодиссоциация паров ДОБ и ДМП не исследована. При возбуждении бензальдегида в  $S_2$  и  $S_3$  состояния с большим квантовым выходом происходит отщепление CO [37], а фотохимия ацетофенона связана с разрывом  $C_6H_5C(O)-CH_3$  связи [38]. Диссоциация происходит из триплетного (-ных) состояния (-ний) с константами скорости, не превышающими

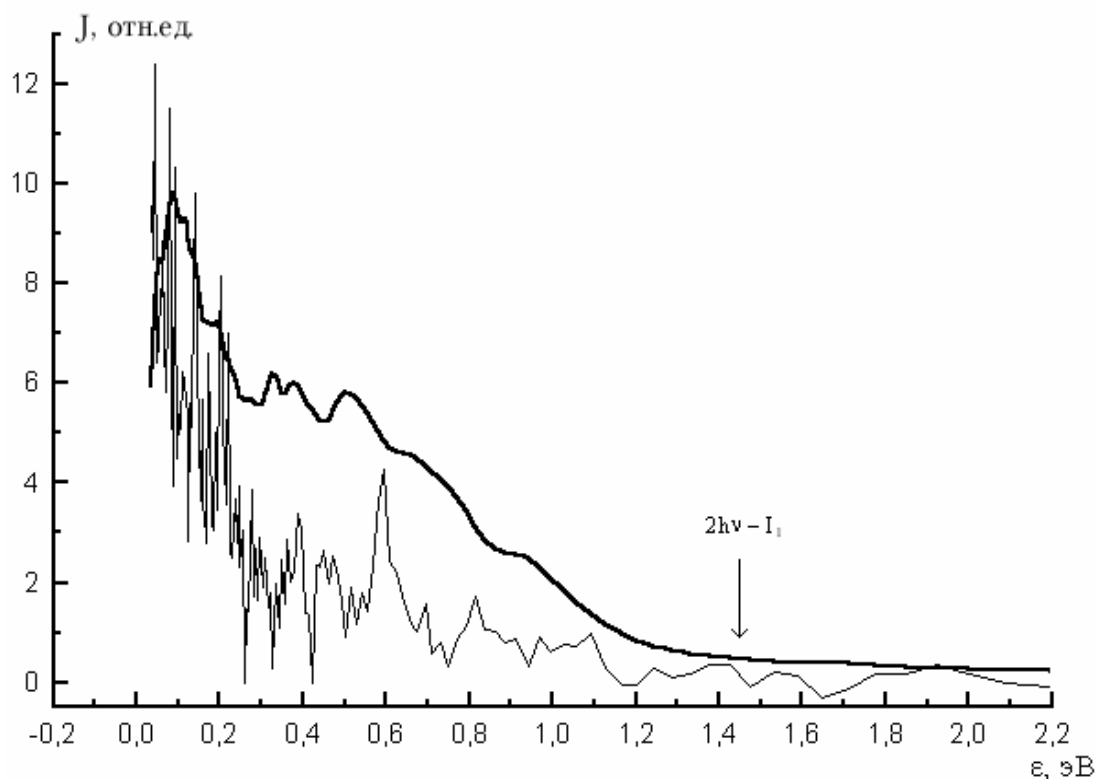
$5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup> [26,37,38]. В масс-спектрах лазерной ионизации ДОБ и ДМП наблюдаются ионы ( $110^+$  и  $165^+$  соответственно), появление которых можно приписать ионизации фрагментов распада из промежуточного состояния по каналам, аналогичным указанным выше (рис. 3.16.а,б). Однако эти ионы могут генерироваться и за счет фотодиссоциации  $M^+$ . Отметим, что вклад процессов диссоциации из промежуточного состояния в ток заряженных частиц может быть существенным только при условии  $k \geq \sigma_1 \Phi$ .





**Рис. 3.17.а.** ФЭС ДОБ при  $\Phi = 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (треугольники)  
 $\Phi = 1.2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (сплошная линия).  $\lambda = 266$  нм.

Как уже говорилось в разделах 3.2, 3.3, при выполнении этого условия фотоэлектронные спектры лазерной ионизации должны зависеть от светового потока. ФЭС ДОБ и ДМП представлены на рисунках 3.17.а,б. Качество спектров связано с низким уровнем электронного сигнала в канале фотоэлектронного спектрометра, причины чего были рассмотрены выше. Стрелками на рисунках отмечены значения кинетической энергии электронов  $\varepsilon$ , отвечающие образованию невозбужденных  $M^+$  из невозбужденных молекул при поглощении двух фотонов:  $\varepsilon_m = 2h\nu - I_1(M)$ . В спектрах отсутствуют электроны с большими кинетическими энергиями. Значительная часть электронов в ФЭС ДОБ имеет кинетическую энергию в интервале 0–0.5 эВ, что соответствует генерации  $M^+$  с энергиями возбуждения 0.3–0.8 эВ.



**Рис. 3.17.б.** ФЭС ДМП при  $\Phi = 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (внизу) и  $2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (вверху).  $\lambda = 266$  нм.

Из рисунка 3.17.а видно, что для ДОБ распределение интенсивности в ФЭС при  $\lambda = 266$  нм с точностью до 10% не меняется при увеличении интенсивности излучения в 6 раз. Таким образом, в ДОБ, как и в соединениях 1–3, фрагментные ионы образуются по механизму "возбуждение-ионизация-диссоциация".

В фотоэлектронных спектрах ДМП (рис. 3.17.б), как и в ФЭС ДОБ, преимущественно представлены электроны с  $\varepsilon < \varepsilon_m$ . Подчеркнем, что увеличение  $\lambda$  приводит к линейному по энергии фотона сдвигу  $\varepsilon_m$  в фотоэлектронных спектрах. При низких световых потоках в спектрах, полученных при возбуждении излучением с  $\lambda = 266$  и 275 нм, наблюдается увеличение тока электронов в области энергий, соответствующих образованию электронновозбужденных  $M^+$  с  $I_2 \approx 8.7$  эВ. Но в отличие от ДОБ, при увеличении светового потока обнаружено значительное увеличение в фотоэлектронных спектрах доли электронов с энергиями в диапазоне 0.3–1.0 эВ (рис. 3.17.б). Такое изменение может быть связано как с двухфотонной

ионизацией радикала 3,4-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO (пик 165<sup>+</sup>, интенсивность которого сравнима с интенсивностью M<sup>+</sup> во всем диапазоне плотностей мощности лазерного излучения, за исключением его нижней границы — 10<sup>6</sup> Вт/см<sup>2</sup>), так и с процессами внутримолекулярного перераспределения энергии в промежуточном состоянии.

Последние приводят к безызлучательному заселению электронных состояний, расположенных по энергии ниже оптически заселяемого уровня, с большим запасом энергии колебательного возбуждения, распределенной по многим колебательным модам, включая неактивные по Франку-Кондону для ионизационных переходов. Например, энергия 0<sup>0</sup> уровня триплетного ππ\* состояния ДОБ согласно нашим расчетам, исправленным на отклонение расчетного и экспериментального значений для бензальдегида, равна 3.2 эВ. При возбуждении излучением 266 нм избыток энергии в этом состоянии — ~ 1.5 эВ. Энергии еще одного фотона достаточно для ионизации только тех триплетных состояний, у которых на активных для ионизации колебательных модах сосредоточена энергия ≥ 0.8 эВ. Возбужденные молекулы с распределением энергии возбуждения по колебательным состояниям, не удовлетворяющим этому условию, ионизируются только при поглощении двух фотонов. Если  $k_1 \geq \sigma_i \Phi$  ( $k_1$  — константа скорости безызлучательного распада заселяемого оптически ("светлого") состояния), то при увеличении светового потока  $\Phi$  изменяются относительные заселенности "светлого" и "темных" электронных состояний, то есть электронная природа начального для процесса ионизации (3.4.2) состояния Г(М). Это может сопровождаться изменением фотопотока, что в свою очередь приводит к изменению фотоэлектронных спектров ДОБ и ДМП должно быть связано с особенностями безызлучательных переходов после заселения "светлых" состояний. Молекула ДОБ относится к классу бифункциональных производных бензола с внутримолекулярной Н-связью, для которых в отличие от других ароматических альдегидов при возбуждении в переходе  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$  наблюдалась флуоресценция с большим (до 10000 см<sup>-1</sup>) стоксовым

сдвигом [42,51,75,82,83,]. Флуоресценция связывается с излучательным переходом из  $S_2(\pi\pi^*)$  состояния после быстрого внутримолекулярного переноса протона. Такая флуоресценция наблюдалась и при возбуждении паров 2-гидроксibenзальдегида [42,75], электронная структура которого близка к структуре ДОБ. Константа скорости переноса протона в этом случае  $\sim 10^9 \text{ c}^{-1}$  и определяется конкуренцией с внутренней конверсией  $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$  [83]. В то же время для пропиофенона при возбуждении в  $S_2(\pi\pi^*)$  и  $S_3(\pi\pi^*)$  состояния обнаружена не флуоресценция, а интенсивная фосфоресценция с характеристиками, типичными для излучательного распада  $S_1(n\pi^*)$  состояния [63]. Если эти особенности безызлучательных переходов сохраняются и для исследованных нами молекул, то следует ожидать большего веса синглетных состояний в начальном для ионизации состоянии Г для ДОБ, чем для ДМП.

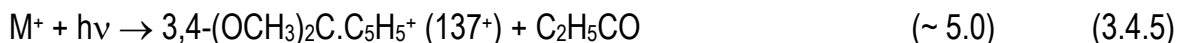
### ***Механизм "диссоциация-ионизация" в ДМП***

Из рисунка 3.16.б видно, что в масс-спектрах ДМП, полученных при ионизации в длинноволновой области, имеется ион  $137^+$ , отсутствующий в масс-спектре при  $\lambda = 266 \text{ нм}$ . Наблюдаются и другие отличия. Отношение токов ионов  $165^+$  и  $M^+$  в масс-спектре при  $\lambda = 306 \text{ нм}$  в 2–2.5 раза больше, чем в масс-спектре при  $\lambda = 266 \text{ нм}$ .

Указанные отличия могут быть связаны как с промежуточным ( $S_2$ ,  $S_3$ ), так и с конечным состоянием ( $D_0$ ,  $D_1$ ). Из фотоэлектронных спектров следует, что при  $\lambda = 266 \text{ нм}$  образуются  $M^+$  не только в основном электронном состоянии, но и в следующих двух возбужденных электронных состояниях, одно из которых связано с удалением  $n(O)$  электронов карбонильной группы (см. табл. 3.4 и рис. 3.14). Такой ионизационный переход сопровождается изменением электронной плотности на карбонильной группе, что должно способствовать диссоциации с разрывом соседних связей. Однако, отмеченные особенности масс-спектров не коррелируют с таким различием в природе электронных состояний  $M^+$ , заселяемых при длинноволновом и коротковолновом

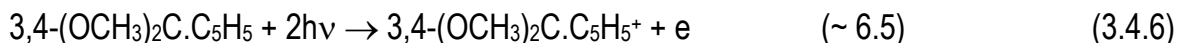
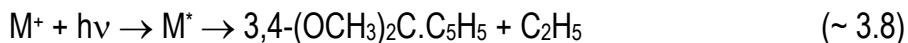
возбуждении. В связи с этим можно подчеркнуть, что разрыв второй  $\alpha$ -связи наблюдается в обеих молекулах при ионизации во всем спектральном диапазоне.

Энергетически ионы  $137^+$  не могут образовываться при однофотонной диссоциации  $M^+$  в нашем спектральном диапазоне:



Тогда их образование при  $\lambda = 306$  нм связано с тем, что при возбуждении в  $S_2(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$  переходе образуются радикалы  $(CH_3O)_2C_6H_3$  с оценочным значением  $I_1 \approx 6.7$  эВ, двухфотонная ионизация которых и приводит к появлению пика  $137^+$ . При увеличении энергии фотонов открываются другие каналы распада с бóльшими, чем для образования  $(CH_3O)_2C_6H_3$ , константами скорости. Ионизация образующихся фрагментов дает в масс-спектре те же пики, что и диссоциация  $M^+$  (см. ниже).

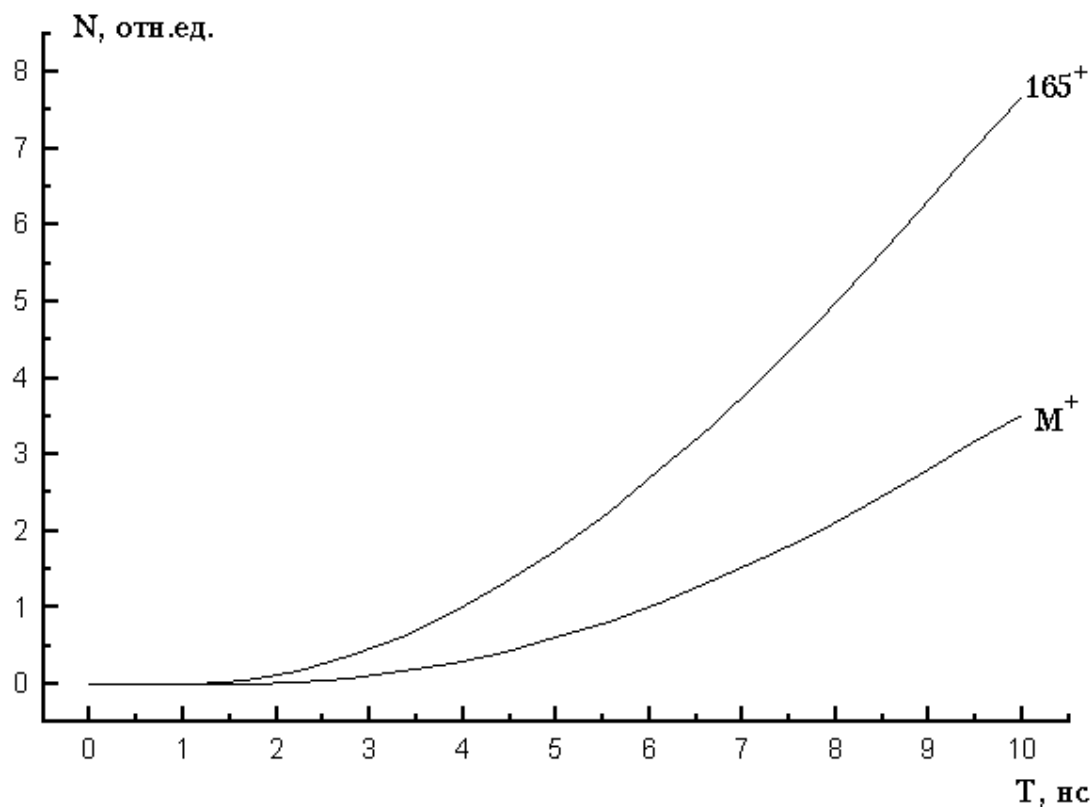
Бóльшая относительная интенсивность пика ионов  $165^+$  при  $\lambda = 306$  нм может быть объяснена бóльшим вкладом механизма "диссоциация-ионизация" при ионизации через  $S_2$  состояние: происходит диссоциация ДМП с разрывом связи  $3,4-(CH_3O)_2C_6H_3C(O)-C_2H_5$  с последующей двухфотонной ионизацией фрагментов:



Включение механизма "диссоциация-ионизация", как отмечалось выше, объясняет и обнаруженное перераспределение интенсивности в фотоэлектронных спектрах при увеличении светового потока.

Поскольку за исключением процессов  $M + h\nu \rightarrow M^* \rightarrow M - C_2H_5$ ,  $M + h\nu \rightarrow M^* \rightarrow M - C_2H_5C(O)$  в ДМП наличия других каналов "диссоциация-ионизация" не было подтверждено, для идентификации процессов образования фрагментных ионов исходили из механизма "ионизация-диссоциация". При анализе каналов фрагментации учитывались варианты образования легких осколочных ионов из тяжелых осколочных ионов. Необходимость этого

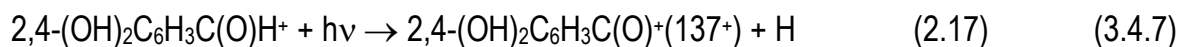
иллюстрируется графиком (рис. 3.18), построенным на основании кинетических уравнений, приведенных в Приложении 3, с начальными и конечными условиями, определенными из масс-спектров. Видно, что на протяжении всего лазерного импульса концентрация ионов  $165^+$  в области ионизации сравнима с концентрацией  $M^+$ , и эти ионы могут быть родительскими для более легких фрагментов.



**Рис. 3.18.** Динамика изменения концентраций  $M^+$  и  $165^+$  за время лазерного импульса при фрагментации ДМП

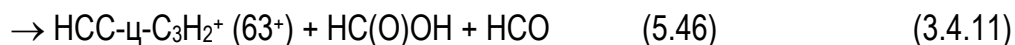
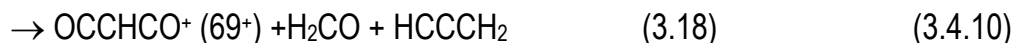
### **Фрагментация 2,4-дигидроксибензальдегида**

Наиболее интенсивным фрагментным ионом в масс-спектрах ДОБ во всем исследованном диапазоне  $\lambda$  и  $\Phi$  является ион, отвечающий разрыву одной из  $\alpha$ -связей карбонильной группы  $M^+$ :

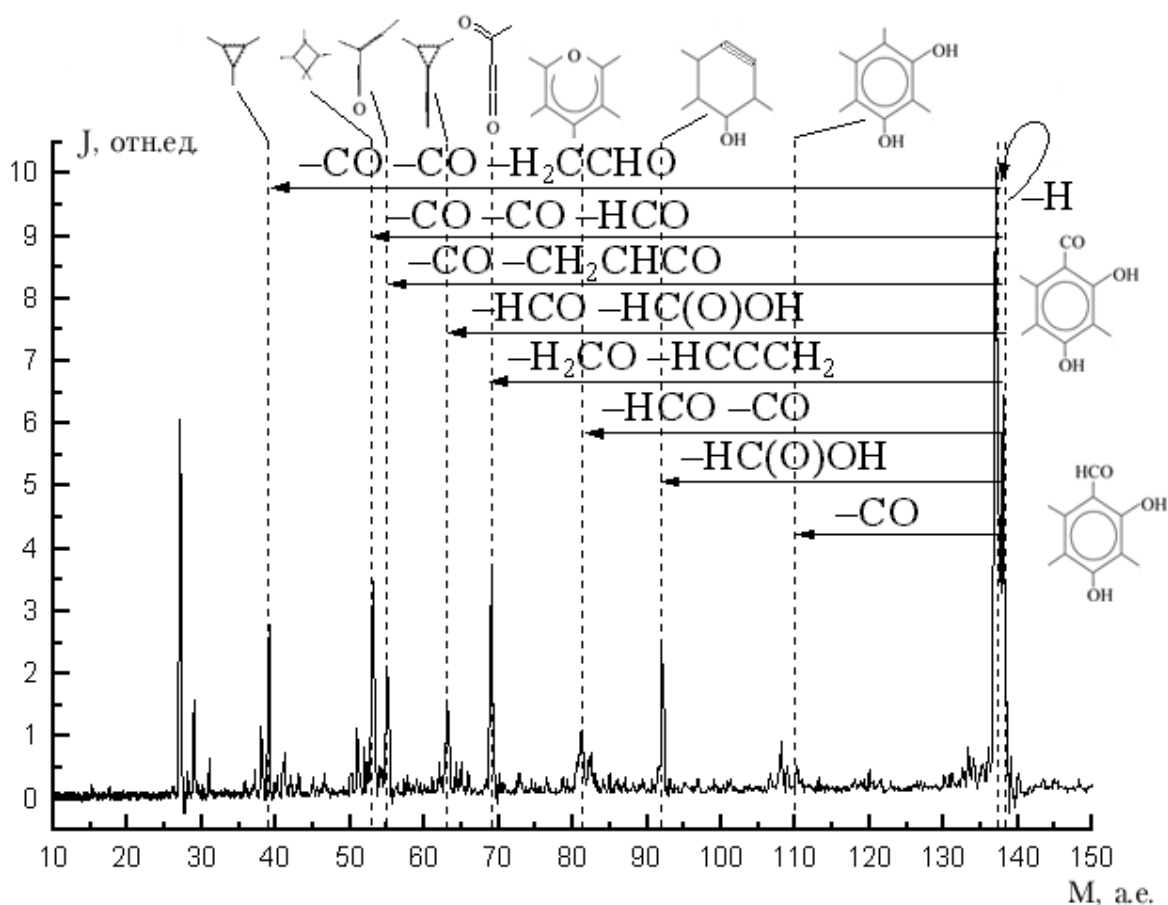


Ион  $109^+$ , соответствующий разрыву второй  $\alpha$ -связи, в масс-спектре ДОБ отсутствует.

Для других характерных фрагментных ионов в масс-спектре лазерной ионизации ДОБ (рис. 3.19) предлагаются следующие процессы образования:



Сопоставление масс-спектра ДОБ с масс-спектрами катехола и гидрохинона (рис. 3.7) показывает, что в области масс до 81 включительно картины фрагментации сходны (процессы (3.2.3)–(3.2.6), (3.2.8), (3.2.9) и (3.4.9), (3.4.11)–(3.4.13), (3.4.15) — см. ниже), что может быть объяснено фотодиссоциацией иона резорцинола, пик которого ( $110^+$ ) присутствует в масс-спектрах при больших  $\Phi$  ( $\sim 5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>). Альтернативный вариант образования  $110^+$ , связанный с отщеплением  $C_2H_4$ , исключен, так как такой процесс не наблюдался при лазерной ионизации диоксипроизводных бензола (см. разд. 3.2). Характер зависимости пика  $110^+$  от  $\Phi$  не позволяет сделать вывод о том, что этот ион является родительским для ионов  $81^+$ ,  $63^+$ ,  $55^+$ ,  $53^+$  и  $39^+$ . Поэтому для образования этих ионов нами были выбраны процессы (3.4.9), (3.4.11)–(3.4.13) и (3.4.15). Процессы (3.4.12) и (3.4.13) открыты в нашей спектральной области за счет энергии колебательного возбуждения  $M^+$ , а процесс (3.4.11), как и в случае диоксипроизводных бензола, требует поглощения двух фотонов. Это согласуется с появлением пика  $63^+$  только при световых потоках вблизи верхнего предела нашего диапазона.

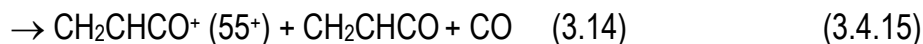


**Рис. 3.19.** Фрагментация 2,4-дигидроксibenзальдегида.  
 $\lambda = 311 \text{ нм}$ ,  $\Phi = 6 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$

В масс-спектре ДОБ, полученном при  $\lambda = 311 \text{ нм}$  (максимум первой полосы поглощения), кроме рассмотренных выше ионов, с повышенной относительной интенсивностью наблюдаются ионы  $92^+$  и  $55^+$ , а пик ионов  $(M-1)^+$  становится интенсивнее пика  $M^+$ . Энергии фотонов с  $\lambda = 311 \text{ нм}$  недостаточно для двухфотонной ионизации ДОБ, и в этой спектральной области ионы  $M^+$  образуются в результате поглощения трех фотонов. Избыток энергии над  $I_1$  составляет 3.5 эВ, а полученные при этой  $\lambda$  фотоэлектронные спектры свидетельствуют о генерации  $M^+$  с энергией возбуждения до  $\sim 1.8 \text{ эВ}$ , которая неравномерно распределяется по колебательным степеням свободы. С этим и связана большая степень фрагментации  $M^+$  в длинноволновой области. Ионы  $92^+$  и  $55^+$  образуются в процессах:







Процесс, аналогичный (3.4.15), наблюдался нами и при лазерной ионизации гидрохинона и катехола, а процесс (3.4.14) в ДОБ, как и процесс (3.2.1) в катехоле, обусловлен наличием внутримолекулярной водородной связи.

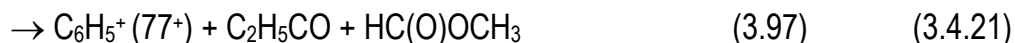
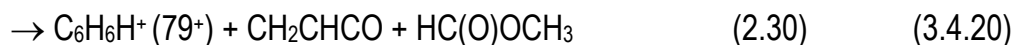
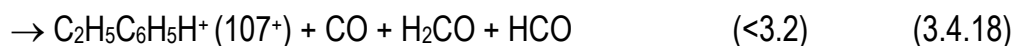
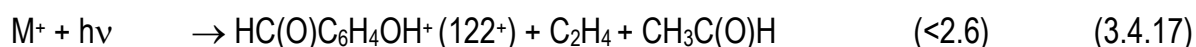
### **Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона**

Как уже отмечалось, наиболее интенсивным пиком в масс-спектрах ДМП является пик  $165^+$  (рис. 3.20). Процесс, аналогичный процессу (3.4.7) для ДОБ:

$$3,4-(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5^+ + h\nu \rightarrow 3,4-(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})^+(165^+) + \text{C}_2\text{H}_5 \quad (2.6) \quad (3.4.16)$$

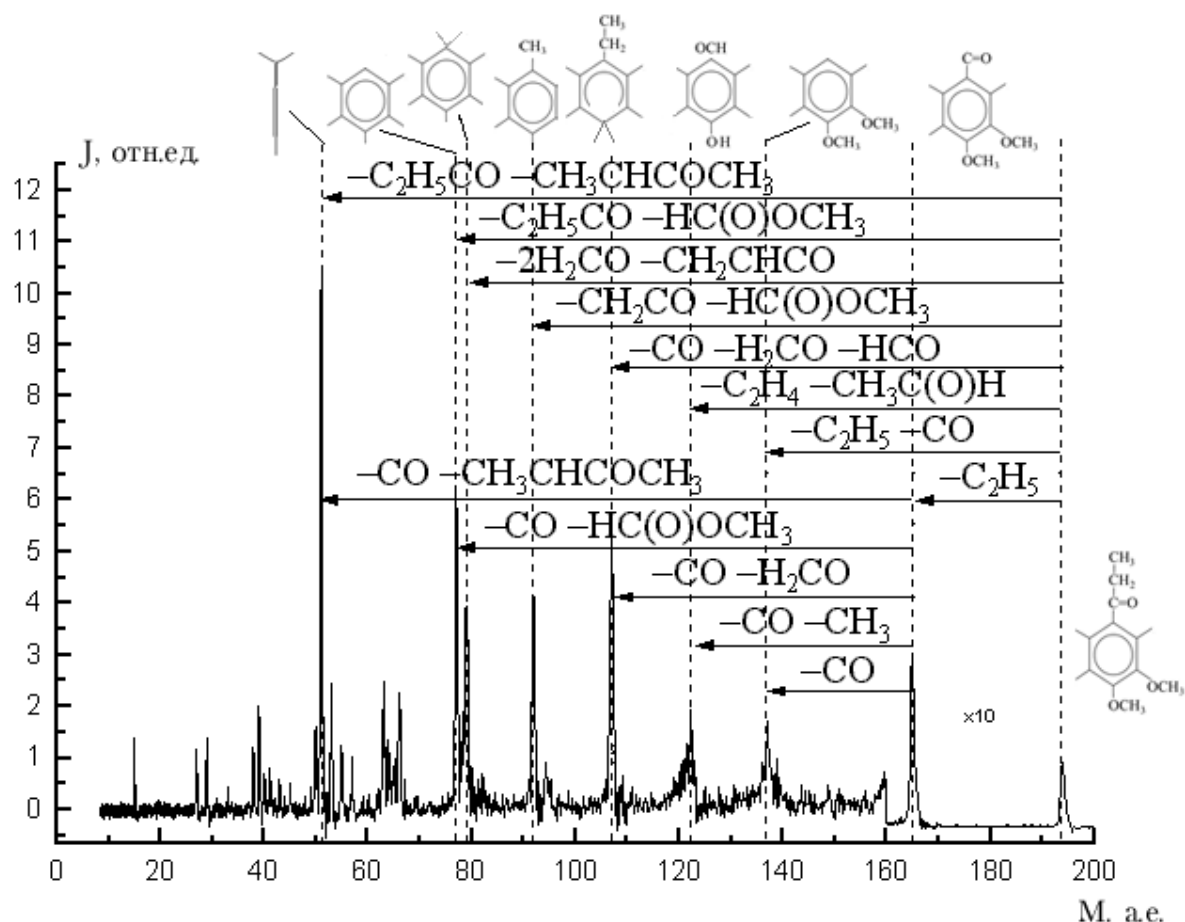
является энергетически разрешенным, однако, как было показано, образование пика  $165^+$  может идти по механизму "диссоциация-ионизация".

Для не рассмотренных выше фрагментных ионов при лазерной ионизации ДМП предлагаются следующие процессы образования:



Приведенные процессы образования ионов, обнаруженных в масс-спектрах ДОБ и ДМП, не исключают некоторого вклада и других процессов, особенно вблизи верхнего предела световых потоков, в том числе процессов фотодиссоциации фрагментных ионов. Об этом свидетельствует большое количество малоинтенсивных пиков в области малых масс.

Сопоставление масс-спектров, приведенных на рис. 3.20 (ДМП) и 3.12 (вератрол), показывает, что несмотря на наличие одинаковых заместителей ( $\text{OCH}_3$ ), картины фрагментации этих соединений различаются.



**Рис. 3.20.** Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона.  
 $\lambda = 306 \text{ нм}$ ,  $\Phi = 8 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$

Проведенные исследования лазерной ионизации паров ДОБ (2,4-дигидроксibenзальдегида) и ДМП (3,4-диметоксипропиофенона) показали, что в спектральной области до 266 нм и плотности светового потока до  $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$  лазерная ионизация паров ДОБ происходит по механизму "ионизация-диссоциация": молекулярные ионы, образующиеся в процессе двухфотонной ионизации, диссоциируют при поглощении еще одного фотона. Для ДМП обнаружен вклад механизма "диссоциация-ионизация". При возбуждении в состояние  $S_2(^1A')$  происходит диссоциация с разрывом  $\alpha$ -связи карбонильной группы с последующей двухфотонной ионизацией фрагментов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен цикл исследований процессов ступенчатой фотоионизации ряда кислородсодержащих соединений бензола, направленный на выяснение механизма накопления энергии и фрагментации этих молекул при поглощении лазерного излучения. Для выполнения работ потребовалось создание лазерного фотоионизационного спектрометра.

Ниже перечислены **основные результаты** работы:

- Создан лазерный фотоионизационный спектрометр, реализующий методы спектроскопии полного тока, масс-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, а также спектроскопии пороговых электронов. Разработана методика для комплексного изучения процессов ионизации паров молекул и атомов.
- Впервые проведено исследование многоступенчатой ионизации паров 1,2- и 1,4-дигидрокси-, 1,2-диметокси- бензолов, 2,4-дигидроксибензальдегида и 3,4-диметоксипропиофенона. Для всех перечисленных соединений получены масс-спектры и фотоэлектронные спектры в широком диапазоне интенсивностей ( $\sim 1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ), а также спектральные зависимости полного тока и тока пороговых электронов в диапазоне длин волн 315–275 нм.
- Установлено, что в нижнем диапазоне плотности лазерного излучения в масс-спектрах всех соединений наблюдается только молекулярный ион. При увеличении плотности излучения наблюдается все более сильная и глубокая фрагментация, вплоть до образования легких углеводородных ионов (12–15 а.е.м.), что свидетельствует о протекании 3–4 квантовых процессов.
- Показано, что для всех соединений общим механизмом образования фрагментных ионов при лазерном облучении паров является механизм "ионизация-диссоциация". Для 3,4-диметоксипропиофенона обнаружен вклад процесса "диссоциация-ионизация". При возбуждении в состояние

$S_2(^1A')$  ( $\pi\pi^*$ ) происходит диссоциация с разрывом  $\alpha$ -связи карбонильной группы с последующей двухфотонной ионизацией фрагментов.

- Установлено, что отличия процессов фрагментации 1,2-дигидроксибензола и 1,2-диметоксибензола связаны с особенностями электронной структуры последнего: большая плотность колебательных состояний; отсутствие внутримолекулярной водородной связи; различие равновесных конфигураций в основном и ионном состояниях.
- Установлено, что наличие внутримолекулярной водородной связи в 1,2-дигидроксибензоле и 2,4-дигидроксибензальдегиде приводит к появлению в масс-спектрах характерного осколочного иона, соответствующего отщеплению Н-связанного фрагмента от родительского иона  $M^+$ , а также к особенностям в относительном выходе фотофрагментов, связанным с последующей диссоциацией этого осколочного иона.
- Для 1,4-дигидроксибензола и 1,2-диметоксибензола обнаружены процессы метастабильного распада молекулярных ионов  $M^+$  с константами скорости  $\sim (2-3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  и  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , соответственно.
- Для всех соединений предложены каналы образования основных осколочных ионов.

### Благодарности

Эта работа не могла бы быть выполнена без участия и поддержки многих людей, каждого из которых мне хотелось бы поблагодарить. Это, в первую очередь, руководитель группы и мой научный руководитель — М.Е.Акопян, а также В.И.Клейменов — создатель фотоионизационного спектрометра и руководитель всех экспериментов. Благодарю за помощь, ценные советы и участие в обсуждениях М.С.Александрова, В.С.Иванова, М.В.Клейменова и Г.С.Медынского. Благодарю также членов моей семьи за долготерпение.

## Приложение 1. Термохимические данные

В этом приложении собраны термохимические данные, использованные при анализе каналов фрагментации исследованных в работе соединений. В основном, использовались справочные данные из [29,99]. Теплоты образования ионов вычислялись по стандартной формуле:

$$\Delta H_f^\circ(M^+) = \Delta H_f^\circ(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}}(M)$$

при известных  $\Delta H_f^\circ(M)$  (теплоте образования нейтральной молекулы) и  $\text{ПИ}_{\text{ад}}(M)$  (адиабатическом потенциале ионизации). Если  $\Delta H_f^\circ(M)$  была неизвестна, она определялась из ЭО другой, сходной по строению молекулы, по методу групповых вкладов [29]:

$$\Delta H_f^\circ(M) = \Delta H_f^\circ(M_1) + \Delta \text{ЭО},$$

где  $\Delta \text{ЭО}$  — разность в теплотах образования ионов, связанная с заменой одного (-их) фрагмента (-ов) на другой (-ие). Данные о групповых вкладах брались из книги [29]. Отсутствующие значения ЭО ионов оценивались с использованием программы квантовохимических расчетов HyperChem 5.0. Контрольные расчеты ионов с известными энтальпиями образования показали, что расчетные значения завышены на величины, не превышающие 5–10 ккал/моль (см. Приложение 2). В таблицах расчетные ЭО имеют верхнюю оценку.

Таблица П.1.1

### ЭО заряженных и нейтральных фрагментов для гидрохинона и катехола

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^\circ$ ккал/ моль
110	1,2-(ОН) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , катехол	$\Delta H_f^\circ(M^+) = \Delta H_f^\circ(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -65.7 [99] + 23.06 \cdot 8.168 [61]$	122.7
110	1,4-(ОН) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , гидрохинон	$\Delta H_f^\circ(M^+) = \Delta H_f^\circ(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -66.2 [99] + 23.06 \cdot 7.932 [76]$	116.7

Таблица П.1.1

(продолжение)

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
92	$C_6H_4O^+$	$\Delta H_f^0(C_6H_6O_2^+) + \text{ЭП}(C_6H_4O^+) =$ $= \Delta H_f^0(C_6H_4O^+) + \Delta H_f^0(H_2O)$ $\Delta H_f^0(C_6H_4O^+) = 122.7 + 98 + 57.8 = 278.5$	278.5
82	1,3-ц- $C_5H_5$ -диен- 5-ОН <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -10.4 [98] + 23.06 \cdot 8.3 = 181$	181.0
82	1,3-ц- $C_5H_5$ -диен- 2-ОН <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -9.02 [98] + 23.06 \cdot 8.3 = 182$	182
81	ц- $C_5H_5O^+$		160 [29]
63	$HC \equiv C$ -ц- $C_3H_2^+$		305 [29]
55	$CH_2=CHC.O^+$	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 18.7 [29] + 23.06 \cdot 7.0 [99]$	180
53	ц- $C_4H_5^+$		231 [29]
39	ц- $C_3H_3^+$		256 [29]
38	ц- $C_3H_2^+$		329 [81]
55	$CH_2=CHC.O$		18.7 [29]
44	$CH_2=CHON$		-30.4 [29]
43	$CH_2CHO$		3 [29]
42	$CH_2=C(O)$		-20.9 [29]
29	$HCO$		11.5 [29]
28	$CO$		-26.4 [29]
26	$HC \equiv CH$		54.2 [29]
18	$H_2O$		-57.8 [29]
15	$CH_3$		34.8 [29]

**ЭО заряженных и нейтральных фрагментов для вератрола**

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
138	1,2- (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -51.6 [28] + 23.06 \cdot 7.61 [28]$	123.9
123	1-O-2-OCH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>		121.9 [28]
95	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OH <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + \text{СП}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) =$ $= -23.0 [99] + 198.2 [99] = 175.2$	175.2
80	ц-C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 25.0 [99] + 23.06 \cdot 8.25 [99] = 215.2$	215.2
65	ц-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_6^+) - \text{СП}(M) -$ $= 228 [99] - 198.7 [99] = 29.3$ $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 29.3 + 23.06 \cdot 8.41 [99] = 223$	223
53	CH <sub>2</sub> =CHC=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		235.0 [29]
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>		290 [99]
51	HC≡CC=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		298.7 [29]
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		225 [29]
44	CO <sub>2</sub>		-94.0 [29]
43	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub>		18.6 [29]
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>		4.9 [99]
41	CH <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub>		59 [29]
30	H <sub>2</sub> CO		-26.0 [29]
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>		12.54 [99]
28	CO		-26.4 [29]
15	CH <sub>3</sub>		34.8 [29]

**ЭО заряженных и нейтральных фрагментов для 2,4-диоксибензальдегида**

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
138	2,4- (OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> C(O)H <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(C_6H_5C(O)H) - 2C_B(H) + 2O(H)(C_B) = -15.6 [99] - 6.6 + 2 \cdot (-37.9) = -97$ ; $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = -97 + 23.06 \cdot 8.55 [18]$	100
137	2,4- (OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> C(O) <sup>+</sup>		< 98
110	1,3-(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = -68.4 [99] + 23.06 \cdot 8.27 [59] = 122.3$	122.3
92	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>		< 305
81	ц-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>		160[29]
69	ОССНСО <sup>+</sup>		118 [29]
63	НСС-ц-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>		305 [29]
55	CH <sub>2</sub> =CHCO <sup>+</sup>	$\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = 18.7 [29] + 23.06 \cdot 7.0 [99] = 180$	180
53	ц-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>		231 [29]
39	ц-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>		256 [29]
55	CH <sub>2</sub> =CHCO		18.7 [29]
46	HC(O)OH		-90.5 [29]
43	H <sub>2</sub> CC(O)H		2.5 [45]
39	HC≡CCH <sub>2</sub>		81.4 [29]
30	H <sub>2</sub> CO		-26.0 [29]
29	HCO		11.5 [29]
28	CO		-26.4 [29]
1	H		52.1 [29]



**ЭО заряженных и нейтральных фрагментов  
для 3,4-диметоксипропиофенона**

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
194	$3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5^+$	$\Delta H_f^0(\text{M}) = \Delta H_f^0(1,2-(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4) - \text{C}_\text{B}(\text{H})$ $+ \text{CO}(\text{C}_\text{B})(\text{C}) + \text{C}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{C}) + \text{C}(\text{H}_3)(\text{C})$ $= -51.6 [28] - 3.3 - 30.9 - 5.2 - 10.08 =$ $= -101; \quad \Delta H_f^0(\text{M}^+) = \Delta H_f^0(\text{M}) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -101 + 23.06 \cdot 7.85 [18] = 80$	80
165	$3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})^+$		< 111
137	$3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3^+$		< 209
122	$\text{HC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$	$\Delta H_f^0(\text{M}) = \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}) - \text{C}_\text{B}(\text{H}) +$ $\text{CO}(\text{H})(\text{C}_\text{B}) = -15.6 [99] - 3.3 - 29.1 = -48$ $\Delta H_f^0(\text{M}^+) = \Delta H_f^0(\text{M}) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -48 + 23.06 \cdot 9.32 [99, \text{ЭУ}] = 167$	< 167
107	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{H}^+$		< 186
92	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5^+$	$\Delta H_f^0(\text{M}^+) = \Delta H_f^0(\text{M}) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 11.95 [99] + 23.06 \cdot 8.83 [99] = 215$	215
79	$\text{C}_6\text{H}_6\text{H}^+$	$\Delta H_f^0(\text{M}^+) = \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6) + \text{СП}(\text{C}_6\text{H}_6) =$ $= 19.82 [99] + 179.3 [99]$	199
77	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	$\Delta H_f^0(\text{M}^+) = \Delta H_f^0(\text{M}) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 81 [99] + 23.06 \cdot 8.1 [99]$	268
51	$\text{C}_4\text{H}_3^+$		262.5 [39]
86	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$		-78.1 [99]
60	$\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$		-85 [45]
57	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$		-11.5 [29]
55	$\text{CH}_2\text{CHCO}$		18.7 [29]

Таблица П.1.4  
(продолжение)

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
44	$\text{CH}_3\text{C(O)H}$		-40.8 [99]
42	$\text{CH}_2\text{CO}$		-20.9 [29]
30	$\text{H}_2\text{CO}$		-26.0 [29]
29	$\text{HCO}$		11.5 [29]
29	$\text{C}_2\text{H}_5$		28.4 [99]
28	$\text{CO}$		-26.4 [29]
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		12.54 [99]

Таблица П.1.4  
(продолжение)

М, а.е	Формула	Термохимические данные, расчеты	$\Delta H_f^0$ ккал/ моль
44	$\text{CH}_3\text{C(O)H}$		-40.8 [99]
42	$\text{CH}_2\text{CO}$		-20.9 [29]
30	$\text{H}_2\text{CO}$		-26.0 [29]
29	$\text{HCO}$		11.5 [29]
29	$\text{C}_2\text{H}_5$		28.4 [99]
28	$\text{CO}$		-26.4 [29]
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		12.54 [99]

## Приложение 2. Квантовохимические расчеты

В некоторых случаях справочной информации оказывается недостаточно для определения предпочтительного канала распада. В этом случае ЭО может быть оценена по данным квантовохимических расчетов.

Таблица П.2.1

### Сравнение расчетных ЭО с экспериментальными данными

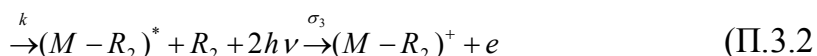
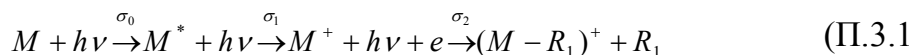
М, формула	$\Delta H_f^0(\text{M})^{\text{P}}$	$\Delta H_f^0(\text{M})^{\text{Э}}$	$\Delta H_f^0(\text{M}^+)^{\text{P}}$	$\Delta H_f^0(\text{M}^+)^{\text{Э}}$
ц- $\text{C}_4\text{H}_6$	45	37.5	256	255
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	3	-8.3	208	197
$\text{C}_6\text{H}_5$	80	81.5	284	270
$\text{C}_6\text{H}_6$	22	19.8	235	233
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	15	13	212	210
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-22	-23	177	172
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HCO}$	-9	-8.9	211	210
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	-66	-66.2	123	117
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	14	12	219	215.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	-16	-16.24	179	173
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	-15	-11	216	203

В таблице П.2.1 приведены результаты тестовых расчетов для соединений с известными ЭО. Из таблицы видно достаточно хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных данных, особенно для ароматических соединений.

Для всех соединений, изучаемых в настоящей работе (см. табл. 3.1), были также выполнены расчеты электронной структуры верхних заполненных МО и рассчитаны возбужденные состояния в приближении взаимодействия конфигураций. Возбужденные состояния вычислялись по спектрально параметризованному методу ZINDO/S с использованием оптимизированной геометрии, полученной при расчете энергии основного состояния методом MNDO и MINDO3. Для расчетов брали 10 верхних заполненных и 10 нижних вакантных МО, что вполне достаточно для соединений исследуемого класса [18].

### Приложение 3. Кинетические уравнения процессов ступенчатой диссоциации

Для оценки влияния условий эксперимента на картину фрагментации, запишем кинетические уравнения для случая, когда фрагментация может идти как по II-му, так и по III-му механизму, т.е., когда скорость диссоциации сравнима со скоростью ионизации. Для простоты будем полагать, что образование фрагментных ионов идет только по двум каналам: фотодиссоциация молекулярного иона с отщеплением фрагмента  $R_1$  и фотоионизация фрагмента  $(M-R_2)$ , образовавшегося при распаде промежуточного состояния:



Введем следующие обозначения:  $N_0, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5$  — концентрации  $M, M^*, (M-R_2), M^+, (M-R_1)^+$  и  $(M-R_2)^+$ , соответственно,  $k$  — константа скорости распада из возбужденного состояния,  $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  — сечения соответствующих процессов в П.3.1, П.3.2.

Если для возбуждения и ионизации использовать один и тот же лазерный импульс с плотностью мощности  $I$  (фот/см<sup>2</sup>с) и длительностью  $T_{\text{имп}}$ , процессы П.3.1, П.3.2 будут описываться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\sigma_0 I (N_0 - N_1) \quad (\text{П.3.1})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_0 I (N_0 - N_1) - (\sigma_1 I + k) N_1 \quad (\text{П.3.2})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k N_1 - \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.5})$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_1 I N_1 - \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.6})$$

$$\frac{dN_4}{dt} = \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.7})$$

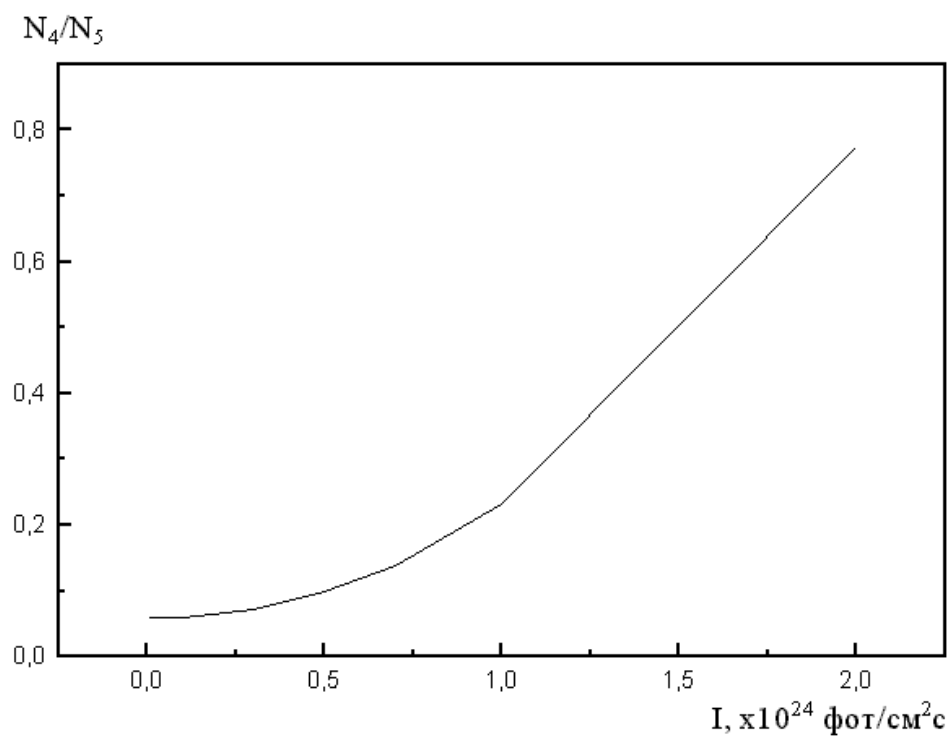
$$\frac{dN_5}{dt} = \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.8})$$

Численно решая систему П.3.3–8, получим зависимости концентраций  $N_1$ – $N_5$  от интенсивности лазерного излучения и от длительности лазерного импульса, сосчитанные при условии неравенства нулю сечений  $\sigma_0$ – $\sigma_4$  и константы скорости диссоциации  $k$ . Эти зависимости построены на рис. П.3.1, П.3.2. При расчетах были заданы следующие параметры и начальные условия:

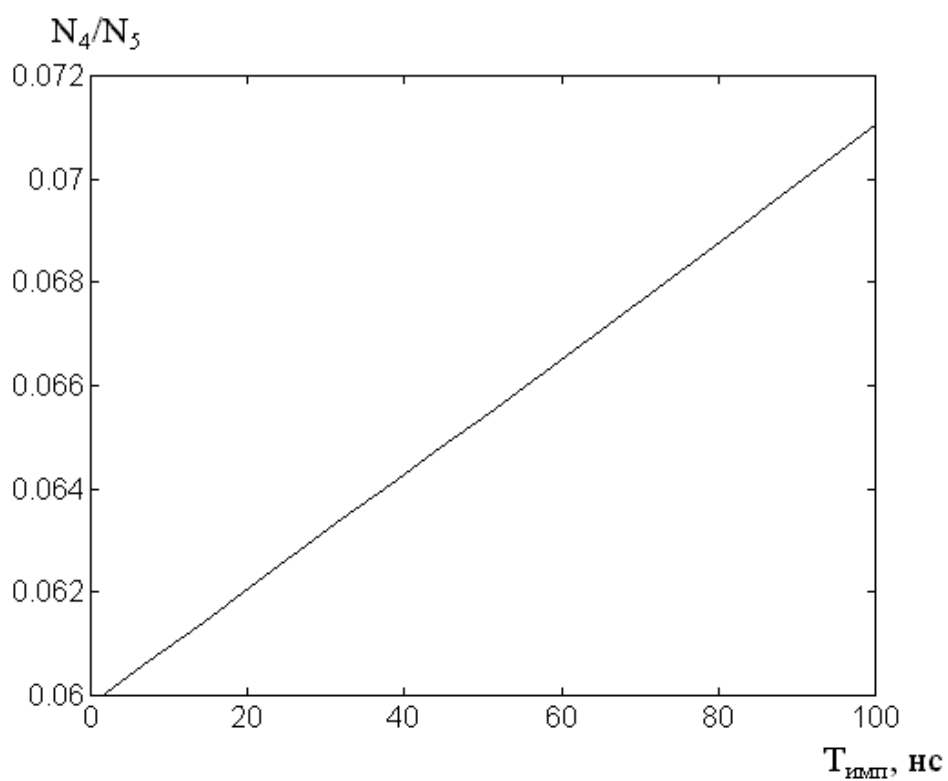
$$N_0(t=0) = N_0^0; \quad N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 0; \quad T_{\text{имп}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с}; \quad k = 10^7 \text{ с}^{-1}; \\ \sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2, \quad \sigma_3 = 1 \cdot 10^{-39} \text{ см}^4 \text{ с}^2.$$

Из рисунков видно, что с увеличением интенсивности, равно как и длительности лазерного импульса, выход по каналу "ионизация-диссоциация" растет быстрее, чем по каналу "диссоциация-ионизация".

Несмотря на то, что реальная ситуация гораздо сложнее смоделированной, знание приведенных зависимостей может быть важным при интерпретации экспериментальных данных. Отклонения могут быть связаны с конечными временами жизни состояний молекулы и ионов, зацепленными процессами диссоциации и ионизации (при больших плотностях лазерного излучения), насыщением отдельных каналов.



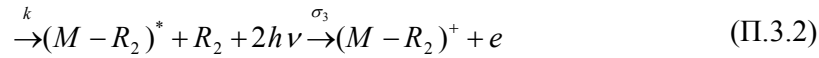
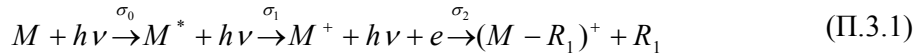
**Рис. П.3.1.** Фрагментация по двум каналам — зависимость от интенсивности лазерного излучения



**Рис. П.3.2.** Фрагментация по двум каналам — зависимость от длительности лазерного импульса

### Приложение 3. Кинетические уравнения процессов ступенчатой диссоциации

Чтобы знать, как изменение условий эксперимента может сказываться на наблюдаемых масс-спектрах и ФЭС, запишем кинетические уравнения для случая, когда фрагментация может идти как по II-му, так и по III-му механизму, т.е., когда скорость диссоциации сравнима со скоростью ионизации. Для простоты будем полагать, что образование фрагментных ионов идет только по двум каналам: фотодиссоциация молекулярного иона с отщеплением фрагмента  $R_1$  и фотоионизация фрагмента  $(M-R_2)$ , образовавшегося при распаде промежуточного состояния:



Введем следующие обозначения:  $N_0, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5$  — концентрации  $M, M^*, (M-R_2), M^+, (M-R_1)^+$  и  $(M-R_2)^+$ , соответственно,  $k$  — константа скорости распада из возбужденного состояния,  $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  — сечения соответствующих процессов в П.3.1, П.3.2.

Если для возбуждения и ионизации использовать один и тот же лазерный импульс с плотностью мощности  $I$  (фот/см<sup>2</sup>с) и длительностью  $T_{\text{имп}}$ , процессы П.3.1, П.3.2 будут описываться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\sigma_0 I (N_0 - N_1) \quad (\text{П.3.3})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_0 I (N_0 - N_1) - (\sigma_1 I + k) N_1 \quad (\text{П.3.4})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k N_1 - \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.5})$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_1 I N_1 - \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.6})$$

$$\frac{dN_4}{dt} = \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.7})$$

$$\frac{dN_5}{dt} = \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.8})$$

Численно решая систему П.3.3–8, получим зависимости концентраций  $N_1$ – $N_5$  от интенсивности лазерного излучения и от длительности лазерного импульса, сосчитанные при условии неравенства нулю сечений  $\sigma_0$ – $\sigma_4$  и константы скорости диссоциации  $k$ . Эти зависимости построены на рис. П.3.1, П.3.2. При расчетах были заданы следующие параметры и начальные условия:

$$N_0(t=0) = N_0^0; \quad N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 0; \quad T_{\text{имп}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с}; \quad k = 10^7 \text{ с}^{-1}; \\ \sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2, \quad \sigma_3 = 1 \cdot 10^{-39} \text{ см}^4 \text{ с}^2.$$

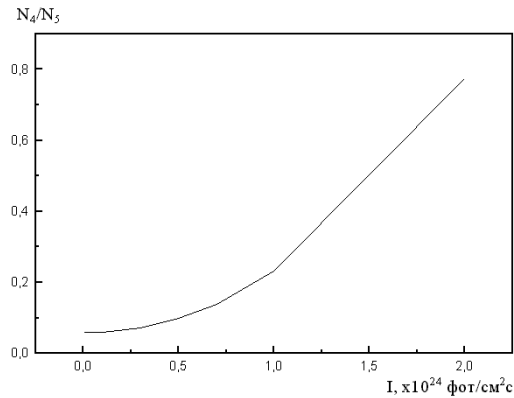


Рис. П.3.1. Фрагментация по двум каналам — зависимость от интенсивности лазерного излучения

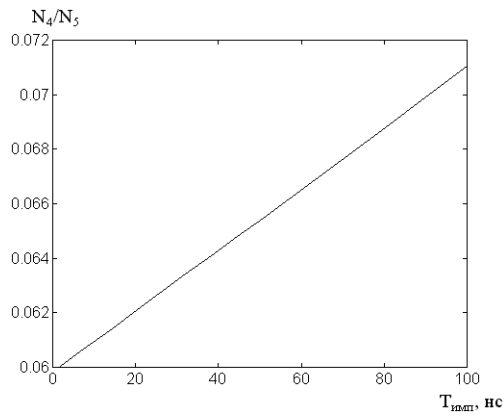


Рис. П.3.2. Фрагментация по двум каналам — зависимость от длительности лазерного импульса

Из рисунков видно, что с увеличением интенсивности, равно как и длительности лазерного импульса, выход по каналу "ионизация-диссоциация" растет быстрее, чем по каналу "диссоциация-ионизация".

Несмотря на то, что реальная ситуация гораздо сложнее смоделированной, знание приведенных зависимостей может быть важным при интерпретации экспериментальных данных. Отклонения могут быть связаны с конечными временами жизни состояний молекулы и ионов, зацепленными процессами диссоциации и ионизации (при больших плотностях лазерного излучения), насыщением отдельных каналов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян М.Е. и др. Фотоионизационная спектроскопия молекул / Акопян М.Е., Головин А.В., Родин А.А. -СПб: Изд-во СПбГУ. -1996. -316 с.
2. Акопян М.Е., Александров М.С., Иванов В.С., Клейменов В.И., Медынский Г.С., Феофилов А.Г. Лазерная фотоионизационная спектроскопия // В печати.
3. Акопян М.Е., Иванов В.С., Клейменов В.И., Феофилов А.Г. Лазерная фотоионизационная спектроскопия паров нафталина // Семинар по физике и астрономии победителей конкурса грантов 1998 г. для молодых ученых Санкт-Петербурга: Тез. докл. -СПб., 1999. -С. 31.
4. Акопян М.Е., Клейменов В.И., Клейменов М.В., Феофилов А.Г. Многоступенчатая лазерная ионизация паров 2,4-диоксибензальдегида и 3,4-диметоксипропиофенона // Семинар по физике и астрономии победителей конкурса грантов 2000 г. для молодых ученых Санкт-Петербурга: Тез. докл. -СПб., 2001. -С. 57–58.
5. Акопян М.Е., Клейменов В.И., Клейменов М.В., Феофилов А.Г. Ступенчатая фотоионизация паров 1,2-дигидроксибензола // Химия высоких энергий. Принята к публикации в 2001 г.
6. Акопян М.Е., Иванов В.С., Клейменов В.И., Феофилов А.Г. Одноцветная спектроскопия пороговых электронов при импульсной ионизации электрическим полем высоких ридберговских состояний нафталина // Оптика и спектроскопия. -1999. -Т. 86. -№ 6. -С. 978.
7. Акопян М.Е., Клейменов В.И., Клейменов М.В., Феофилов А.Г. Многоступенчатая лазерная ионизация паров 1,4-дигидроксибензола и 1,2-диметоксибензола // Семинар по физике и астрономии победителей конкурса грантов 1999 г. для молодых ученых Санкт-Петербурга: Тез. докл. -СПб., 2000. -С. 30.

8. Акопян М.Е., Клейменов В.И., Феофилов А.Г. Многоступенчатая ионизация паров гидрохинона // Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика 99»: Тез. докл. -СПб., 1999. -С. 36.
9. Акопян М.Е., Клейменов В.И., Феофилов А.Г. Ступенчатая ионизация паров гидрохинона при монохроматическом возбуждении // Химия высоких энергий. -2000. -Т. 34. -№ 2. -С. 140–144.
- 10.Акопян М.Е., Клейменов В.И., Феофилов А.Г. Ступенчатая фотоионизация паров 1,2-диметоксибензола // Химия высоких энергий. -2000. -Т. 34. -№ 5. -С. 365–370.
- 11.Акопян М.Е., Феофилов А.Г. Лазерная фотоионизационная спектроскопия в НИИФ СПбГУ // Всероссийский симпозиум с международным участием. Лазерная диагностика и аналитика в науке и технологиях: Тез. докл. -СПб, 2000. -С. 29.
- 12.Амбарцумян Р.В., Калинин В.П., Летохов В.С. Двухступенчатая селективная фотоионизация атомов рубидия лазерным излучением // Письма в ЖЭТФ. -1971. -Т. 13. С. 305–307.
- 13.Антонов В.С., Князев И.М., Летохов В.С. и др. Масс-спектрометр с селективной ступенчатой фотоионизацией молекул лазерным излучением // Письма в ЖТФ. -1977. -Т. 3. -№ 23. -С. 1287–1291.
- 14.Антонов В.С., Летохов В.С., Шибанов А.Н. Формирование фотоионизационного масс-спектра многоатомных молекул под действием УФ лазерного излучения // ЖЭТФ. -1980. -Т. 78. -№ 6. -С. 2222–2232.
- 15.Вилесов Ф.И. Фотоионизация газов и паров вакуумным ультрафиолетовым излучением // Успехи физических наук. -1963. -Т. 81. -№ 4. -С. 669–738
- 16.Вилесов Ф.И., Курбатов Б.Л., Теренин А.Н. Распределение электронов по энергиям при фотоионизации ароматических аминов в газовой фазе // Докл. АН СССР. -1961. -Т. 138. -№ 6. -С. 1329–1332.
- 17.Клейменов В.И., Феофилов А.Г., Акопян М.Е., Александров М.С., Иванов В.С., Медынский Г.С.. Ионизация паров толуола излучением 266 нм // Химия высоких энергий. -1998. -Т. 2. -№ 4. -С. 291–293.

18. Клейменов М.В. Электронное строение модельных соединений лигнина. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - СПб. -1999. -142 с.
19. Клейменов М.В., Сухов Д.А., Клейменов В.И., Андреев В.А. Электронное строение модельных соединений лигнина. Фотоэлектронные спектры и квантовохимический расчет // Химия древесины. -1992. -№ 6. -С. 49–60.
20. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. -М.: Наука. -1987. -408 с.
21. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. -М.: Наука. -1983. -320 с.
22. Любарская А.Э., Минкин В.И., Княжанский М.И. Электронные спектры поглощения и испускания оксибензальдегидов // Теор. и эксперим. химия. -1972. -Т. 8. -№ 1. -С. 71–77.
23. Матюк В.М., Полевой А.В., Потапов В.К., Прохода А.Л. Ступенчатая ионизация паров ароматических альдегидов и кетонов, протекающая через  $np^*$ -электронное возбуждение молекул // Химия высоких энергий. -1982. -Т. 16. -№ 2. -С. 99–103.
24. Матюк В.М., Потапов В.К., Прохода А.Л. Кинетика ступенчатых процессов фотовозбуждения и фотоионизации свободных молекул ароматических альдегидов и кетонов // Химия высоких энергий. -1982. -Т. 16. -№ 1. -С. 3–9.
25. Полевой А.В., Матюк В.М., Григорьева Г.А., Потапов В.К. Кинетика образования промежуточных продуктов в условиях ступенчатой ионизации молекул бензальдегида лазерным УФ-излучением // Химия высоких энергий. -1984. -Т. 18. -№ 3. -С. 195–199.
26. Полевой А.В., Матюк В.М., Потапов В.К. Влияние электронно-колебательного возбуждения на безызлучательные процессы при ступенчатой фотоионизации бензальдегида // Хим. физика. -1987. -Т. 6. -№ 5. -С. 620–625.

27. Полевой А.В., Матюк В.М., Потапов В.К. Ступенчатая фотоионизация молекул анизола УФ-излучением 275–300 нм // Химия высоких энергий. - 1995. -Т. 29. -№ 3. -С. 165–168.
28. Пономарев Д. А., Тахистов В.В., Мишарев А.Д., Орлов В.М. // Ж. общей химии. -1994. -Т. 64. -№ 6. -С. 1006.
29. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. -Л.: Наука. -1990. -222 с.
30. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии. -М.: Высшая школа. -1979. -105 с.
31. Толстиков Г.А. (отв. редактор). Строение и реакционная способность ионов органических соединений в газовой фазе. -Уфа: Госкомиздат БАССР. -1986. -148 с.
32. Akopyan M.E., Ivanov V.S., Kleimenov V.I., Feofilov A.G. ZEKE-PFI spectroscopy of naphthalene vapors via S<sub>2</sub> electronic state // SPIE Proceedings, Laser Spectroscopy and Optical Diagnostics: Novell Trends and Applications in Laser Chemistry, Biophysics and Biomedicine. -V. 3732. -P. 131–136.
33. Ambartzumian R.V., Letokhov V.S. Selective two-step (STS) photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation // Appl. Opt. -1972. - V. 11. -№ 2. -P. 354–358.
34. Anderson G. M. III, P. A. Kollman, L.N. Domelsmith, K.N. Houk. Methoxy group non-planarity in o-dimethoxybenzenes. Simple predictive models for conformations and rotational barriers in alkoxyaromatics // J. Amer. Chem. Soc. - 1979. -V. 101. -№ 9. -P. 2344–2352
35. Anderson S. L., Goodman L., Krogh-Jespersen K. e.a. Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy of phenol: vibrational frequencies and harmonic force field for the 2B<sub>1</sub> cation // J. Chem. Phys. -1985. -V. 82. -№ 12. -P. 5329–5339.
36. Beck C.A. Near ultraviolet absorption spectrum of hydroquinone, resorcinol, and catechol // J. Chem. Phys. -1950. -V. 18. -№ 9. -P. 1135–1150.
37. Berger M., Goldblatt I.L., Steel C. Photochemistry of benzaldehyde // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -V. 95. -№ 6. -P. 1717–1725.

38. Berger M., Steel C. Photochemical and photophysical processes in acetophenone // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -V. 97. -№ 17. -P. 4817–4821.
39. Bews J.R., Glidewell C. Molecular fragmentations. Part VII. Structures and energies of mass spectral fragments derived from benzene // J. Mol. Struct. -1982, -V. 86. -P. 205–215
40. Breen P. J., Bernstein E.R., Secor H.V. , Seeman J.I. Spectroscopic observation and geometry assignment of the minimum energy conformations of methoxy-substituted benzenes // J. Amer. Chem. Soc. -1989. -V. 111. -№ 6. -P. 1958–1968.
41. Burgi T., Leutwyler S. O–H torsional vibrations in the  $S_0$  and  $S_1$  states of catechol // J. Chem. Phys. -1994. -V. 101. -№ 10. -P. 8418–8429.
42. Catalan J., Torblo F., Acuna A.U. Intramolecular hydrogen bonding and fluorescence of salicylaldehyde, salicylamide, and o-hydroxyacetophenone in gas and condensed phases // J. Phys. Chem. -1982. -V. 86. -№ 2. -P. 303–308.
43. Chang Ta-Chau, Johnston M.V. Resonance-enhanced multiphoton ionization mass spectra of  $C_7H_8O$  and  $C_8H_{10}O$  isomers // J. Phys. Chem. -1987. -V. 91. -№ 4. -P. 884-891.
44. Chewter L.A., Sander M., Muller-Dethlefs K. e.a. High resolution zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of benzene and determination of the ionization potential // J. Chem. Phys. -1987. -V. 86. -№ 9. -P. 4737–4744.
45. Cioslowski J., M.Schimeczek, G.Liu, V.Stoyanov. A set of standard enthalpies of formation for benchmarking, calibration, and parametrization of electronic structure methods // J. Chem. Phys. -2000. -V. 113. -№ 21. -P. 9377–9389.
46. Cockett M.C.R., Ozeki H., Okuyama K., Kimura K. Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene: A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study // J. Chem. Phys. -1993. -V. 98. -№ 10. -P. 7763–7772.
47. Compton R.N., Miller G.C. // Laser Applications in Physical Chemistry / Ed. by Evans D.K. N.Y.: Marcel Dekker. -1989. -P. 221.

48. Dietrich H.J., R.Lindner, K.Muller-Dethlefs. A new ion detection scheme for ion spectroscopy equivalent to zero kinetic energy photoelectron spectroscopy // J. Chem. Phys. -1994. -V. 101. -№ 4. -P. 3399–3404.
49. Ditchburn R.W., Arnot F.L. The ionization of potassium vapour // Proc. Royal Soc. London. -1929. -V. 123A. -№ 792. -P. 516–536.
50. Dopfer O., Reiser G., Muller-Dethlefs K., Schlag E.W., Colson S.D. Zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy of the hydrogen-bonded phenol-water complex // J. Chem. Phys. -1994. -V. 101. -№ 2. -P. 974–989.
51. Douhal A., Lahmani F., Zewail A.H. Proton transfer reaction dynamics // Chem. Phys. -1996. -V. 207. -№ 2,3. -P. 477–499.
52. Dunn T.M., Tembreull R., Lubman D.M. Free-jet spectra and structure of o-, m-, and p-dihydroxybenzenes // Chem. Phys. Lett. -1985. -V. 121. -№ 4,5. -P. 453–457.
53. Farmanara P., Steinkellner O., Wick M.T., Wittman M., Korn G., Stert V., Radloff W. Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses // J. Chem. Phys. -1999. -V. 111. -№ 14. -P. 6264–6270.
54. Fischer I., R.Lindner, K.Muller-Dethlefs. State-to-state photoionization dynamics probed by zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy // J.Chem.Soc.Faraday.Trans. -1994, -V. 90. -P. 2425–2433.
55. Florencio H., Heerma W., Vijfhuizen P. C. On the CO elimination from  $[M-CH_3]^+$  ions in substituted phenyl methyl ethers // Org. Mass Spectrom. -1978. -V. 13. -№ 12. -P. 735–737.
56. Fujimaki Eiji, Fujii Asuka, Ebata Takayuki, Mikami Naohiko. Autoionization-detected infrared spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in aromatic cations. Principle and application to fluorophenol and methoxyphenol // J. Chem. Phys. -1999. -V. 110. -№ 9. -P. 4238–4247.
57. Fuke K., Kaya K., Kimura K. e.a. Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and two-color multiphoton ionization threshold spectroscopy of the

- hydrogen bonded phenol and 7-azaindole in a supersonic jet // Chem. Phys. Lett. - 1982. -V. 91. -№ 4. -P. 311–314.
58. Fuke K., Yoshiuchi H., Kaya K. e.a. Multiphoton ionization photoelectron spectra and two-color multiphoton ionization threshold spectroscopy of the hydrogen bonded phenol and 7-azaindole in a supersonic jet // Chem. Phys. Lett. -1984. - V. 108. -№ 2. -P. 179–184.
59. Gerhards M., C. Untenberg, S. Schumm. Structure and vibrations of dihydroxybenzene cations and ionization potentials of dihydroxybenzenes studied by mass analyzed threshold ionization and infrared photoinduced Rydberg ionization spectroscopy as well as ab initio theory // J. Chem. Phys. -1999. - V. 111. -№ 17. -P. 7966–7978.
60. Gerhards M., Perl W., Schumm S., Jacoby C., Kleinerhanns K. Structure and vibrations of catechol and catechol·H<sub>2</sub>O(D<sub>2</sub>O) in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> state // J. Chem. Phys. -1996. -V. 104. -№ 23. -P. 9362–9375.
61. Gerhards M., Schumm S., Unterberg C., Kleinerhanns K. Structure and vibrations of catechol in the S<sub>1</sub> state and ionic ground state // Chem. Phys. Lett. -1998. - V. 294. -№ 1. -P. 65–70.
62. Haines S.R., Geppert W.D., Chapman D.M., Muller-Dethlefs K., e. a. Evidence for a strong intermolecular bond in the phenol·N<sub>2</sub> cation // J. Chem. Phys. -1998. - V. 109. -№ 21. -P. 9244–9251.
63. Hirata Y., Lim E.C. Intramolecular vibrational relaxation in aryl alkyl ketones as revealed by excess energy dependence of T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> intersystem crossing rate // J. Chem. Phys. -1980. -V. 73. -№ 8. -P. 3804–3809.
64. Hojer G., Meza S., Ruiz M.E. Semi-empirical parameters in  $\pi$ -electron systems. XIII. Parameters for the lone pair electrons in the carbonyl group // Acta Chem. Scand. -1973. -V. 27. -№ 6. -P. 1860–1874.
65. Humphrey S.J., Pratt D.W. High resolution S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> fluorescence excitation spectra of hydroquinone. Distinguishing the cis and trans rotamers by their nuclear spin statistical weights // J. Chem. Phys. -1993. -V. 99. -№ 7. -P. 5078–5086.

66. Jain D.V. S., Gombar V. K. Theoretical studies on spectra & photoreactivity of benzaldehyde, hydroxybenzaldehydes & fluorobenzaldehydes // Indian J. Chem. - 1979. -V. A18. -№ 5. -P. 375–383.
67. Kobayashi T., Nagakura S. Photoelectron spectra of substituted benzenes // Bull. Chem. Soc. Japan. -1974. -V. 47. -№ 10. -P. 2563–2572.
68. LeClaire J.E., Anand R., Johnson P. M. Photoinduced Rydberg ionization spectroscopy of phenol: the structure and assignment of the B<sup>-</sup>-state of the cation // J. Chem. Phys. -1997. -V. 106. -№ 17. -P. 6785–6794.
69. Lemaire J., Dimicoli I., Botter R. Laser induced dissociation of phenethole ions prepared by resonance-enhanced two-photon, two-color ionization // Chem. Phys. -1987. -V. 115. -№ 1. -P. 129–142.
70. Lipert R.J., Colson S.D. Pump-probe photoionization detection of singlet and triplet decay in anisole and p-cresole in a supersonic free jet // J. Phys. Chem. - 1988. -V. 92. -№ 1. -P. 183–185.
71. Lipert R.J., Colson S.D. Accurate ionization potentials of phenol and phenol·(H<sub>2</sub>O) from the electric field dependence of the pump-probe photoionization threshold // J. Chem. Phys. -1990. -V. 92. -№ 5. -P. 3240–3241.
72. Long S.R., Meek J.T., Harrington P. T., Reilly J.P. Benzaldehyde photochemistry studied with laser ionization mass and photoelectron spectroscopy // J. Chem. Phys. -1983. -V. 78. -№ 6. -P. 3341–3343.
73. Martinez S.J. III, Alfano J.C., Levy D.H. Rotationally resolved fluorescence excitation spectroscopy of phenol and 4-ethylphenol in a supersonic jet // J. Molec. Spectrosc. -1992. -V. 152. -№ 1. -P. 80–90.
74. Moore N.P., R.J. Levis. The strong field photoelectron spectroscopy of acetylene: evidence for short-lived 4p gerade states via electric field induced resonant enhanced multi-photon ionization // J. Chem. Phys. -2000. -V. 112. -№ 3. -P. 1316–1320
75. Nagaoka S., Nagashima U. Intramolecular proton transfer in various electronic states of o-hydroxybenzaldehyde // Chem. Phys. -1989. -V. 136. -№ 1. -P. 153–163.



76. Oikawa A., Abe H., Mikami N., Ito M. Electronic Spectra and ionization potentials of rotational isomers of several disubstituted benzenes // Chem. Phys. Lett. -1985. -V. 116. -№ 1. -P. 50.
77. Palmer M.H., Moyes W., Speirs M., Ridyard J.N.A. The electron structure of substituted benzenes. Ab initio calculations and photoelectron spectra for phenol, the methyl- and fluoro- derivatives, and the dioxhydroxybenzenes // J. Mol. Struct. -1979. -V. 52. -№ 2. -P. 293–300.
78. Powis I., T. Baer and C.Y. Ng (editors). High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies // John Wiley & Sons Ltd. -1995
79. Rabalais J.W., Colton R.J. Electronic interaction between the phenyl group and its unsaturated substituents // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. -1972. -V. 1. -№ 1. -P. 83–90.
80. Seaver M., Hudgens W., Decorgo J.J. ArF excimer laser multiphoton-ionization mass spectrometry of organic molecules // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. -1980. -V. 34. -№ 1. -P. 159–173.
81. Smith D., Adams M.G., Ferguson E.E. The heat of formation of  $C_3H_2^+$  // Int. J. Mass-Spectrom. and Ion Processes. -1984. -V. 61. -№ 1. -P. 15–19.
82. Sobolewski A.L., Domcke W. Ab initio potential-energy functions for excited state intramolecular proton transfer: a comparative study of o-hydroxybenzaldehyde, salicylic acid and 7-hydroxy-1-indanone // Phys. Chem. Chem. Phys. -1999. -V. 1. -№ 13. -P. 3065–3072.
83. Sobolewski A.L., Domcke W. Theoretical investigation of potential energy surfaces relevant for excited-state hydrogen transfer in o-hydroxybenzaldehyde // Chem. Phys. -1994. -V. 184. -№ 1–3. -P. 115–124.
84. Stiller S.W., Johnston M.V. Competitive fragmentation processes in multiphoton ionization: the role of ladder // J. Phys. Chem. -1985. -V. 89. -№ 13. -P. 2717–2719.
85. Ta-Chau Chang, Johnston M.V. Resonance-enhanced multiphoton ionization mass-spectra of  $C_7H_8O$  and  $C_8H_{10}O$  isomers // J. Phys. Chem. -1987. -V. 91. -№ 4. -P. 884–891.

86. Takayuki Ebata, Takeshi Watanabe, Naohiko Mikami. Evidence for the cyclic form of phenol trimer: vibrational spectroscopy of the OH stretching vibrations of jet cooled phenol dimer and trimer // *J. Phys. Chem.* -1995. -V. 99. -№ 16. -P. 5761–5764.
87. Tembreull R., Dunn T.M., Lubman D.M. Excited state spectroscopy of para disubstituted benzenes in a supersonic beam using resonant two photon ionization // *Spectrochim. Acta.* -1986. -V. 42A. -№ 8. -P. 899–906.
88. Terenin A., Popov V., Über die Photodissoziation von Atommolekülen in Ionen // *Zs. Phys.* -1932. -B.75, -H.5,6, -S.338–339.
89. Turner D.W., Joboury M.I. Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement // *J. Chem. Phys.* -1962. -V. 37. -№ 15. -P. 3007–3008.
90. Tzeng W.B., Narayanan K., Hsieh C.Y., Tung C.C. A study of the excited states structure and vibrations of hydroquinone by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy // *Spectrochim. Acta. A.* -1997. -V. 53. -№ 14. -P. 2595–2604.
91. Villa E., Amirav A., Chen W., Lim E.C. Photoionization and phosphorescence detection of singlet-triplet transitions in supersonic jets: low-lying triplet states of benzaldehyde and acetophenone // *Chem. Phys. Lett.* -1988. -V. 147. -№ 1. -P. 43–48.
92. Watanabe K., Nakayama T., Mottel J. Ionization potentials of some molecules // *J. Quant. Spectr. and Radiat. Transfer.* -1962. -V. 2, P. 369–382
93. Yang J.J., El-Sayed M.A., Rebertus F. Multiphoton ionization and fragmentation of benzaldehyde and phenol. Statistical products phase space model computations // *Chem Phys.* -1985. -V. 96. -№ 1. -P. 1–16.
94. Yang J.J., Gobeli D.A., El-Sayed M.A. Change in the mechanism of laser multiphoton ionization-dissociation in benzaldehyde by changing the laser pulse width // *J. Phys. Chem.* -1985. -V. 89. -№ 15. -P. 3426–3429.

95. Yang J.J., Gobel D.A., Pandolfi R.S., El-Sayed M.A. Wavelength dependence of the multiphoton ionization-fragmentation mass spectrometric pattern of benzaldehyde // J. Phys. Chem. -1983. -V. 87. -№ 12. -P. 2255–2260.
96. Zhang Xu, Smith J.M., Knee J.L. Dynamics of high n molecular Rydberg states with application to mass analysed threshold ionization spectroscopy // J. Chem. Phys. -1993. -V. 99. -№ 4. -P. 3133–3136.
97. Zhiqiang Wang, Paul N. Day, Ruth Pachter. A density functional and Hartree-Fock study of pyran and 2,4-pentadienals // Chem. Phys. Lett. -1995. -V. 237. -№ 1,2. -P. 45–60.
98. Zhong Xian, Bozzelli J.W. Thermochemical and Kinetic Analysis of the H, OH, HO<sub>2</sub>, O, and O<sub>2</sub> Association Reactions with Cyclopentadienyl Radical // J. Phys. Chem. -1998, -V. 102. -№ 20. -P. 3537–3555.
99. Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database.  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>