

This document contains an Introduction and Conclusion sections of the original “Synopsis of the thesis” translated to English, 5 papers in English, which were a part of thesis work, and a full original text of the thesis in Russian, complemented with a translated list of figure captions.

Saint-Petersburg State University

ARTEM FEOFILOV

**„Single-color laser ionization of some oxygen-containing benzene
derivatives in gas phase“**

Specialization 01.04.05 – „Optics“

Saint-Petersburg, 2001

The work has been fulfilled at the Department of Photonics of the Institute for Physics, Saint Petersburg State University

Scientific advisor: Prof. Dr. Akopyan M.E.

Official opponents: Prof. Dr. Kholmogorov V.E., Dr. Elizarov A.Yu.

Leading organization: S.Vavilov State Optical Institute

Introduction

Motivation of study

Though the first studies of laser ionization of molecular (atomic) vapors have been carried out only 30 years ago, laser photoionization spectroscopy became one of the most rapidly developing methods of active spectroscopy. Its methods are widely used for molecular spectroscopy, studying the quantum state distributions of fragments formed at photodissociation of molecules, and understanding excitation energy re-distribution in molecules. High density and monochromaticity of laser radiation enables one to “prepare” molecules and ions in special quantum states and use them in the studies of atomic-molecular processes and to develop analytical methods of ultimate sensitivity and selectivity. Despite plethora of methodological applications of laser photoionization spectroscopy, the number of studies of multi-photon ionization of the molecules itself is moderate. This is explained by a complexity of a phenomenon, which can include a sequence of single-step processes: a) absorption of light by a molecule/ion; b) inter-molecular energy transfer, which might involve several electronic-vibrational states of a molecule/ion; c) dissociation of molecules/ions. The mechanism of multiphoton ionization depends both on the properties of the molecule under consideration and on the laser radiation flux density. With these prerequisites, establishing correlations between laser ionization of the molecules and their electronic structure becomes a non-trivial task. In addition, the complexity of laser ionization of the molecules requires using a synergy of several experimental methods to obtain several characteristics of the phenomenon and identify the steps of energy acquiring and re-distribution. On the other hand, the majority of works known by the moment of statement of the problem utilized only the method of mass-spectrometry, which cannot unambiguously establish ionization mechanism.

Objective of work

The objective of the work was to study the laser ionization processes of oxygen-containing benzene derivatives of various electronic structure using a synergy of experimental methods, namely, a total current spectroscopy, mass-spectrometry, photoelectron spectroscopy, threshold electron spectroscopy, and pulsed-field ionization threshold spectroscopy (ZEKE PFI). Correspondingly, the work required building the laser photoionization spectrometer, which would combine the spectrometers of these types in one body, and developing the methodology of measurements.

Main results, defended in thesis

- Mass-spectra, photoelectron spectra, total current spectra, and ZEKE PFI spectra of a number of oxygen-containing benzene derivatives;
- Mechanisms of energy re-distribution in stepwise ionization processes for the molecules considered;
- Channels of fragment ion formation;
- Laser photoionization spectrometer for carrying out comprehensive experiments of gas phase photoionization of molecules.

Objects of study

The choice of the objects is explained by their electronic structure, which is characterized by higher molecular orbitals (MO) of n- and π -type. Varying the substituents, one can change the order of MO of different type in molecule and its ion that allows studying a correlation of electronic structure with laser ionization mechanisms of the molecule.

Intellectual merits

The intellectual merits of the work include the following: a) for the first time, stepwise ionization processes of 1,2-dihydroxy, 1,4-dihydroxy, 1,2-dimethoxybenzene, 2,4-dihydroxybenzaldehyde, and 3,4-dimethoxypropiophenone have been examined in the framework of one study using a variety of experimental methods; b) for all molecules under consideration, mass-spectra and photoelectron spectra have been obtained at laser radiation flux varying from $\sim 10^5$ W/cm² to 3×10^7 W/cm²; c) it has been shown that a common mechanism for all molecules considered is “ionization-dissociation”; d) for 3,4-dimethoxypropiophenone, a contribution of “dissociation-ionization” mechanism has been found; e) for the majority of peaks in mass-spectra, the most probable formation channels have been proposed; f) it has been shown that an intramolecular hydrogen bond leads to typical signatures in mass-spectra of laser ionization.

Practical utility

A practical utility of the work is related to a new experimental setup: a laser photoionization spectrometer of high functionality, which can be used not only for experiments with laser ionization of gases and vapors, but also for a whole range of problems in the fields of molecular spectroscopy and chemical physics.

Evaluation of the work

The main results of the work have been published in 6 peer-reviewed publications and have been reported at 4 international and national meetings and conferences: ICONO'98 (Moscow, 1998), "Optics-99" (St. Petersburg), "Laser diagnostics in science and technology" (St. Petersburg, 2000), ICP2001 (Moscow, 2001), and at 3 grant report meetings.

The work has been supported by Russian Fund for Fundamental Research (N 98-03-32716a) and by several grants of Center for Fundamental Research of Ministry of Education.

Conclusion

The stepwise photoionization processes have been studied for a number of oxygen-containing benzene derivatives. The objective of the work was to explain the mechanisms of laser radiation energy redistribution and fragmentation of the molecules under consideration. The work required building a laser photoionization spectrometer. The main results of the work are summarized below:

- a new experimental setup has been built, which consists of the laser photoionization spectrometer capable of registering total current, mass-spectra, photoelectron spectra, and threshold electron spectra. An approach of synergetic usage of this combination of methods for studying photoionization processes has been developed;
- for the first time, stepwise ionization processes of 1,2-dihydroxybenzene (hydroquinone), 1,4-dihydroxybenzene (catechol), 1,2-dimethoxybenzene (veratrol), 2,4-dihydroxybenzaldehyde, and 3,4-dimethoxypropiophenone vapors have been studied. For each of the aforementioned molecules, mass-spectra and photoelectron spectra have been recorded in a broad range of laser radiation flux densities ($1\text{E}5\text{--}3\text{E}7\text{ W/cm}^2$), and total current and threshold electron current spectral dependencies have been obtained in spectral range of 315–217 nm;
- it has been found that at the lower limit of laser flux densities used in the experiments mass-spectra contain only molecular ion while the fragmentation increases with flux density increase, up to formation of light hydrocarbon ions (12–15 a.m.u.), which requires an absorption of 3–4 quanta;
- it has been shown that for all benzene derivatives under consideration a common mechanism of fragment ion formation caused by laser irradiance is "ionization-dissociation". For 3,4-dimethoxypropiophenone, a contribution of "dissociation-ionization" mechanism has been found: an excitation to $S_2(^1A')$ ($\pi\pi^*$) leads to a carbonile group α -bond break with subsequent two-photon ionization of the fragments;

- it has been found that differences of fragmentation paths for 1,2-dihydroxybenzene and 1,2-dimethoxybenzene are linked with the peculiarities of electronic structure of the latter, which are: higher density of vibrational states, lack of internal hydrogen bond, and difference of ground and ion equilibrium configurations;
- it has been established that presence of an internal hydrogen bond in 1,2-dihydroxybenzene and 2,4-dihydroxybenzaldehyde leads to a fragment ion corresponding to depletion of H-bonded fragment from parent ion M^+ and to peculiarities in ratio of fragment peak intensities in mass-spectra that is related to a dissociation of this fragment ion;
- for 1,4-dihydroxybenzene and 1,2-dimethoxybenzene, M^+ metastable decay processes have been found with rate coefficients of $\sim 3E6\text{ s}^{-1}$ and $\sim 2E7\text{ s}^{-1}$, respectively;
- the channels of fragment ion formation have been suggested for each benzene derivative under consideration.

Figure captions

Fig. 1.1. A diagram of single-color stepwise ionization and dissociation processes

Fig. 1.2. Ionization through S_1 -state

Fig. 2.1. Laser photoionization spectrometer. 1,9: amplifiers; 2,8: microchannel plate detectors; 3,7: grids; 4: electron optic system elements; 5: photomultipliers; 6: luminophore screen; 10: convex lens; 11: mirror.

Fig. 2.2. Spectrum of tunable dye laser LJI-506

Fig. 2.3. Spectral dependence of $^{85}\text{Rb}^+$ ion current at stepwise ionization

Fig. 2.4. Photoelectron spectrum of stepwise ionization of Rb through $6P_{3/2}$ level.

Fig. 2.5. Mass-spectrum of laser ionization of 1,2-dimethoxybenzene at wavelength of 278.5 nm and flux of $1.6E7\text{ W/cm}^2$.

Fig. 2.6. Total current and threshold electron current spectral dependencies for stepwise ionization of 1,2-dihydroxybenzene vapors

Fig. 2.7. Time diagram of the ZEKE PFI spectrometer's operation (top to bottom): laser pulse, Rydberg states population, ionizing field pulse, photoelectrons/ZEKE-electrons/formation of electrons in the ionization area, time of flight/detected signal.

Fig. 2.8. ZEKE PFI spectrum of naphthalene vapors

Fig. 2.9. Electron optics module. 1: microchannel plates; 2: ZEKE PFI spectrometer electrodes; 3: ionization area; 4: time-of-flight analyzer electrodes.

Fig. 2.10a. Saddle-shaped potential surface in the ionization area (variant I)

Fig. 2.10b. Potential surface with small gradients (variant II)

Fig. 2.11a. Transmission function of electron optics system (variant I).

Fig. 2.11b. Transmission function of electron optics system (variant II).

Fig. 2.12a. 0.2 eV electron trajectories for variant I.

Fig. 2.12b. 0.2 eV electron trajectories for variant II.

Fig. 2.13. Volume charge effects shown in the case of time of flight photoelectron spectrum of 1,2-dihydroxybenzene vapors (298 nm, $4E7\text{ W/cm}^2$, $2E-4\text{ Pa}$). 1: fast electrons; 2: photoelectrons, “caught and released” by a potential well.

Fig. 2.14. Using volume charge effects for determining the contact potential difference (CPD): a) potential along Z axis of the spectrometer before compensation for CPD; b) accelerating voltage; c) compensating the CPD in the area 4–5; d) compensating the CPD in the area 1–2. 1: detector, 2: grid, 3: drift space, 4: ionization chamber electrode, 5: ionization area.

Table 3.1. Objects of study

Table 3.2. Electron structure and properties of objects #1 and #2

Fig. 3.1. High occupied molecular orbitals of 1,4-dihydroxybenzene and 1,2-dihydroxybenzene

Fig. 3.2a. 1,2-dihydroxybenzene spectra. 1: total current spectrum; 2: threshold electron spectrum

Fig. 3.2b. 1,4-dihydroxybenzene spectra: 1: absorption spectrum, 2: total current spectrum; 3: ZEKE PFI spectrum

Fig. 3.3. Vibrational state density in 1,4-dihydroxybenzene at 300 K.

Fig. 3.4a. Time of flight photoelectron spectrum of 1,2-dihydroxybenzene (triangles: $4E6\text{ W/cm}^2$, solid line: $4E7\text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.4b. Time of flight photoelectron spectrum of 1,4-dihydroxybenzene (triangles: $1E6\text{ W/cm}^2$, solid line: $1E7\text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.5a. Distribution of 1,2-dihydroxybenzene ion excited states (at excitation wavelength of 281.0 nm (top) and 303.5 nm (bottom))

Fig. 3.5b. Distribution of 1,4-dihydroxybenzene ion excited states (at excitation wavelength of 266.0 nm (top) and 283.0 nm (bottom))

Fig. 3.6a. Mass-spectra of 1,2-dihydroxybenzene at wavelength of 281 nm and fluxes of $3E6$, $5E6$, $9E6$, $2E7\text{ W/cm}^2$ (top to bottom)

Fig. 3.6b. Mass-spectra of 1,4-dihydroxybenzene at wavelength of 266 nm and fluxes of $6E5$, $1.8E6$, $4E6$, $1.4E7\text{ W/cm}^2$ (top to bottom)

Fig. 3.7. Mass-spectra obtained for stepwise ionization of 1,4-dihydroxybenzene (top, 280.5 nm, $1.4\text{E}7 \text{ W/cm}^2$) and 1,2-dihydroxybenzene (bottom, 298.1 nm, $2\text{E}7 \text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.8. High occupied molecular orbitals of 1,2-dimethoxybenzene in flat (top) and non-flat (bottom) conformations

Table 3.3. Electron structure of object #3 (1,2-dimethoxybenzene)

Fig. 3.9. 1,2-dimethoxybenzene spectra: 1: absorption spectrum, 2: total current spectrum; 3: threshold electron spectrum

Fig. 3.10. Time of flight photoelectron spectrum of 1,2-dimethoxybenzene at 266.1 nm (triangles: $3\text{E}6 \text{ W/cm}^2$, solid line: $1\text{E}7 \text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.11. Distribution of 1,2-dimethoxybenzene ion excited states (at excitation wavelength of 289.6 nm (top) and 266 nm (bottom))

Fig. 3.12. Fragmentation of 1,2-dimethoxybenzene at 266 nm and its dependence on laser radiation flux density

Table 3.4. Electron structure and properties of objects #4 and #5

Fig. 3.13. High occupied molecular orbitals of 2,4-dihydroxybenzaldehyde

Fig. 3.14. High occupied molecular orbitals of 3,4-dimethoxypropiofenone

Fig. 3.15a. 2,4-dihydroxybenzaldehyde spectra: 1: absorption spectrum, 2: total current spectrum

Fig. 3.15b. 3,4-dimethoxypropiofenone spectra: 1: absorption spectrum, 2: total current spectrum

Fig. 3.16a. Mass-spectra obtained at stepwise ionization of 2,4-dihydroxybenzaldehyde through S_2 (top) and S_3 (bottom) states at flux of $7\text{E}6 \text{ W/cm}^2$

Fig. 3.16b. Mass-spectra obtained at stepwise ionization of 3,4-dimethoxypropiofenone through S_2 (top) and S_3 (bottom) states at flux of $8\text{E}6 \text{ W/cm}^2$

Fig. 3.17a. Time of flight photoelectron spectrum of 2,4-dihydroxybenzaldehyde at 266 nm (triangles: $2\text{E}6 \text{ W/cm}^2$, solid line: $1.2\text{E}7 \text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.17b. Time of flight photoelectron spectrum of 3,4-dimethoxypropiofenone at 266 nm (triangles: $2\text{E}6 \text{ W/cm}^2$, solid line: $2\text{E}7 \text{ W/cm}^2$)

Fig. 3.18. M^+ and 165^+ concentration change in time for 3,4-dimethoxypropiofenone fragmentation

Fig. 3.19. Fragmentation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde at 311 nm and $6\text{E}6 \text{ W/cm}^2$

Fig. 3.20. Fragmentation of 3,4-dimethoxypropiofenone at 306 nm and $8\text{E}6 \text{ W/cm}^2$

ZEKE-PFI spectroscopy of naphthalene vapours via S_2 electronic state

Akopyan M.E., Ivanov V.S., Kleimenov V.I., Feofilov A.G.

Institute of Physics, St.-Petersburg State University, Old Peterhoff, Ulianovskaja 1,
198904, St.-Petersburg, Russia.

Phone: 812-4284561. Fax: 812-4287240. E-mail: val@mols.phys.lgu.spb.su

ABSTRACT

A new group of electrons in the naphthalene ZEKE PFI spectrum has been observed in the energy range 70000 - 72000 cm^{-1} by the one-color two-step laser excitation technique. It can be assigned to the field ionization of the high n Rydberg states converging to the first electron-excited ionic state of naphthalene. The lifetimes of the superexcited Rydberg states with the energy excess (above the first ionization energy) up to 1 eV are about 1 μs . The improved value of the second adiabatic ionization potential is $71823 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ($8.904 \pm 0.004 \text{ eV}$).

Keywords: photoionization methods, ZEKE-PFI spectroscopy, naphthalene.

INTRODUCTION

In this work we have performed the zero-kinetic-energy pulsed-field ionization (ZEKE PFI) studies of naphthalene vapors with the help of a new laser spectrometer. The method of ZEKE-PFI photoelectron spectroscopy has become a widely used tool for investigation of the molecular ion energy spectra. Naphthalene, as a prototype aromatic molecule with a conjugated π -system is a traditional object of spectroscopic studies¹⁻⁸. Energy spectra of neutral molecule of naphthalene and its cation were successfully investigated by absorption and luminescence spectroscopy and by laser photoionization spectroscopy as well⁹⁻¹⁴. So we have chosen the naphthalene to test our spectrometer. The obtained ZEKE-PFI spectrum has revealed a new group of electrons. We assign it to the field ionization of the high n Rydberg states converging to the first electron-excited state of cation. These states are populated resonantly via S_2 electron state of naphthalene. The new group enabled us to improve the value of the second adiabatic ionization potential - $71823 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ($8.904 \pm 0.004 \text{ eV}$).

EXPERIMENT

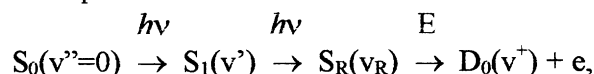
The experimental setup for ZEKE-PFI spectroscopy is based on a new laser spectrometer. This spectrometer enables one to carry out the following methods of photoionization spectroscopy: total current spectroscopy; mass-spectroscopy; photoelectron spectroscopy; ZEKE- and ZEKE-PFI spectroscopy. A tunable dye laser, pumped by the 2-nd harmonic of Nd-YAG, is used to populate the high n Rydberg states. The beam of the frequency-doubled radiation is focused into the ionization chamber by the short-focus lens ($F=140 \text{ mm}$). The ionization chamber is filled with naphthalene vapors at the pressure of about 10^{-5} Torr and at room temperature. The laser wavelengths were calibrated by Hg lamp with the accuracy of 0.05 nm. Wavelengths were scanned with the 0.02 nm step. The laser pulse duration is 12 ns, the energy in pulse is 1-15 μJ .

Photoelectrons are removed from the viewing field of detector by the dc field of $\sim 0.1 \text{ V/cm}$. The Rydberg states with $n > 130$ are ionized by the delayed (0-1 μs) electric

field pulse (~ 1 V/cm). Thus formed electrons (ZEKE PFI electrons) are detected by chevron pair of microchannel plates (MCP).

RESULTS

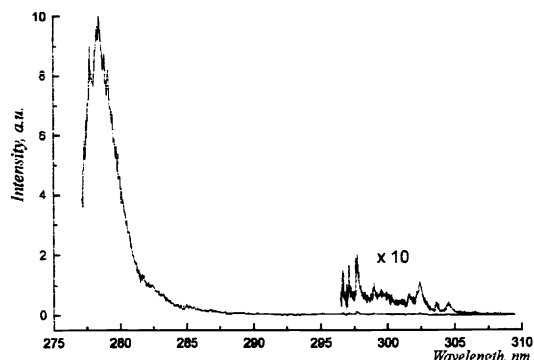
The one-color two-step ZEKE-PFI spectrum is shown in Fig.1. It consists of the two groups of electrons - nearly 300 nm and nearly 279 nm, respectively. The first one corresponds to the two-step excitation of the Rydberg states converging to ground ionic state of naphthalene D_0 . This group (Fig.2) has been studied thoroughly in other laboratories (see the two-color excitation of jet cooled naphthalene¹³). It is assigned to the following sequence of processes:



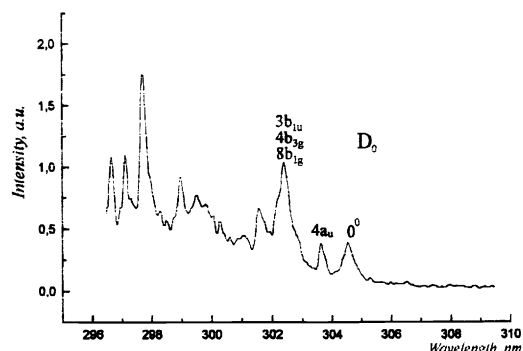
where S_0 is a ground electron state; S_1 - first excited state; S_R - Rydberg states converging to the different vibrational terms of the ground D_0 state of cation; v'' , v' , v_R and v^+ - series of vibrational quantum numbers; E - ionizing electric field.

Thus formed electrons have almost zero kinetic energy, because the ionized Rydberg states lie 4-6 cm below the threshold (at field intensity ~ 1 V/cm).

Analysis of ZEKE-PFI spectra via S_1 state made it possible to identify the vibrations of D_0 state of cation^{13,14}. We used this information to analyze the structure of the first group of electrons.



ZEKE-PFI spectrum of naphthalene
(Fig.1)



“Known” group
(Fig.2)

The structure can depend both on the one-photon absorption spectrum structure in the region of $S_0 \rightarrow S_1$ transition and on the satisfying the conditions of the double optical resonance:

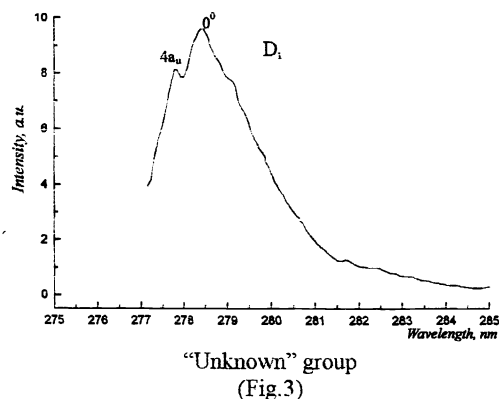
$$2\nu \approx I_i + E_v(M^+) - E_{v''}(M) \quad (1)$$

where ν is the wave number, I_i - i -th adiabatic ionization energy, $E_v(M^+)$ and $E_{v''}(M)$ - vibrational energies of the ionic and initial electron states, correspondingly. Energy is measured in cm^{-1} . The equation (1) isn't exact due to neglecting the rotational excitation of molecules and ions, laser radiation bandwidth and dispersion of “zero” electron energies ($4\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$).

Spectrum of naphthalene vapors luminescence excitation was obtained³ at the conditions, similar to ours. Its comparison with the one-color ZEKE-PFI spectrum reveals no correlation. Therefore, we assign the obtained structure to the set of electron-vibrational states of cation. The long-wave peak ($65674 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$) corresponds to the first adiabatic ionization potential of naphthalene ($65687 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$)¹³. The next peak is at $200 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ distance. We assign it to the excitation of $4a_u$ vibration of cation (176 cm^{-1})¹⁴. Wide peak with maximum at 302.5 nm is at $450 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ distance from 0^0 peak. This peak is complex. Its high intensity is defined by the superposition of the following vibrations: $3b_{1u}$ (423 cm^{-1}), $4b_{3g}$ (425 cm^{-1}) and $8b_{1g}$ (455 cm^{-1}). The long-wave shoulder can correspond to $3b_{2g}$ (365 cm^{-1}) and/or $8b_{2u}$ (365 cm^{-1}) vibrations. Short-wave increase of the intensity of electron background is provided by the noticeable role of hot transitions and by the short-wave increase of the vibrational states density of cation. Hot transitions are responsible for red shadowing of all peaks, because most of the low-frequency ion vibration energies are less than that of the initial, S_0 state^{6,14}.

One can see that it is possible to obtain the useful information from one-color experiments, which are far easier to carry out.

The second group of ZEKE-PFI electrons (near 279 nm) has been observed for the first time. This group is depicted in Fig.3. We can assign it to the pulsed-field ionization of the Rydberg states converging to the first electron-excited state of cation D_1 . The second adiabatic ionization energy was determined by photoelectron spectroscopy. The value of this energy varies within 8.7-9.0 eV limits¹⁵⁻¹⁷. The two-step ionization ($S_0 \rightarrow \dots \rightarrow D_1$)



becomes possible at the wavelengths less than $\sim 285 \text{ nm}$. Both S_1 and S_2 electron-vibrational levels can serve as an intermediate one in this process. The most accurate value of the difference between $S_2(0^0)$ and $S_0(0^0)$ terms is $35815 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (4.44 eV), derived from the dependence of radiative lifetimes of electron-vibrational states of naphthalene upon excitation energy⁵. This value is approximately in the center of the gap between $D_1(0^0)$ and $S_0(0^0)$. The one-color two-step excitation is possible due to this intermediate level. Two-photon energy on the short-wavelength limit of laser radiation band exceeds the second ionization threshold by $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Accordingly, the second group is formed involving ground (or low) vibrational levels of S_2 state. When the equilibrium geometries of S_2 , S_R and D_1 states are similar, the Frank-Condon factors of the transitions are high¹⁴. In fact, in energy region higher, than $S_2(0^0)$, molecular states of naphthalene are mixed due to electron-vibrational interaction of S_1 and S_2 states^{2,3,8}. The oscillator force of $S_0 \rightarrow S_2$ transition is 50 times greater than that of $S_0 \rightarrow S_1$ transition^{8,18}; Frank-Condon factors for latter transitions with energies higher than 3800 cm^{-1} are very small. This leads to the optical coupling of S_0 and S_2 components of molecular state. The intensity ratio of two our groups is defined by the oscillators' forces ratio.

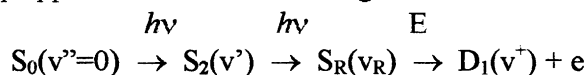
The results of semi-empirical calculations tell us that the equilibrium geometries of S_1 , D_0 and D_1 are similar (average deviation is 0.8%, maximal deviation - 2.7%)¹⁴. In this case the transitions with big changes of vibrational energy will be characterized by small Frank-Condon factors and the preference will be given to transitions with the conservation of vibrational energy ($\Delta v_i = 0$)¹⁹. The fact, that in most of multi-photon (photoelectron) spectra transitions with small Δv_i have maximal intensity¹², just adds to our arguments.

Molecular states of naphthalene, lying above the $S_2(0^0)$ level, can have admixture of low-lying triplet states^{3,4}. However, the same, as for S_1 state, reasons, lead us to the thought, that these states add a little to our signal.

The short-wave group is almost structureless, though there are two distinct peaks at the distance $174 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. It corresponds (concerning the uncertainty in determining the wavelengths) to the $4a_u$ vibration of D_0 state of naphthalene cation¹⁴. This vibration is seen in the first group. There are no data for out-of-plane vibrations in D_1 , but whereas potential surfaces of D_0 and D_1 states are quite close, we assign the main peak to the generation of cation in ground state $D_1(0^0)$ and the second one - in $D_1(4a_u)$ state. In this case the second adiabatic ionization potential value is $71823 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ($8.904 \pm 0.004 \text{ eV}$). This value improves the less accurate values, obtained by photoelectron spectroscopy¹⁵⁻¹⁷.

CONCLUSION

The new laser spectrometer was successfully tested on a naphthalene vapors. We have observed a new group of electrons near 279 nm in one-color two-step ZEKE-PFI spectrum. This group appears due to the following chain of elementary processes:



The superexcited Rydberg states converging to D_1 have long lifetimes. (The decay of these states via all decay channels including autoionization is characterized by $\sim 1.0 \text{ }\mu\text{s}$ period).

We assume that one of the two distinct peaks in a new group corresponds to the second adiabatic ionization potential, the improved value of which is $71823 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ($8.904 \pm 0.004 \text{ eV}$) and the second one - to the generation of cation in $D_1(4a_u)$ state, correspondingly (the energy of $4a_u$ vibration is $174 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$).

REFERENCES

1. Beck S. M., Powers D. E., Hopkins J. B., Smalley R. E., *J. Chem. Phys.* **73**(5), pp. 2019-2027 (1980).
2. Stockburger M., Gattermann H., Klusmann W., *J. Chem. Phys.* **63**(10), pp. 4519-4528 (1975).

3. Stockburger M., Gattermann H., Klusmann W., *J. Chem. Phys.* **63**(10), pp. 4529-4540 (1975).
4. Gattermann H., Stockburger M., *J. Chem. Phys.* **63**(10), pp. 4541-4545 (1975).
5. Behlen F. M., Rice S. A., *J. Chem. Phys.* **75**(12), pp. 5672-5684 (1981).
6. Behlen F. M., McDonald D. B., Sethurama V., Rice S. A., *J. Chem. Phys.* **75**(12), pp. 5685-5693 (1981).
7. Hashimoto T., Nakano H., Hirao K., *J. Chem. Phys.* **104**(16), pp. 6244-6258 (1996).
8. Negri F., Zgierski M. Z., *J. Chem. Phys.* **104**(10), pp. 3486-3500 (1996).
9. Antonov V. S., Letochov V. S., Shibanov A. N., *Opt. Commun.* **38**(1), pp. 182-184 (1981).
10. Duncan M. A., Dietz T. G., Smalley R. E., *J. Chem. Phys.* **75**(5), pp. 2118-2125 (1981).
11. Cooper D. E., Frueholz R. P., Klimcak C. M., Wessel J. E., *J. Phys. Chem.* **86**(25), pp. 4892-4987 (1982).
12. Hiraya A., Achiba Y., Mikami M., Kimura K., *J. Chem. Phys.* **82**(4), pp. 1810-1817 (1985).
13. Cockett M. C. R., Ozeki H., Okuyama K., Kimura K., *J. Chem. Phys.* **98**(10), pp. 7763-7772 (1993).
14. Negri F., Zgierski M. Z., *J. Chem. Phys.* **107**(13), pp. 4827-4843 (1997).
15. Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Brundle C. R. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. L.: Wiley. pp. 321, 1970.
16. Brundle C. R., Robin M. B., Kuebler N. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **94**(5), pp. 1466-1475 (1972).

17. Moomaw W. R., Kleier D. A., Markgraf J. H., Thoman J. W., Ridyard J. N. A., *J. Phys. Chem.* **22**(17), pp. 4892-4898 (1988).
18. George G. A., Morris G. C., *J. Mol. Spectros.* **26**(1), pp. 67-71 (1968).
19. Compton R.N., Miller J.C., *Laser Applications in Physical Chemistry*.
Ed. Evans D.K. N. Y.: Marcel Dekker, 1989. pp. 221-257.

LASER CHEMISTRY

Stepwise Photoionization of 1,2-Dimethoxybenzene Vapor

M. E. Akopyan, V. I. Kleimenov, M. V. Kleimenov, and A. G. Feofilov

Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1a, St. Petersburg, 198904 Russia

Received February 21, 2000

Abstract—Processes of stepwise ionization of 1,2-dimethoxybenzene vapor by radiation in the range 295–275 nm were studied by the techniques of total current spectroscopy, mass spectrometry, electronic absorption spectroscopy, and threshold electron spectroscopy. A two-step ionization process via the first electronically excited state of the molecule yielding the molecular ion was found to prevail at an average laser radiation intensity less than 10^6 W/cm². Molecular ions possess a considerable (up to 1 eV) vibrational excitation energy. As the radiation intensity increases, the progressively stronger and deeper degradation takes place via dissociation of molecular and, probably, fragment ions due to absorption of at least one additional photon.

Investigation of the processes of multiphoton ionization of gases and vapors is a promising line of research in laser chemistry. Such studies are necessary not only for designing theoretical models for interaction of laser radiation with molecules but also for developing analytical methods of superlative sensitivity and selectivity and applying laser photoionization spectroscopy to investigation of intramolecular energy redistribution processes [1].

We have launched studies on the processes of laser-induced ionization of oxygenated benzene derivatives in the vapor phase. In the previous paper [2], we reported the results of ionization of vaporized hydroquinone (1,2-dihydroxybenzene) via the transient S_1 state. The electronic structure of 1,2-dimethoxybenzene o -(CH₃O)₂C₆H₄ is close to that of hydroquinone, although the presence of methyl groups as substituents results in a higher density of vibrational states in that electronic state which is intermediate in ionization and can thus alter the photophysical characteristics of its molecule and the energy accumulation mechanism.

Breen *et al.* [3] used two-step ionization of 1,2-dimethoxybenzene to resolve the structure of the S_0 – S_1 transition 0–0 band due to excitation of torsional vibrations of CH₃O groups. They obtained only the spectral dependence of molecular-ion current in the two-step ionization of a supersonic beam in a narrow spectral range near the 0–0 transition of the first absorption band.

EXPERIMENTAL

The laser photoionization spectrometer and the experimental procedure used in this work are described elsewhere [2, 4]. 1,2-Dimethoxybenzene vapor at a pressure of about 10^{-4} Pa and a temperature of 300 K was ionized by a focused radiation beam from a dye laser having a short-wavelength tuning limit of 275 nm or by the 266-nm fourth-harmonic radiation from a

solid state laser. The laser energy per pulse was varied from 2 to 50 μ J. The experimental setup allowed spectral dependences for total ionization current and threshold electron (with the kinetic energy close to zero) current, mass spectra, and photoelectron spectra to be obtained.

The absorption spectrum of 1,2-dimethoxybenzene vapor in a bath gas (3000–6000 Pa Xe) was obtained on a laboratory spectrometer based on a commercial complex KSVU with a King oven-type heated cell having quartz windows. The resolution for recording spectra was 1 nm, and a temperature was about 350 K.

Quantum-chemical calculations were performed by the ZINDO/S CI method using the ground state geometry determined by the analysis of HeI photoelectron spectra [6].

The enthalpies of formation of charged and neutral species used in thermochemical calculations were borrowed from Takhistov [6] unless otherwise stated, and the enthalpy of formation of 1,2-dimethoxybenzene was taken as 215.9 kJ/mol [7].

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the absorption spectrum and spectral dependence of the total ionization current and the threshold electron current normalized to the light flux. The contribution of resonance processes to the total current does not exceed 1% over the entire spectral region. The quantum-chemical calculations allowed the absorption in the examined spectral region to be assigned to the $S_1(^1A_1) \leftarrow S_0(^1A_1) \pi\pi^*$ transition. The absorption spectrum was obtained at a higher temperature as compared to the ionization spectra. A larger contribution of hot transitions from thermally populated S_0 levels is responsible for enhanced relative intensity of the long-wavelength part of absorption spectrum.

The difference between ionization and absorption spectra is also observed on the short wavelength side of

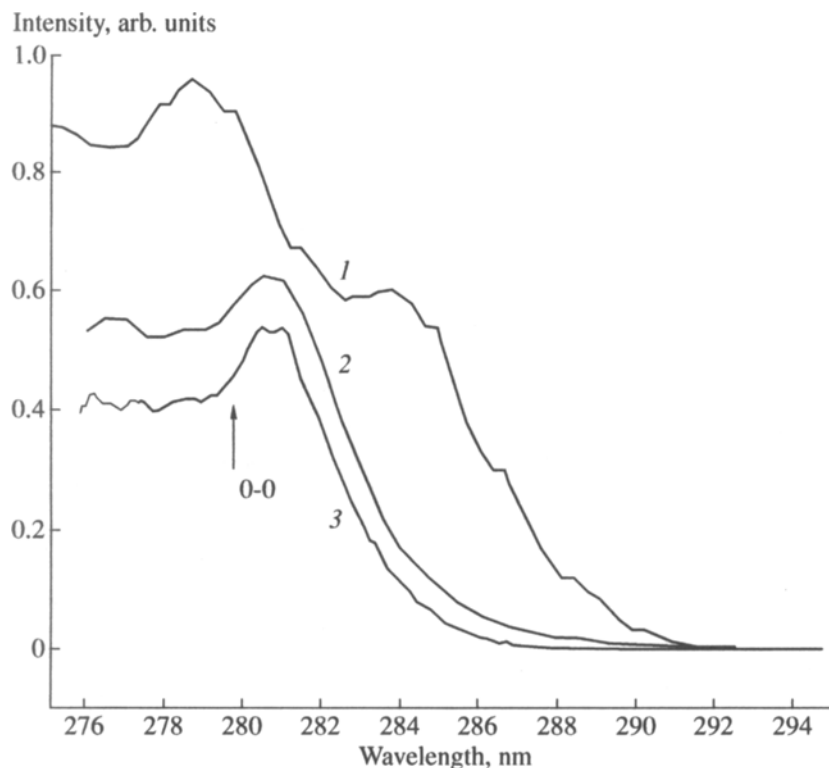
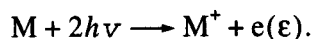


Fig. 1. (1) Absorption spectrum and spectral dependence of (2) the total ionization current and (3) the threshold electron current of 1,2-dimethoxybenzene vapor.

the 0-0 transition band. The absorption maximum at 278.7 nm is shifted with respect to the 0-0 band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition (279.81 nm) toward shorter wavelengths, and the ionization spectra show a small red shift of the maximum. The difference is not surprising since the spectral dependences of ionization currents are determined not only by the absorption spectrum but also by a variation in distribution of molecules over vibrational levels in the preionization state S_1 and in the probability of ionization transitions from these levels, depending on laser radiation frequency.

The adiabatic ionization energy (I_1) of 1,2-dimethoxybenzene is 7.61 eV [7]; so, the absorption of two photons at an energy higher than 3.8 eV will be sufficient for generating the molecular ion. As we can see in Fig. 1, the observed ionization threshold corresponds to a higher energy (~4.2 eV) and is determined by the probability for absorption of first photon in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition by thermally excited molecules.

The absence of electrons with a kinetic energy (ϵ) greater than $2E - I_1$ (where E is the photon energy) from photoelectron spectra over the entire range of light intensity (Fig. 2) suggests that molecular ions M^+ are indeed produced only via two-photon ionization of the molecule M :



Therefore, the ladder climbing mechanism of generation of M^+ upon absorption of three or more photons can be ruled out.

In Fig. 2, the photoelectron spectra obtained at an identical wavelength but different laser radiation intensities are compared. Molecular ions are predominantly produced at a low power density of exciting radiation, whereas the contributions of molecular and fragment ions become comparable at a high density (Fig. 3). Within the limits of precision, the spectra are indistinguishable. This allows us to conclude that, as in the case of laser ionization of hydroquinone, the major pathway of formation of fragment ions is photodissociation of molecular and, probably, heavy fragment ions.

Note that M^+ ions generated by laser ionization have a broad vibrational energy distribution $E_v = 2E - I_1 - \epsilon$ in the ground electronic state. At a wavelength $\lambda = 280.9$ nm ($E = 4.41$ eV), there is the maximum probability of formation of M^+ with $E_v = 0.61$ eV, and at $\lambda = 266.1$ nm ($E = 4.66$ eV), the most abundant ions have $E_v = 1.04$ eV. The half-widths of the distributions also somewhat increase (from 0.4 to 0.5 eV) with increasing the photon energy (from λ of 280.9 to 266.1 nm, respectively). The distributions are narrower than those in the HeI photoelectron spectra [5]. This indicates that the equilibrium configuration in the S_1 state is interme-

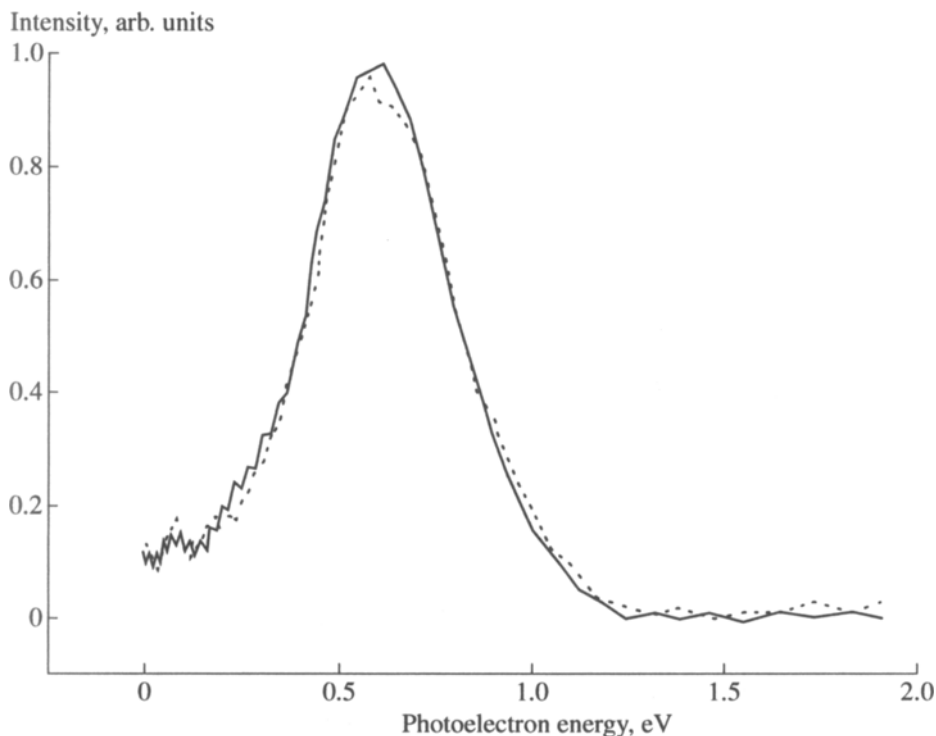
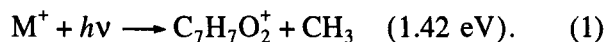


Fig. 2. Photoelectron spectra of 1,2-dimethoxybenzene vapor ionized by 280.9-nm radiation at a laser energy of (dashed line) 3 and (solid line) 13 $\mu\text{J/pulse}$.

diate between equilibrium configurations of the ground states of M and M^+ .

Figure 3 shows representative mass spectra of ions generated by 280.9-nm laser radiation in the 0-0 band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition. The pattern of change in mass spectra remains qualitatively the same for other photon energies. As in the case of hydroquinone studied previously [2], the severity of fragmentation of M^+ is strongly enhanced by increasing the power density of laser radiation.

At the lower fluence limit, the most abundant fragment ion is the one having a mass number of 123 corresponding to detachment of CH_3 group from M^+ . The appearance energy of this ion is equal to 9.03 eV, as determined by the one-photon photoionization mass spectrometry [7], which corresponds to a two-photon ionization threshold wavelength of 274.6 nm. However, the ion $(M-\text{CH}_3)^+$ is also observed in mass spectra at $\lambda > 274.6$ nm, and the extrapolation of the $123^+/M^+$ ionic current intensity ratio to zero fluence by five sets of measurements at different wavelengths gives the value 0.02 ± 0.02 . Therefore, we believe that the contribution of the two-quantum ionization process yielding the ions at 123^+ is insignificant under the given experimental conditions and the observed peaks at mass number 123 in the mass spectra are due to photodissociation of M^+ :



Given in the parentheses is the threshold energy for photodissociation of unexcited M^+ , as calculated from thermochemical data. This threshold value suggests that it is sufficient to absorb one photon by the molecular ion to open up channel (1). The process of detachment of radicals R , such as H , CH_3 , and C_2H_5 , was also observed upon laser ionization of RO-monosubstituted benzenes [8-11]. In agreement with our results, it was assumed in all cases that ionization follows the two-photon ionization- M^+ photodissociation mechanism.

With low light fluxes, ion peaks having a lower intensity appear at mass numbers 95, 80, 65, and 41 (Fig. 3). The formation processes of these ions, at least at the lower limit of laser radiation intensity, involve one-photon dissociation of M^+ . The ion peak at 95^+ is broadened on the side of higher mass (Fig. 3), which indicates that the formation takes place not only in the ionization space but also in the acceleration area upon traveling of the predecessor ion to the drift space. In contrast, the peak at 123^+ is broadened on the low mass side, which is explained by the metastable degradation $123^+ \longrightarrow 95^+$ in the region between the drift space and the detector. Observation of the metastable degradation allows the sequence of processes $M^+ \longrightarrow 123^+ \longrightarrow 95^+$ induced by photon absorption to be unambiguously detected. The mass number 95 corresponds to two possible empirical formulas of ions, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+$ and $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2^+$. Generation processes of these ions may be as follows:

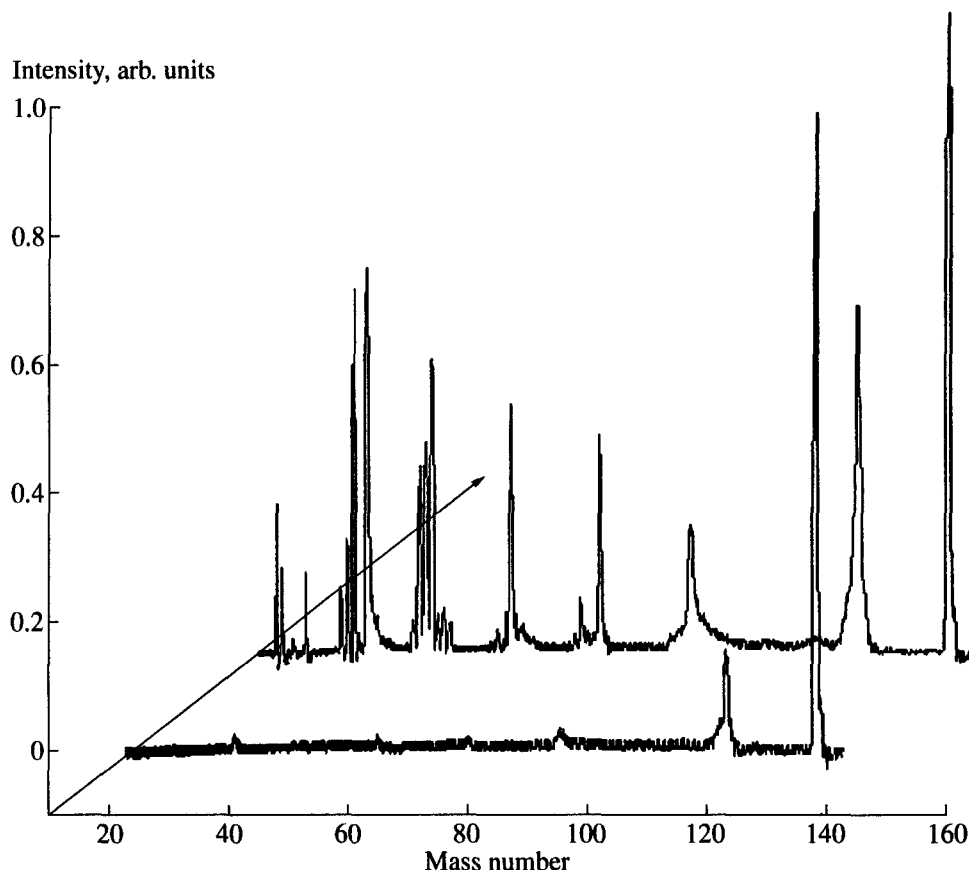
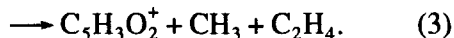
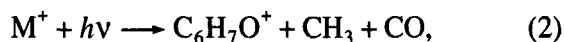
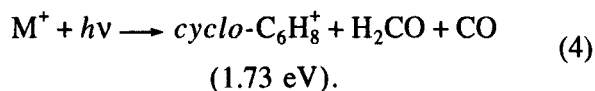


Fig. 3. Mass spectra of 1,2-dimethoxybenzene ionized in the vapor phase by 280.9-nm laser radiation at an energy of 3 (lower spectrum) and 13 $\mu\text{J/pulse}$ (upper spectrum).



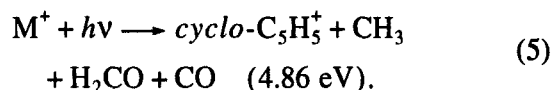
Process (3) rather than (2) includes a much more complex skeletal rearrangement of M^+ . In addition, the collision-induced dissociation mass spectra of ions at 95^+ generated from 1,2-dimethoxybenzene by electron impact reportedly resemble those of protonated phenol $C_6H_5OHH^+$ [12]. Therefore, process (2) should be preferred. The threshold energy is estimated from the proton affinity (829 kJ/mol [13]) and the formation enthalpy (−96 kJ/mol [14]) of phenol at 2.59 eV; so, reaction (2) can indeed proceed as a one-photon process in the spectral region of our interest.

The mass number 80 also corresponds to two possible empirical formulas, $C_6H_8^+$ and $C_5H_4O^+$. It is more likely that the hydrocarbon ion forms, having the structure of 1,3-cyclohexadiene cation. Neutral fragments cannot be unequivocally detected; nonetheless, the least endothermic process is



The threshold energy was calculated using the ionization energy of 9.29 eV [15] and the formation enthalpy of 108 kJ/mol [14] for 1,3-cyclohexadiene. Note that the formation of the $C_5H_4O^+$ ion having the cyclopentadienone cation structure cannot be ruled out from the thermodynamic point of view. The spontaneous or photon absorption-induced dissociation of $C_8H_8^+$ ions can yield light hydrocarbons ions prevailing in mass spectra at high laser radiation intensities.

The ion at 65^+ is certainly the hydrocarbon ion $C_5H_5^+$ having the most stable cyclic structure. In the electron ionization mass spectrum, its formation is associated with the degradation of M^+ by successive elimination of CH_3 , CO , and H_2CO [16]. Our data are consistent with this mechanism.



Although channel (5) is closed for unexcited M^+ in terms of energy consideration, we have shown above that the excitation energy of ions generated via two-photon ionization of M^+ is sufficient to open this chan-

nel over the entire spectral range examined. The proposed mechanism of formation of ions 65^+ agrees with the observation of low-intensity tailing toward higher masses for most of the obtained mass spectra, which may be explained by the metastable degradation $95^+ \rightarrow 65^+ + \text{H}_2\text{CO}$ with a rate constant of the order of 10^7 s^{-1} .

The ion at 41^+ can also have two empirical formulas, C_3H_5^+ or OC^+CH . The formation of a hydrocarbon ion seems to be the most probable. The most stable ion is $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$ [6] and, of the neutral fragments having the empirical formula $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$, the most stable species is the radical $\cdot\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ with the enthalpy of formation of -83.7 kJ/mol [17]. The threshold energy for photodissociation of M^+ yielding the aforementioned fragments is equal to 3.52 eV , i.e., it can be initiated by absorption of one photon. However, the energetics admits that the C_3H_5^+ ion can form by one-photon dissociation of M^+ in combination with other neutral fragments.

At a laser radiation energy exceeding $\approx 10 \mu\text{J/pulse}$, peaks due to hydrocarbon ions C_2H_4^+ , C_2H_3^+ , C_4H_2^+ , C_4H_3^+ , C_4H_4^+ , etc. have an intensity comparable to that of the mass spectral peaks considered above (Fig. 3). The formation process of these ions can involve the dissociation of both M^+ and heavier fragment ions triggered by absorption of one or more photons. Their variety and the lack of information do not allow us to speculate on the particular nature of such processes.

Despite the identical mechanism of energy accumulation (ionization–dissociation), the laser ionization mass spectra of hydroquinone [2] and 1,4-dimethoxybenzene strongly differ over the entire studied range of laser energy fluence.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 98-03-32716a, and the Competition Center of Basic Natural Sciences, Ministry of General Education and Vocational Training.

REFERENCES

1. Letokhov, V.S., *Lazernaya fotoionizatsionnaya spektroskopiya* (Laser Photoionization Spectroscopy), Moscow: Nauka, 1987.
2. Akopyan, M.E., Kleimenov, V.I., and Feofilov, A.G., *Khim. Vys. Energ.*, 2000, vol. 34, no. 2, p. 149 [*High Energy Chem.* (Engl. transl.) 2000, vol. 34, no. 2, p. 107].
3. Breen, P.J., Bernstein, E.R., Secor, H.V., and Seeman, J.I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, no. 6, p. 1959.
4. Akopyan, M.E., Ivanov, V.S., Kleimenov, V.I., and Feofilov, A.G., *Opt. Spektrosk.*, 1999, vol. 86, no. 6, p. 978.
5. Kleimenov, M.V., Sukhov, D.A., Kleimenov, V.I., and Andreev, V.A., *Khim. Drev.*, 1992, no. 6, p. 49.
6. Takhistov, V.V., *Organicheskaya mass-spektrometriya* (Organic Mass Spectrometry), Leningrad: Nauka, 1990.
7. Ponomarev, D.A., Takhistov, V.V., Misharev, A.D., and Orlov, V.M., *Zh. Obshch. Khim.*, 1994, vol. 64, no. 6, p. 1006.
8. Polevoi, A.V., Matyuk, V.M., and Potapov, V.K., *Khim. Vys. Energ.*, 1995, vol. 29, no. 3, p. 165 [*High Energy Chem.* (Engl. transl.) 1995, vol. 29, no. 3, p. 147].
9. Lemaire, J., Dimicoli, I., and Botter, R., *Chem. Phys.*, 1987, vol. 115, no. 1, p. 129.
10. Chang Ta-Chau, and Johnston, M.V., *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, no. 4, p. 884.
11. Stiller, S.W. and Johnston, M.V., *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, no. 13, p. 2717.
12. Florencio, H., Heerma, W., and Vijfhuizen, P.C., *Org. Mass Spectrom.*, 1978, vol. 13, no. 12, p. 735.
13. Meot-Ner, M., *J. Phys. Chem.*, 1980, vol. 84, no. 21, p. 2716.
14. Stull, D., Westrum, E., and Sinke, G., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, New York: Wiley, 1969. Translated under the title *Khimicheskaya termodinamika organicheskikh soedinenii*, Moscow: Mir, 1971.
15. Levin, R.D. and Lias, S.G., *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements*, Washington, DC: U.S. Natl. Bur. Stand., 1982, p. 193.
16. Terent'ev, P.B., *Mass-spektrometriya v organicheskoi khimii* (Mass Spectrometry in Organic Chemistry), Moscow: Vysshaya Shkola, 1979, p. 109.
17. Xian Zhong, and Bozzelli, J.W., *J. Phys. Chem.*, 1998, vol. 102, no. 20, p. 3537.

LASER CHEMISTRY

Stepwise Ionization of Hydroquinone Vapor by Monochromatic Radiation

M. E. Akopyan, V. I. Kleimenov, and A. G. Feofilov

Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanskaya 1a, St. Petersburg, 198904 Russia

Received August 12, 1999

Abstract—Processes of stepwise ionization of hydroquinone vapor by radiation in the range 315–275 nm were studied using photoionization spectroscopy techniques. The two-step ionization process yielding molecular ions was found to prevail at a laser power density up to $\sim 10^7$ W/cm². As the radiation intensity increases, the progressively stronger and deeper degradation takes place via dissociation of the molecular and, probably, fragment ions due to absorption of at least one additional photon. The slow process of the formation of C₅H₆O⁺ ions at an effective rate constant of the order of 10⁶ s⁻¹ was observed.

Investigation of the processes of multiphoton ionization of gases and vapors is a promising line of research in laser chemistry. Such studies are necessary not only for deriving the models of interaction of laser radiation with molecules but also for the development of analytical methods of extreme sensitivity and selectivity and the application of laser photoionization spectroscopy in studying intramolecular energy redistribution processes [1].

The mechanisms of processes of multiphoton ionization of gases and vapors are quite various and depend on both characteristics of laser radiation and spectral-kinetic properties of molecules that are subjected to ionization. Therefore, in order to reveal the detailed mechanism of energy accumulation by a molecule and the processes responsible for the formation of different ions, it is frequently necessary to use a few experimental methods that allow information on different characteristics of this phenomenon to be obtained [2].

In this paper, we report the results of the study of multiphoton ionization of vaporized hydroquinone by tunable laser radiation in the region 315–275 nm using the techniques of total ion current spectroscopy, mass spectrometry, photoelectron spectroscopy, and threshold electron spectroscopy. The two-step ionization of hydroquinone was previously used to resolve the structure of the absorption spectrum in the region of S₀–S₁ transition, which was due to the existence of isomers [3–6]. In the cited works, only the spectral dependence of the molecular-ion current upon two-step ionization of a supersonic beam at the first transition band was reported.

EXPERIMENTAL

Experiments were performed on the modified laser photoionization spectrometer described briefly in the

earlier paper [2]. Hydroquinone vapor at a pressure of about 10⁻⁴ Pa was ionized by the second-harmonic radiation from an LZHI-506 dye laser pumped with the second harmonic (532 nm) of an LTI-PCh solid state laser. The Rhodamine 6G and Rhodamine C dyes were used, thus providing wavelength (λ) tuning in the range 315–275 nm. The wavelength scale was calibrated accurate to 0.05 nm with a PRK-4 mercury lamp. The minimum λ scanning step was 0.01 nm, the UV pulse duration was 12 ns, the laser energy was 1–60 μ J, and the beam waist λ of focused radiation was ~ 0.1 mm. In order to create the necessary concentration of molecules, a hydroquinone sample, the leak system, and the vacuum chamber were maintained at a temperature of about 310–320 K.

The ion mass and electron energy analyses were based on the time-of-flight principle at the drift length of 0.45 m. Space-resolved trains of particles arrived to a chevron pair of multichannel plates, from which a signal passed to a Pico-200-100 analog-to-digital converter (United Kingdom) having a time resolution of 10 ns. In order to detect threshold electrons with a kinetic energy close to zero, we employed their capture by space charge in the ionization region. The space charge was removed by a pulsed electric field with a field strength of 4–5 V/cm 160–170 ns after a laser pulse, and the total current of released electrons was measured with an ATsP14 CAMAC analog-to-digital converter. Data collection, acquisition, and processing was performed system by an IBM PC 486 computer.

The field strength in the ionization region was 200 V/cm for the mass spectrometric analysis, whereas the field gradient in the ionization region in the electron energy analysis did not exceed 0.02 V/cm and the vapor pressure and the intensity of laser radiation was selected in such a manner so that to make the influence of the space charge negligible.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the spectral dependence of the total current and the threshold-electron current for hydroquinone after normalization with respect to the light flux. The arrow marks the position of the 0-0 band of $S_1 \leftarrow S_0$ transition for the most stable *trans*-isomer of hydroquinone as given in Humphrey and Pratt [7] ($33\,500.054\text{ cm}^{-1}$). The diffuse structure of the spectra is in satisfactory agreement with the one expected from the reported high-resolution absorption spectrum of the vapor [8] and the spectrum of $(1 + 1)$ multiphoton ionization of hydroquinone in a supersonic beam [3, 6]. Thus, the ionization in the spectral region of interest is associated with the absorption of the first photon in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition. The contribution of resonance processes to the total current at $\lambda = 281.3\text{ nm}$ does not exceed 1%. We fail to measure the spectra of threshold electrons upon ionization of higher Rydberg states by an electric field pulse. The negative result of these experiments suggests that the laser excitation of hydro-

quinone vapor does not lead to the population of the higher Rydberg states having a lifetime longer than 170 ns (the minimal time delay between a laser radiation pulse and a Rydberg state-ionizing electric field pulse).

Figure 2 depicts representative mass spectra. The abundance pattern of the mass spectra depends both on photon energy and, especially strongly, on laser energy. At an energy that does not exceed $\sim 10\text{ }\mu\text{J}$ per pulse, the molecular ion M^+ prevails in the mass spectrum. Since the adiabatic ionization energy of the more stable *trans*-isomer of hydroquinone is 7.932 eV [5], the absorption of two photons at the wavelength no greater than 312.6 nm would be sufficient for generating molecular ions. As the energy per pulse increases, the abundance of ion M^+ increases reaching a plateau, which may be associated with both saturation effect and photodissociation of M^+ (see below). At $\lambda = 298.1\text{ nm}$ and an energy per pulse of $3.5\text{ }\mu\text{J}$, the contribution of fragment ions with masses of 81, 55, 53, and 39 (in order of increasing

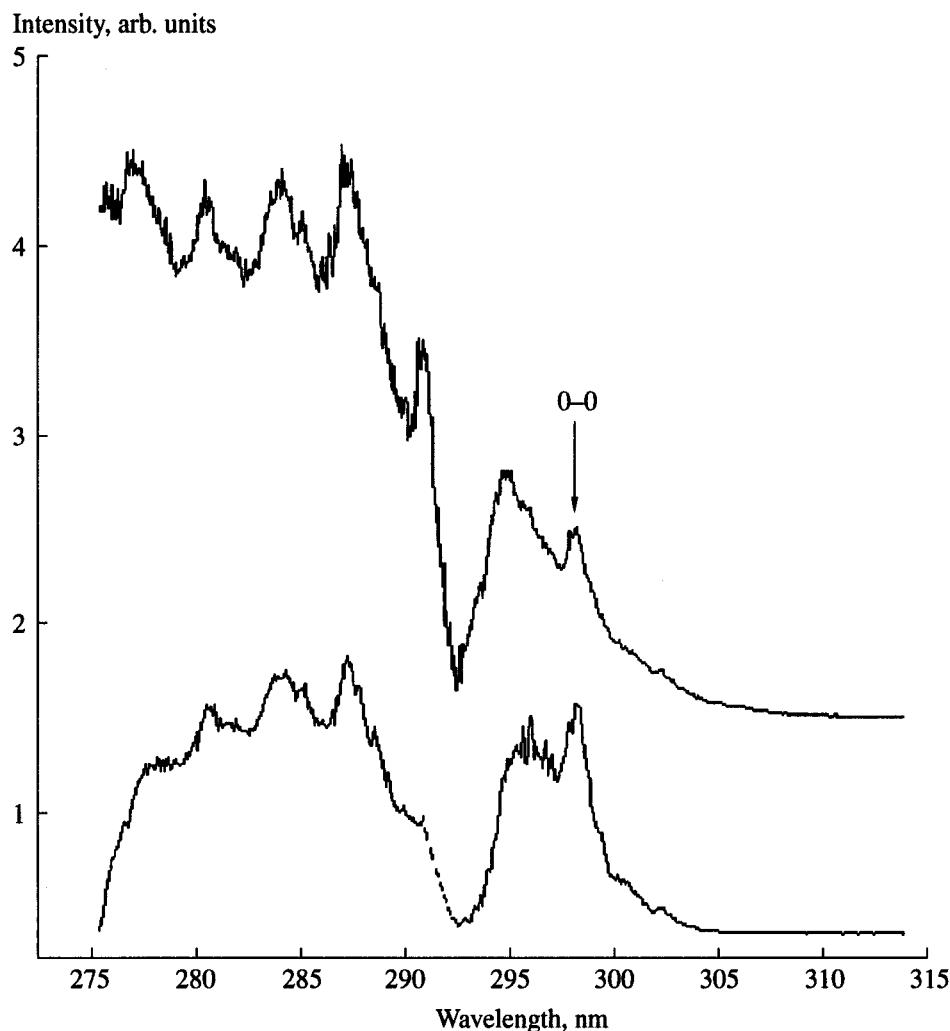


Fig. 1. Spectral dependence of the total current (upper curve) and the threshold electron current (lower curve) upon laser ionization of hydroquinone vapor.

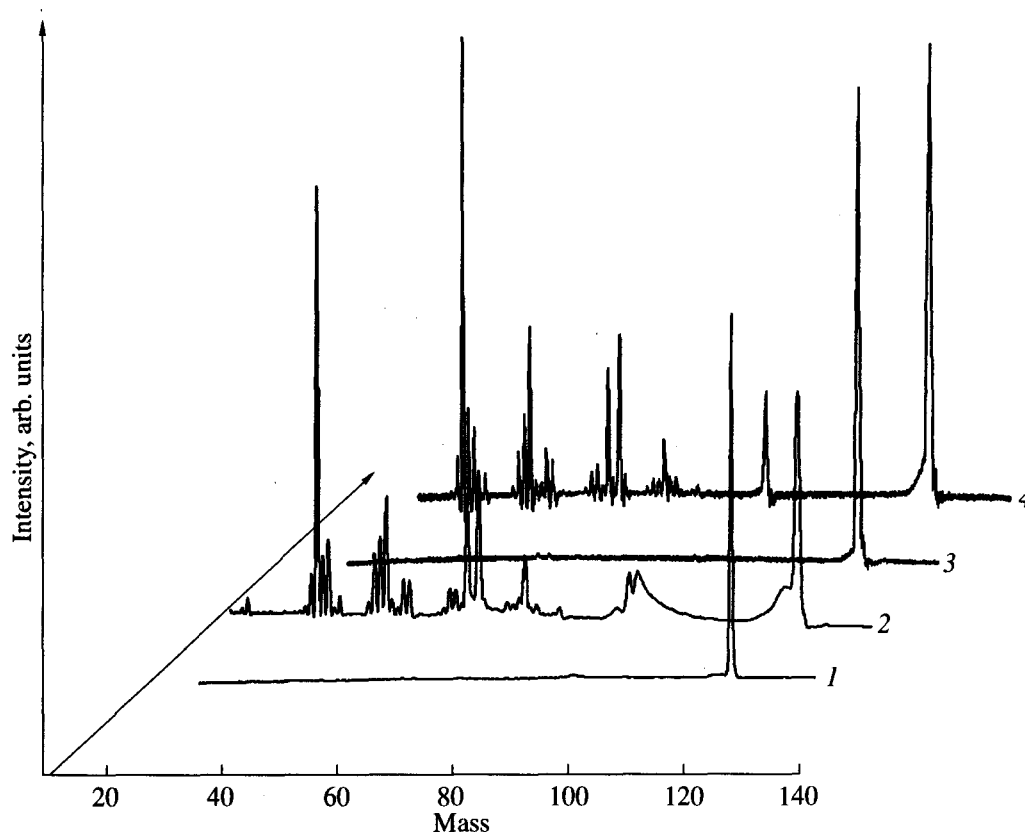


Fig. 2. Mass spectra of hydroquinone ionized in the vapor phase by laser radiation at (1, 2) 281.3 and (3, 4) 298.1 nm and an energy of (1, 3) 4 and (2, 4) 40 $\mu\text{J/pulse}$.

ion current) to the total current is about 5%, and the current of molecular ions does not exceed 15% of the total current at the energy per pulse of 65 μJ . As the laser radiation intensity increases, the contribution of lighter ions increases. The peak at the mass to charge ratio of 82 (spectrum 2 in Fig. 2) displays in the region of high masses a long tail due to degradation of M^+ yielding this fragment during the flight from the ionization region to the detector (metastable decomposition). The effective rate constant of the process was evaluated from the tail length as $(2-3) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

In Fig. 3, the photoelectron spectra obtained at the same wavelength (281.3 nm) but differing (approximately by an order of magnitude) laser energies are collated. The spectra have been corrected for the analyzer transmittance function. The solid-line spectrum refers to the radiation intensity at which M^+ ions dominate in the mass spectrum, and the second spectrum has been measured under conditions when the contributions of the molecular and the fragment ion to the total current were comparable. The spectra coincide within the experimental error ($\sim 10\%$). This similarity suggests that the major pathway of formation of fragment ions (with a branching ratio of at least 0.9) is photodissociation of molecular and, probably, heavy fragment ions. Alternative mechanisms, the ionization of neutral fragments produced by dissociation of the molecule from a transient state or the autoionization of the molecule

after absorption of at least three photons, suggest the dependence of photoelectron spectra on radiation intensity.

The analysis of the obtained photoelectron spectra is out of the scope of the present work. Let us only highlight the points significant for further discussion. Comparison of the spectra with the HeI photoelectron spectrum of hydroquinone reported in Palmer *et al.* [9] shows that, under our conditions, the molecular ions are formed only in the ground electronic state X^2B_g . However, a part of molecular ions has the vibrational excitation energy close to the maximum attainable value at a given photon energy, which ranges from 0.19 at $\lambda = 295.0 \text{ nm}$ to 1.08 eV at 275.2 nm. This circumstance should be taken into account in the analysis of possible formation pathways for fragment ions. Note that molecular ions with the limiting vibrational excitation are formed in the resonance processes of vibrationally induced autoionization or ionization of higher Rydberg states by dissipated electric fields. The HeI photoelectron spectrum also enables us to identify electronic transitions in the ion M^+ that result in its fragmentation, these are the energy-overlapped transitions $^2A_u \leftarrow X^2B_g$ ($\pi^*\pi$ type) and $^2B_u \leftarrow X^2B_g$ ($\sigma^*\pi$ type).

Let us try to identify the formation processes for some fragment ions on the basis of the model of preferred degradation of ions by less endothermic chan-

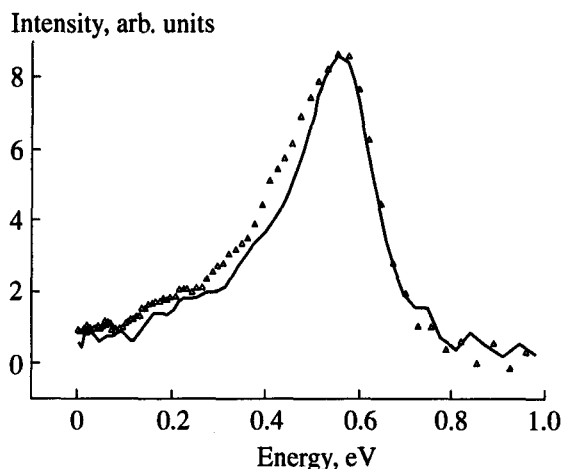
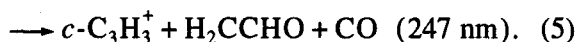
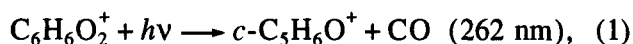


Fig. 3. Photoelectron spectrum of hydroquinone vapor ionized by 281.3-nm radiation at a laser energy of (solid line) 4 and (triangles) 40 $\mu\text{J/pulse}$.

nels, which is widely used in mass spectrometry [10]. Steric hindrances will be taken into account by excluding the O atom from migration to atoms that occur far from it. The heats of reactions were determined with the use of the formation enthalpy of the hydroquinone molecular ion, 27.9 kJ/mol, obtained from the values of the aforementioned ionization energy and the heat of formation as given in [11]. The heats of formation for fragments were borrowed from the book [10].

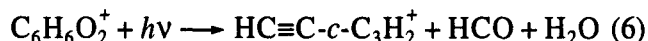
It is the molecular ion alone which can be the precursor of the fragment ions appearing at low laser radiation intensities. Based on the above estimates, we propose that these ions may be formed as follows:



Given in the parentheses are the threshold wavelength values for photodissociation of unexcited molecular ions. The energy estimations show that the internal energy of the ion M^+ generated by absorbing two photons by a molecule is insufficient for degradation, which agrees with the finding that only molecular ions are produced at low light fluxes. The absorption of one photon by M^+ in the spectral region relevant to this work opens degradation channels (2)–(4). Allowance for the vibrational excitation energy in M^+ (see above) results in lowering of the λ threshold of process (1) upon absorption of one photon below 295 nm. From the mass spectra recorded with a step size of 0.5 nm in this spectral region, we determined the threshold wavelength as 294 ± 1 nm. The CO and HCO elimination

processes were observed earlier upon laser ionization of phenol [12] and cresols [13], respectively.

The cyclic ion C_3H_3^+ represents the most stable isomer, and process (5) seems to be the least endothermic. Thus, the formation of the $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ ion requires the absorption of two photons by the molecular ion. This requirement is consistent with the stronger fluence dependence for the current of ions with a mass number of 39 than for the current of ions produced in processes (1)–(4). The absorption of at least four photons seems to be required for the generation of ions with m/z 63. The formation of the most stable ethynylcyclopropenyl ion [10] in the process



requires at least 6.15 eV. With absorption of two photons, reaction (6) can proceed via a consecutive mechanism involving the formation of the $c\text{-C}_5\text{H}_5\text{O}^+$ ion (process (2)) which dissociates upon absorption of the second photon. The successive degradation route is supported by the observed invariability of the current intensity ratio of the ions at m/z 63 and 81 with varying the light flux over a wide (more than by an order of magnitude) range, 0.50 ± 0.02 at $\lambda = 298.1$ nm and 0.45 ± 0.05 at $\lambda = 305$ nm.

At laser energies exceeding 50 or 15 $\mu\text{J/pulse}$ in the long- or the short-wavelength region, respectively, the processes of formation of light ions having a mass of 27 (C_2H_3^+), 28 (C_2H_4^+ , CO^+), 29 (HCO^+), and 26 (C_2H_2^+) prevail. Their formation requires the absorption of at least four photons; however, the available data are insufficient for deciding which of the plausible processes are favorable.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 98-03-32716a, and the Competition Center of Basic Natural Sciences, Ministry of General and Vocational Education.

REFERENCES

1. Letokhov, V.S., *Lazernaya fotoionizatsionnaya spektroskopiya* (Laser Photoionization Spectroscopy), Moscow: Nauka, 1987.
2. Kleimenov, V.I., Feofilov, A.G., Akopyan, M.E., Aleksandrov, M.S., Ivanov, V.S., and Medynskii, G.S., *Khim. Vys. Energ.*, 1998, vol. 32, no. 4, p. 291 [*High Energy Chem.* (Engl. transl.), 1998, vol. 32, no. 4, p. 257].
3. Tembreull, R., Dunn, T.M., and Lubman, D.M., *Spectrochim. Acta, Part A*, 1986, vol. 42, no. 8, p. 899.
4. Dunn, T.M., *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 121, nos. 4–5, p. 453.
5. Oikawa, A., Abe, H., Mikami, N., and Ito, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 116, no. 1, p. 50.

6. Tzeng, W.B., Narayanan, K., Hsieh, C.Y., and Tung, C.C., *Spectrochim. Acta, Part A*, 1997, vol. 53, no. 14, p. 2595.
7. Humphrey, S.J. and Pratt, D.W., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 99, no. 7, p. 5078.
8. Beck, C.A., *J. Chem. Phys.*, 1950, vol. 18, no. 9, p. 1135.
9. Palmer, M.H., Moyes, W., Speirs, M., and Ridyard, J.N.A., *J. Mol. Struct.*, 1979, vol. 52, no. 2, p. 293.
10. Takhistov, V.V., *Organicheskaya mass-spektrometriya* (Organic Mass Spectrometry), Leningrad: Nauka, 1990.
11. Zhigiang Wang Day, P.N. and Pachter, R., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 237, nos. 1–2, p. 45.
12. Matyuk, V.M., Polevoi, A.V., Potapov, V.K., and Prokhoda, A.L., *Khim. Vys. Energ.*, 1982, vol. 16, no. 2, p. 99.
13. Ta-Chau Chang and Johnston, M.V., *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, no. 4, p. 884.
14. Hopkinson, A.C. and Lien, N.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, vol. 108, no. 11, p. 2843.

LASER CHEMISTRY

Stepwise Photoionization of 1,2-Dihydroxybenzene Vapor

M. E. Akopyan, V. I. Kleimenov, M. V. Kleimenov, and A. G. Feofilov

Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1a, St. Petersburg, 198504 Russia

Received November 9, 2000

Abstract—The stepwise ionization processes of 1,2-dihydroxybenzene vapor at 315–275 and 266 nm were studied by the techniques of mass spectrometry, total ionization current spectroscopy, and zero electron kinetic energy spectroscopy. A two-step ionization process yielding the molecular ion prevails at a laser intensity up to $\sim 10^7$ W/cm². As the radiation intensity increases, fragmentation takes place via the dissociation of molecular and fragment ions due to absorption of one additional photon. The formation pathways of principal fragment ions are discussed.

In continuation of the study on the mechanism of laser ionization of oxygenated benzene derivatives in the vapor phase [1, 2], we examined the stepwise ionization of 1,2-dihydroxybenzene (catechol). The electronic structure of catechol is close to that of the previously studied hydroquinone (1,4-dihydroxybenzene). Both molecules are characterized by $\pi\pi^*$ transitions that almost coincide in absorption spectra and close values of the first ionization potential. However, the second ionization energy of catechol is 0.4 eV lower than that of hydroquinone [3]; therefore, the absorption of two photons in the spectral range of our studies can lead to the formation of catechol cations in an electronically excited state. In addition, there is weak intramolecular hydrogen bonding in catechol [4, 5]. It was interesting whether these specific properties of catechol would affect the mechanism of laser ionization.

The two-step ionization of catechol was previously employed to resolve the structure of the absorption spectrum in the region of the S_0 – S_1 transition due to the existence of rotamers and excitation of torsional vibrations of the S_1 state [4–7]. In the cited works, only the spectral dependences of the current of molecular ions M^+ were obtained upon ionization of a supersonic jet in a narrow (<1200 cm^{–1}) region near the 0–0 transition of the first absorption band.

EXPERIMENTAL

The spectrometer and the experimental procedure used in this work are described elsewhere [1, 2, 8]. Catechol vapor at a pressure that did not exceed 10^{-3} Pa and a temperature of 340 K was ionized with a focused beam from a dye laser having a short-wavelength tuning limit of 275 nm or by the 266-nm fourth-harmonic radiation from a solid state laser. The fluence rate was varied within 2×10^6 – 2×10^7 W/cm² (2–20 μ J/pulse).

In thermochemical calculations, the formation enthalpies were used as given in Takhistov [9] unless otherwise stated. The enthalpy of formation of the cat-

echol molecular ion M^+ was calculated from the formation enthalpy of catechol (–274.8 kJ/mol [10]) and the adiabatic ionization energy $I_1 = 8.168$ eV [7].

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the spectral dependences of the total ionization current and the current due to electrons produced by pulsed-field ionization of high Rydberg states (ZEKE-PFI spectrum) normalized by the square radiation intensity, in comparison with the absorption spectrum of catechol, where the arrow marks the position of the 0–0 band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition (280.5 nm [7]). The signals at longer wavelengths are due to transitions in thermally excited molecules.

Unlike the case of hydroquinone [1], the total current spectrum of catechol is structureless and does not correlate with the absorption spectrum. The rise in the total current in the region in which the absorption cross section is weakly dependent on the wavelength λ is associated with an increase, with decreasing λ , in the ionization cross sections of vibronic states populated by absorption of the first photon. This assumption is consistent with the results of quantum-chemical calculations showing a substantial difference in the geometry of equilibrium configurations of the ground-state M^+ and the S_0 and S_1 state [7] and with the shape of the first band of the HeI photoelectron spectrum [3]. The calculations suggest planar equilibrium configurations in the ground state of the neutral and the cation and a nonplanar configuration in the S_1 state, which is confirmed by the appearance of intense overtones and combination bands associated with torsional vibrations of OH in the resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectrum of a supersonic molecular beam of catechol [4, 5]. This structure is absent from the REMPI spectrum of hydroquinone [11] because its molecule remains planar in the S_1 state as well [12]. The excitation of low-frequency torsional vibrations in the $S_1 \leftarrow S_0$ and ionization transitions also explains the more dif-

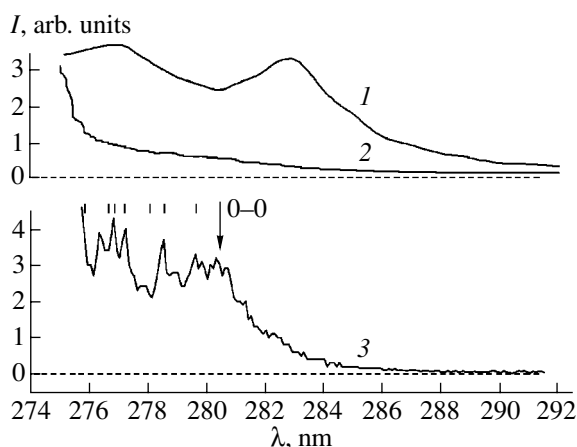


Fig. 1. (1) Absorption spectrum and (2) total ionization current and (3) ZEKE-PFI electron current spectra of catechol vapor.

fuse character of the spectral dependences shown in Fig. 1 as compared with hydroquinone.

In the measurements of ZEKE-PFI spectra, electrons with zero kinetic energy are detected; i.e., the condition of optical double resonance between the initial, intermediate, and ionic states is fulfilled. This significantly reduces the set of transitions contributing to the detected signal. Therefore, ZEKE-PFI spectra display the structure which can be attributed to both the cation energy spectrum [8] and the spectrum of vibrational levels in the intermediate state. The vertical bars in Fig. 1 mark the position of intense $S_1 \leftarrow S_0$ transition bands in the REMPI spectrum of supersonic catechol molecular beam [5]. It is seen that the structure is associated with the spectrum of the intermediate S_1 state.

The effective lifetimes of Rydberg states was determined by measuring a decrease in the intensity of ZEKE-PFI electron signals with increasing the delay of a Rydberg state-ionizing field pulse after a laser pulse. For all $\lambda \leq 283$ nm, the obtained values fall in the range 150 ± 15 ns.

Figure 2 depicts the laser ionization photoelectron spectra of catechol obtained at $\lambda = 283$ and 266 nm. The abscissa is graduated in the excitation energy of M^+ ions generated by two-photon ionization, $E_e = 2E - I_1 - \epsilon$, where E is the photon energy and ϵ is the photoelectron energy. For the spectrum at $\lambda = 283$ nm corresponding to the region of hot transitions, a correction for thermal energy in the S_0 state is introduced. It is seen that the most abundant molecular ions are M^+ with an excitation energy of about 0.3 eV at $\lambda = 283$ nm or 0.9 eV at $\lambda = 266$ nm. Moreover, a portion of M^+ ions has the maximum excitation energy attainable at a fixed photon energy—from 0.6 eV at $\lambda = 293$ nm to 1.1 eV at $\lambda = 266$ nm.

Within the measurement error, the spectra are not changed by varying the radiation intensity over the entire accessible range, including the region of strong fragmentation. This finding in combination with the detection of M^+ ions in mass spectra suggest that, as in the case of previously studied hydroquinone and veratrole, the principal pathway of formation of fragment ions is the photodissociation of molecular and fragment ions. Alternative schemes, the ionization of neutral fragments produced via dissociation of the molecule from an intermediate state or the autoionization of the molecule after absorption at least three quanta, suggest that the spectra should depend on the radiation intensity.

The absorption of a 283-nm photon primarily leads to the population of the $S_1(0^0)$ state. If ionization results from the absorption of the second photon by the molecule in this state, close vibration energy distributions of M^+ produced by single-photon ionization transitions from the S_1 and S_0 states should be expected because of a small difference in the equilibrium interatomic distances, except for the torsional coordinates (see above) of the S_1 and S_0 states [7]. The most probable transition to the ground state of the cation D_0 in the HeI photoelectron spectrum [3] is shifted by approximately 0.4 eV relative to the 0–0 ionization transition. The spectrum shown in Fig. 2 is qualitatively consistent with the one predicted in terms of the above considerations.

The photoelectron spectrum at $\lambda = 266$ nm is characterized by a low probability of transitions to the M^+ states in the region of the equilibrium configuration and by a shift of the most probable transitions toward higher $E_e(M^+)$ energies. When a 266-nm photon is absorbed, the vibronic S_1 states with the total energy of vibrational excitation of 0.25–0.5 eV including the contribution of hot transitions are populated. At the qualitative level, the change in the shape of the photoelectron spectrum can be explained as follows. As the energy of vibrational excitation increases, the Franck–Condon region of ionization transitions is extended for the starting ionization state. In addition, rapid intramolecular redistribution of vibrational energy over isoenergetic states leads to the situation that some excitation energy is localized in Franck–Condon inactive modes and is transferred to $E_e(M^+)$ without change (the $\Delta v_i = 0$ rule [13]).

Assuming that the ionization were preceded by the intersystem crossing to a triplet T state or internal conversion to the S_0 state, the vibrational excitation energy in the state prior to ionization would be increased by the difference in the electronic energy between the S_1 and T or between S_1 and S_0 states. Then, the 283-nm spectrum would resemble the spectrum obtained at $\lambda = 266$ nm. Therefore, we believe that the molecular ions under the conditions of our experiments are produced by two-step ionization via the S_1 state.

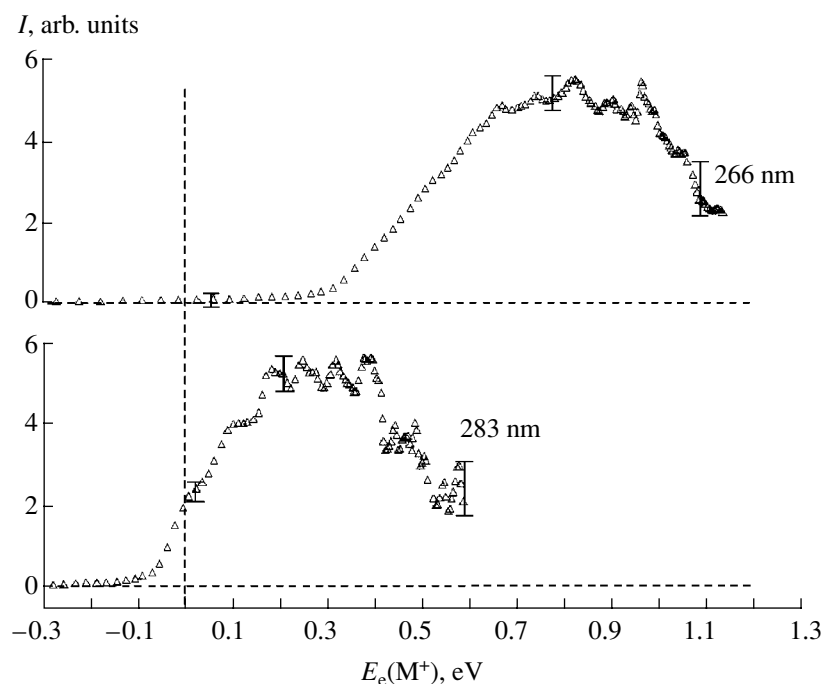


Fig. 2. Photoelectron spectra of catechol.

Let us consider a possible contribution of ionization transitions to the first electronically excited state of the cation D_1 with the vertical ionization energy of 9.25 eV [3]. As the transition into the D_0 state, they correspond to the removal of π electrons and the intensity distributions in the first two bands of the HeI photoelectron spectrum are close [3]. This resemblance allows the adiabatic ionization energy yielding the D_1 state to be estimated at 8.8 eV. However, the probability of the $0-0$ $D_1 \leftarrow S_1$ transitions is very low and becomes comparable to that of the $D_0 \leftarrow S_1$ transitions in the overlapping E_e region when the threshold is exceeded by 0.3–0.4 eV. Therefore, a small contribution of the transitions to the D_1 state may be expected only at $\lambda = 266$ nm.

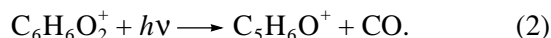
At low laser intensities, only M^+ is generated. An increase in the intensity progressively enhances fragmentation (Fig. 3). The character of fragmentation upon laser-induced ionization of catechol is close to that observed for hydroquinone [1]. The most significant difference is the appearance of a mass spectral peak at the mass to charge ratio of 92 (92^+) corresponding H_2O elimination from M^+ :



which is the most abundant fragment ion at a radiation flux density of $\sim 3 \times 10^6$ W/cm². The formation of this ion is due to the intramolecular H-bonding of the catechol, and can be used for analytical purposes to distinguish between the isomers. There are also other differences in the peak intensity distribution in the mass

spectra of catechol and hydroquinone. For example, the ions at 38^+ and 39^+ of the group of $C_3H_n^+$ ions are the most abundant for catechol and hydroquinone, respectively, which can also be explained by the easier migration of the H atom to neutral fragments because of H-bonding. The shape of peaks at 92^+ and 82^+ suggests their formation in the processes of metastable degradation of M^+ with the effective rate constants of $\sim 10^6$ s⁻¹.

The following formation channel is proposed for the ion at 82^+ :



The elimination of CO from M^+ was postulated in the analysis of mass spectra of two-color laser-ionization [14] and electron-ionization [15] mass spectra of phenol. The fragment ion was shown [15] to have the 1,3-cyclopentadiene structure. Thus, we should expect the appearance of an ion with the structure of 1,3-cyclopentadienol. We determined the enthalpy of formation of this ion from the formation enthalpy of the neutral (-51 kJ/mol [16]) and I_1 (8.3 ± 0.3 eV). The latter value was obtained from the ionization energy of 1,3-cyclopentadiene and typical values of a change in the ionization energy of cyclic compounds with the double bond upon replacement of H by OH. The calculated heat of reaction (2) corresponds to the threshold $\lambda = 886$ nm; therefore, this channel is opened by the absorption of a single photon over the entire spectral range studied. This conclusion is consistent with the finding that the ion at 82^+ appears with the group of ions displayed in the mass spectrum at low radiation intensities. The

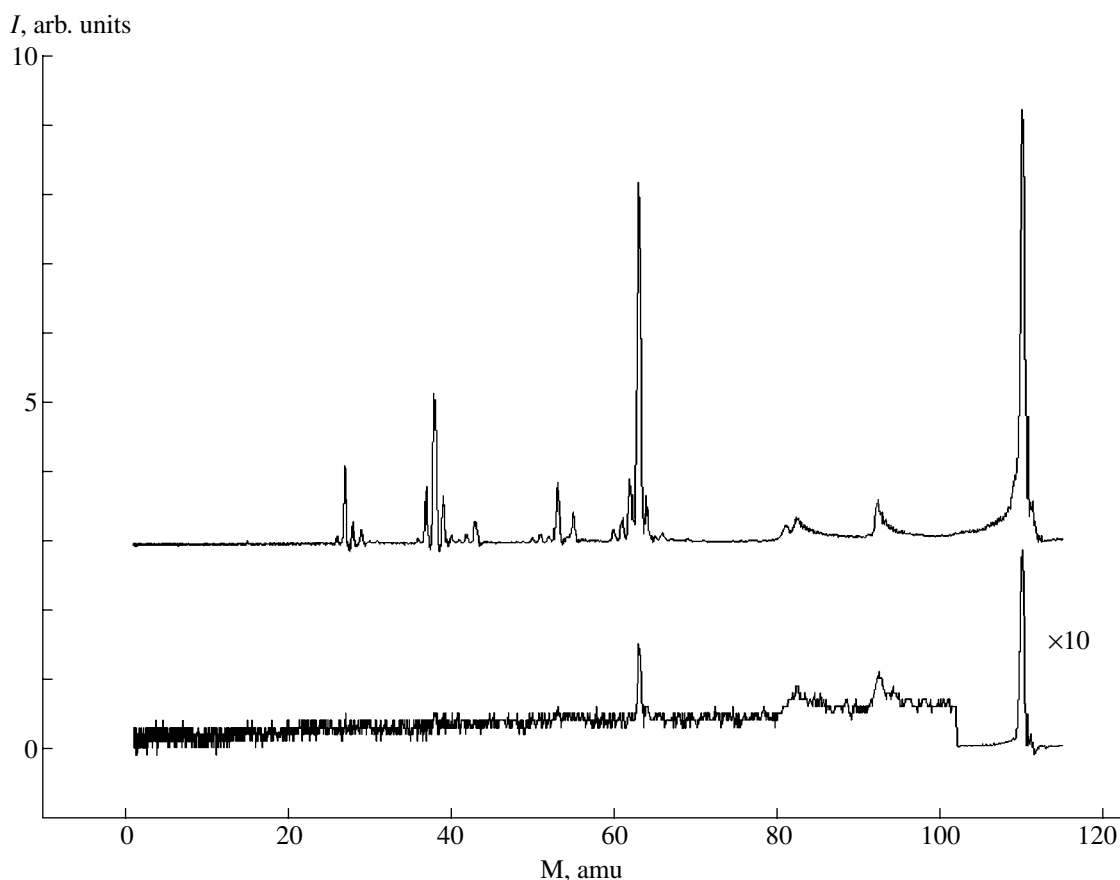
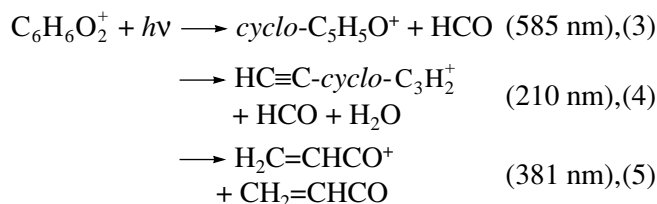


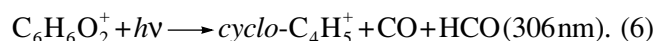
Fig. 3. Mass spectra of catechol ionized by 283-nm laser radiation at an intensity of 3×10^6 (lower spectrum) and 1.5×10^7 W/cm² (3 and 15 μ J/pulse, respectively).

alternative formation channel of the 82⁺ ion via C₂H₄ elimination from M⁺ involves more complex rearrangement, and by our estimates, is more endothermic. At the same time, we did not observe a similar process upon laser-induced ionization of 1,2-(CH₃O)₂C₆H₄ [2], which may be explained by the absence from this molecule of the hydroxylic H to migrate to the ring.

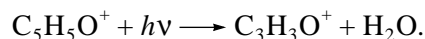
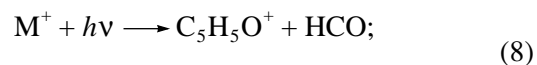
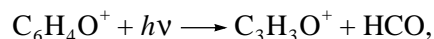
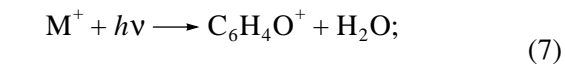
The ions at 81⁺, 63⁺, and 55⁺ are assumed to form by the same processes as in the case of hydroquinone ionization:



and the ion at 53⁺ which has not been considered previously [1] is presumably formed by

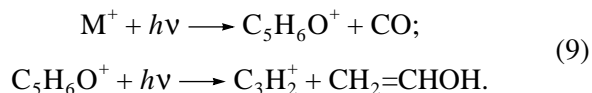


Given in the parentheses are the threshold λ values for the photodissociation of unexcited M⁺. The energy of one photon is sufficient for triggering channels (3), (5), and (6). As in the case of hydroquinone, to initiate process (4), it is necessary that at least two photons be absorbed in the spectral region relevant to this work. The absorption of another photon by M⁺⁺ with an excitation energy exceeding the threshold values for several dissociation channels is low under our experimental conditions. Therefore, we assume that the second photon is absorbed by the fragment ions at 92⁺ or 81⁺ having higher absorption cross sections, rather than by the M⁺⁺ ions:

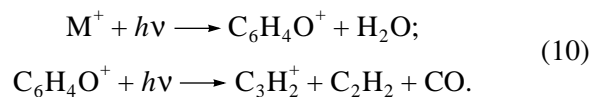


Pathway (7) is absent for hydroquinone, and the ion at 63⁺ has a higher abundance in the catechol mass spectrum.

The absorption of two photons is also necessary for the formation of the ions at 38⁺. The elimination of the neutral fragments CO and CH₂=CHOH is an energetically favored process having a threshold energy of 6.49 eV. To calculate it, we used the formation enthalpy of C₃H₂⁺ equal to 1376 kJ/mol [17]. Based on the above considerations, the process should be assumed to occur via the formation of the intermediate 82⁺ ion:



The process involving H₂O, CO, and C₂H₂ elimination is more endothermic (threshold energy 7.65 eV), and it also occurs in two steps:



The formation of the ion at 92⁺, which is absent from the mass spectrum of hydroquinone, by ionization of catechol followed by its dissociation via pathway (10) explains the higher abundance of the 38⁺ ion in the catechol mass spectrum.

Light hydrocarbon ions contributing considerably to the mass spectrum at the intensities near the upper limit of our experimental range are most probably produced by photodissociation of heavier fragment ions; more definite information on their origin does not seem obtainable at present.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 98-03-32716a, and the Competition Center of Basic Natural Sciences, Ministry of Education of the Russian Federation.

REFERENCES

1. Akopyan, M.E., Kleimenov, V.I., and Feofilov, A.G., *Khim. Vys. Energ.*, 2000, vol. 34, no. 2, p. 140 [*High*

- Energy Chem.* (Engl. transl.) 2000, vol. 34, no. 2, p. 107].
2. Akopyan, M.E., Kleimenov, V.I., and Feofilov, A.G., *Khim. Vys. Energ.*, 2000, vol. 34, no. 5, p. 371 [*High Energy Chem.* (Engl. transl.) 2000, vol. 34, no. 5, p. 315].
3. Palmer, M.H., Moyes, W., Speirs, M., and Ridyard, J.N.A., *J. Mol. Struct.*, 1979, vol. 52, no. 2, p. 293.
4. Bürgi, T. and Leutwyler, S., *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, no. 10, p. 8418.
5. Gerhards, M., Peri, W., Schumm, S., Jacjby, C., and Kleiner-manns, K., *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, no. 23, p. 9362.
6. Dunn, T.M., Tembreull, R., and Lubman, D.M., *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 121, nos. 4–5, p. 453.
7. Gerhards, M., Schumm, S., Unterberg, C., and Kleiner-manns, K., *Chem. Phys. Lett.*, 1998, vol. 294, no. 1, p. 65.
8. Akopyan, M.E., Ivanov, V.S., Kleimenov, V.I., and Feofilov, A.G., *Opt. Spektrosk.*, 1999, vol. 86, no. 6, p. 978.
9. Takhistov, V.V., *Organicheskaya mass-spektrometriya* (Organic Mass Spectrometry), Leningrad: Nauka, 1990.
10. Sabbah, R. and Buluku, E.N.L.E., *Can. J. Chem.*, 1991, vol. 69, no. 3, p. 481.
11. Tzeng, W.B., Narayanan, K., Hsieh, C.Y., and Tung, C.C., *Spectrochim. Acta A*, 1997, vol. 53, no. 14, p. 2595.
12. Humphrey, S.J. and Pratt, D.W., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 99, no. 7, p. 5078.
13. Compton, R.N. and Miller, G.C., *Laser Applications in Physical Chemistry*, Evans, D.K., Ed., New York: Dekker, 1989, p. 221.
14. Matyuk, V.M., Polevoi, A.V., Potapov, V.K., and Prokhoda, A.L., *Khim. Vys. Energ.*, 1982, vol. 16, no. 2, p. 99.
15. Terent'ev, P.B., *Mass-spektrometriya v organicheskoi khimii* (Mass Spectrometry in Organic Chemistry), Moscow: Vysshaya Shkola, 1979, p. 105.
16. Zhong Xian and Bozzelli, J.W., *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, no. 20, p. 3537.
17. Smith, D., Adams, M.G., and Ferguson, E.E., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1984, vol. 61, no. 1, p. 15.

MOLECULAR SPECTROSCOPY

Stepwise Ionization of the 2,4-Dioxybenzaldehyde and 3,4-Dimethoxypropiofenone Vapors

M. E. Akopyan, V. I. Kleĭmenov, M. V. Kleĭmenov, and A. G. Feofilov

Institute of Physics, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia

Received May 10, 2001

Abstract—The processes of stepwise ionization of the 2,4-dioxybenzaldehyde and 3,4-dimethoxypropiofenone vapors by radiation in the range of wavelengths down to 266 nm were studied using total-current spectroscopy, mass spectrometry, and photoelectron spectroscopy. The process of two-step ionization and the resulting generation of molecular ions are dominant if the laser-radiation intensity amounts to $\approx 10^6$ W/cm². These molecular ions have appreciable (up to 1.8 eV) energy of vibrational excitation. As the laser-radiation intensity increases, progressively more pronounced fragmentation occurs owing to dissociation of molecular (and, possibly, fragmentation) ions as a result of absorption of at least a single additional photon. The processes leading to fragmentation of ions are suggested. It is found that the dissociation–ionization mechanism is important for the dimethoxypropiofenone. Dissociation with a breakage of the α bond in the carbonyl group with subsequent two-photon ionization of the fragments occurs when the $S_2(^1A')$ state of the $\pi\pi^*$ type is excited.

© 2002 MAIK “Nauka/Interperiodica”.

INTRODUCTION

We have previously studied the stepwise ionization of vapors of certain dioxy- and dimethoxy-benzene derivatives and have shown that ionization via the intermediate S_1 state occurs according to the ionization–dissociation mechanism [1, 2]. For all the studied [1, 2] molecules, the electron structure of lower levels of the cation neutral state is related to excitation (removal) of electrons. At the same time, the stepwise-ionization mechanism depends on the spectral and kinetic characteristics of intermediate states [3]; these characteristics are controlled by the electronic nature of corresponding states [4]. It is typical of aromatic aldehydes and ketones that they have closely spaced states of the $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ types. It was the objective of this study to investigate the effect of the low-lying $n\pi^*$ -type levels of the neutral state and molecular ion on the mechanism of the energy acquisition and fragmentation in molecules when vapors are ionized by laser irradiation.

The laser ionization of vapors of some of the aromatic aldehydes and ketones has been studied [5–12]. Benzaldehyde has been studied in most detail. When the molecule is excited to the $T_1(n\pi^*)$ [12] or $S_1(n\pi^*)$ [6, 11] states, ionization occurs according to the ionization–dissociation mechanism. Processes occurring according to the dissociation–ionization mechanism have been detected on excitation to the $S_2(\pi\pi^*)$ and $S_3(\pi\pi^*)$ states [5, 7–12]. Relative contributions of the two mechanisms depend on experimental conditions.

For the simplest representatives of aromatic aldehydes and ketones (benzaldehyde and acetophenone), the sequence of lower electron states of molecular ions

(M^+) has not been uniquely determined, because the ionization transitions to these states from the molecules' ground states form a single, almost structureless, band in the photoelectron spectra [13–15]. Therefore, we chose 2,4-dioxybenzaldehyde and 3,4-dimethoxypropiofenone as the compounds to study; in these compounds, the ionization transitions of the $(n)^{-1}$ type are separated in energy from at least one of the two transitions of the $(\pi)^{-1}$ type [16]. This makes it possible to attempt to study the effect of the electronic state of the ion on its decomposition.

EXPERIMENTAL

Experiments were performed using a laser photoionization spectrometer described elsewhere [1, 2, 17]. The vapor ionization under a pressure of $\sim 10^{-4}$ Pa and at a temperature of about 320 K was accomplished using the focused radiation of the second harmonic of an LZHI-506 dye laser pumped by the second harmonic (532 nm) of an LTIPCh solid-state laser. We used the rhodamine 6G and B dyes, which made it possible to tune the wavelength λ in the range of 275–315 nm. The wavelength scale was calibrated using a PRK-4 mercury lamp accurate to within 0.05 nm and was checked with the use of the known reference points in the spectra of stepwise ionization of the Rb vapor. The smallest scanning step for the wavelength λ was 0.01 nm, the duration of the ultraviolet-radiation pulse was 12 ns, the energy in a pulse was 1–60 μ J, and the diameter of the focused laser beam was ~ 0.1 mm. The radiation of the fourth harmonic (266 nm) of the solid-state laser was also used for ionization.

In order to analyze the mass spectrum of ions and the energy spectrum of electrons, we used the time-of-flight method with the drift-region length being equal to 0.45 m. The spatially separated particle packets fall onto a chevron pair of microchannel plates, the signal from which is fed to a Pico-200-100 analog-to-digital converter that has a time resolution of 10 ns. The data acquisition, accumulation, and processing were performed using an IBM PC 486.

The field in the ionization region was 200 V/cm during the mass analysis, whereas the field gradient in the same region was no higher than 0.02 V/cm when the electron-energy spectrum was analyzed; the vapor pressure and the laser-radiation intensity were chosen so that the effect of the space charge was negligible. The resolution in the energy analysis of photoelectrons was determined from the spectra of stepwise ionization of Rb using both components of the $6^2P_{3/2, 1/2}$ state. The full width of the peaks at half-maximum was 0.04 eV at the energy of 0.56 eV, and increased to 0.15 eV at an energy of 1.70 eV.

The absorption spectrum of the organic-compound vapors in a buffer gas (3000–6000 Pa of Xe) was measured for wavelengths down to 200 nm using a laboratory spectrometer based on a KSVU commercial installation equipped with a heatable cell (of the King type) with quartz windows. The spectra were measured at a temperature of about 350 K with a resolution of 1 nm.

The quantum-chemical calculations of excited states were performed on the basis of the ZINDO/S CI method using the ground-state geometry optimized according to the MINDO3 method.

RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1, we show the absorption spectra and the spectral dependences of the total ionization current for the 2,4-dioxybenzaldehyde (DOB) and 3,4-dimethoxypropionophenone (DMP) vapors; the latter dependences were normalized to the squared luminous flux. Two absorption bands peaked at 311 and 269 nm for DOB and at 305 and 259 nm for DMP fall within the spectral range of our experiments. These bands are structureless. The peaks of the first absorption bands are appreciably shifted in reference to the long-wavelength cutoffs, which indicates that the equilibrium configurations of molecules are changed markedly as a result of excitation. The same is also true for the second DMP band. The corresponding band in the DOB spectrum features a much steeper falloff from the peak to longer wavelengths; this means that the equilibrium configurations of the ground and excited states are close to each other for DOB.

Quantum-chemical calculations made it possible to attribute the bands in the DOB spectrum to the $S_2(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$ and $S_3(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$ transitions of the $\pi\pi^*$ type. According to the calculations, the lowest singlet excited electron state $S_1(^1A'')$ of the $n\pi^*$ type is

located below the S_2 state by 1 eV; however, the $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ state does not manifest itself in the absorption spectra we measured, because, according to the available data for benzaldehyde, the absorption coefficient for transition to the $n\pi^*$ state is smaller than that for the $\pi\pi^*$ transition by a factor of 60–70. In addition, the calculations indicate that no less than four triplet states terms are located in the energy region below $S_2(\pi\pi^*)$, with the lowest of these terms being represented by a level of the $\pi\pi^*$ type. The inference about the $\pi\pi^*$ type of the T_1 state in the oxy- and methoxybenzaldehyde derivatives had been made [18] on the basis of measurements of the phosphorescence in frozen solutions. At the same time, taking into account differences in the exactness of calculations of the singlet and triplet states, we may assert that the $T_1(\pi\pi^*)$ and $T_2(n\pi^*)$ states of oxybenzaldehydes are nearly degenerate (see, for example, [19]).

Arrows in Fig. 1 indicate the threshold wavelengths that correspond to the values of $0.5I_i$ ($i = 1, 2$), where I_i are the adiabatic energies of ionization accompanied with the generation of molecular ions in the i th electronic state. These energies were estimated to within ± 0.1 eV using the HeI photoelectron spectra [16]. For DOB, the halved value (≈ 4.3 eV) of the first adiabatic ionization energy exceeds the energy of the peak of the first absorption band; thus, the ionization threshold is controlled by the adiabatic ionization energy. However, a sharp increase in the current in the vicinity of 282 nm coincides with the onset of the second absorption band. For DMP, the long-wavelength absorption cutoff coincides with $0.5I_1$; as a result, a peak corresponding to the $S_2 \leftarrow S_0$ transition appears in the total-current spectral dependence. The shift of this peak in reference to the peak in the absorption spectrum may be explained by an increase in the cross sections for ionization of vibronic states as λ decreases; these states become occupied when the first photon is absorbed. A subsequent increase in the current in the vicinity of 285 nm sets in at a somewhat smaller wavelength than the onset of the second absorption band in DMP, which is caused by an increase in the ionization cross section due to the generation of M^+ ions in their first excited electronic state. The aforementioned special features of the total-current spectral dependences indicate that the laser-induced ionization is initiated by photon absorption in the $S_2 \leftarrow S_0$ and $S_3 \leftarrow S_0$ transitions.

Under comparable experimental conditions (similar pressures and luminous fluxes), the currents observed in DOB and DMP subjected to laser-induced ionization are much lower than those recorded previously for the dioxy- and dimethoxy-benzene derivatives [1, 2]. The same relation between the currents in the case of 266-nm laser ionization of benzaldehyde and 4-oxybenzaldehyde compared to that of phenol has been reported [7]. A decrease in the efficiency of stepwise ionization is caused by the redistribution of energy in the intermediate state with formation of the products

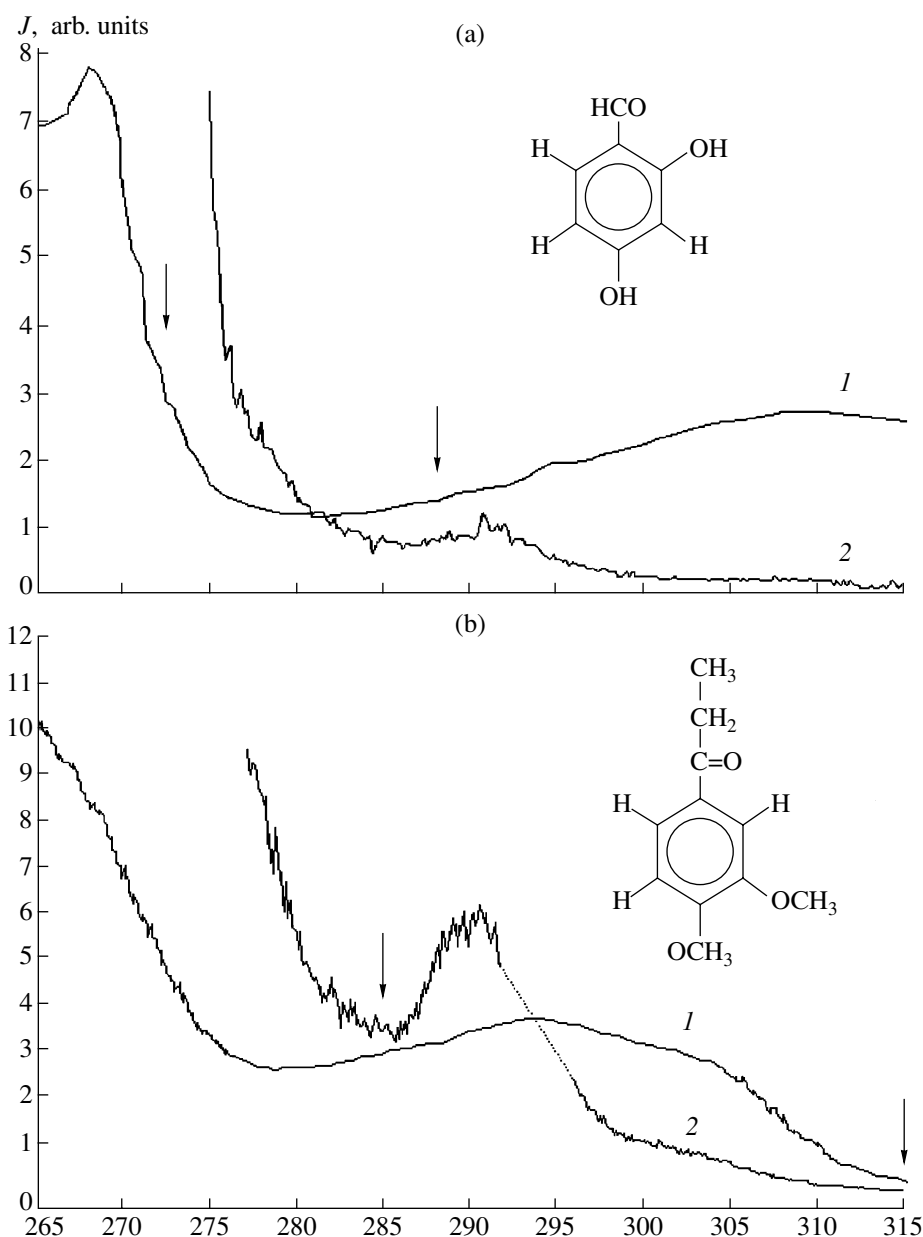
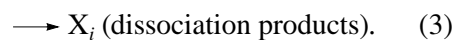
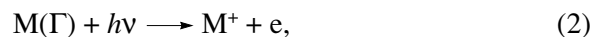
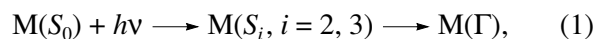


Fig. 1. The (1) absorption and (2) total current spectra of (a) 2,4-dioxybenzaldehyde and (b) 3,4-dimethoxypropiophenone.

whose ionization is impaired under experimental conditions. In particular, this redistribution may be related to the dissociation processes. Since the highest photon energy in our experiments is 4.66 eV and the fragmentation energy exceeds this value, the fragments can be ionized only as a result of absorption of two photons. This is unlikely, at least in the lower part of the luminous-flux range. Indeed, by reducing the laser-radiation intensity, we managed to attain complete (to within the background-signal amplitude) absence of the fragmentation ions in the mass spectra of DOB and DMP. Thus, for low luminous fluxes, the scheme of processes

occurring during laser excitation of the DOB and DMP vapors can be represented as



In this scheme, we take into account the fact that the state Γ (initial for ionization and dissociation) may differ from the state which is optically populated owing to intramolecular energy redistribution. Process (3) does

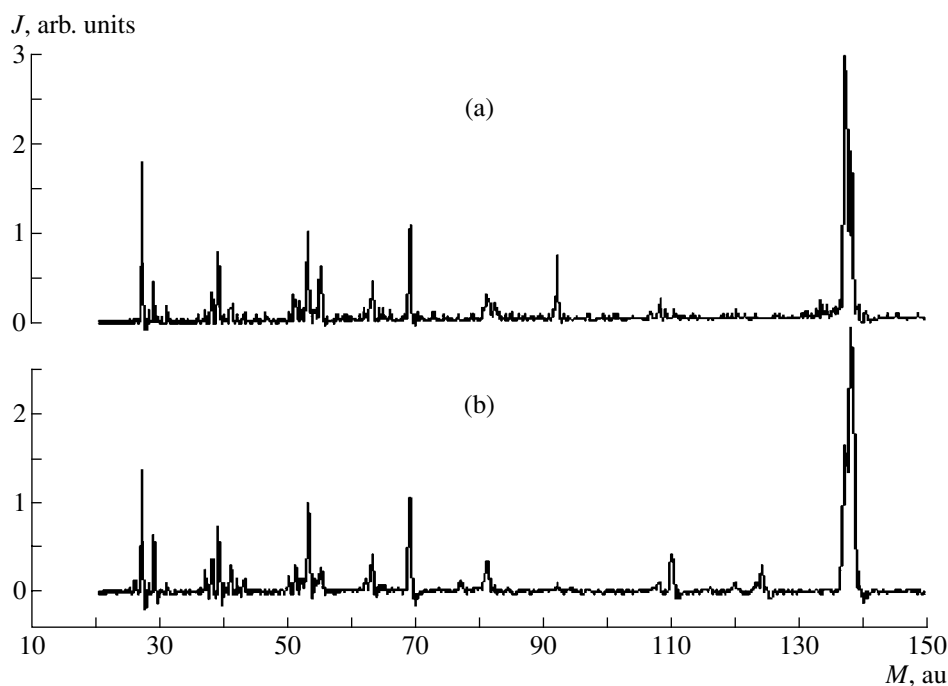
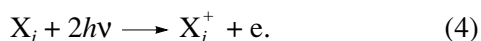


Fig. 2. The mass spectra of stepwise ionization of 2,4-dioxybenzaldehyde for ionization via the (a) S_2 and (b) S_3 intermediate states for the luminous flux amounting to $\sim 7 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$.

not contribute to the recorded currents but affects the ionization efficiency.

In the upper part of the luminous-flux range, neutral fragments X_i can be ionized as a result of two-photon absorption; i.e.,



As the radiation intensity increases, the rate of process (4) becomes higher; however, dissociation yield $k/(k + \sigma_i\Phi)$ (where k is the rate constant of dissociation for all available channels, σ_i is the cross section of the intermediate-state ionization, and Φ is the photon-flux density) becomes lower compared to the channel of intermediate-state ionization (2). We can state that the relative contribution of two ionization mechanisms varies with increasing radiation intensity only after an analysis of the kinetics for processes (1)–(4). However, the information needed for such analysis is lacking. Notably, the M^+ -ion signal is most intense in the mass spectra obtained under the luminous flux that is available in our experiments. Therefore, the ionization–dissociation mechanism is effective in the entire intensity range.

As far as we know, photodissociation of the DOB and DMP vapors has not been studied. If benzaldehyde is excited to the S_2 and S_3 states, the CO group becomes split off with a high quantum yield [20]; the photochemistry of acetophenone is related to the breakage of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{—CH}_3$ bond [21]. Dissociation occurs from the triplet state (states) with the rate constants that

are no larger than $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [9, 20, 21]. The 110^+ and 165^+ ions are observed in the mass spectra of the laser-induced ionization of DOB and DMP, respectively; the emergence of these ions may be attributed to ionization of fragments produced by dissociation from the intermediate state via the channels that are similar to those mentioned above (Figs. 2, 3). However, these ions can also be generated owing to photodissociation of M^+ groups. It is noteworthy that a contribution of dissociation from the intermediate state to the charged-particle current may be significant only under the condition that $k \geq \sigma_i\Phi$.

If this condition is satisfied, the photoelectron spectra of the laser-induced ionization should depend on the luminous flux because the intermediate-state and dissociation-fragment spectra do not generally coincide. A low level of electron signal with energy resolution made it possible to obtain only photoelectron spectra of a rather low quality (Figs. 4, 5). For DOB, the intensity distribution in the photoelectron spectrum at $\lambda = 266 \text{ nm}$ does not change more than 10% when the irradiation intensity is increased by a factor of 6. Arrows in Figs. 4 and 5 indicate the electrons' kinetic energies ϵ that correspond to the formation of unexcited M^+ ions from unexcited molecules as a result of two-photon absorption: $\epsilon_m = 2h\nu - I_1(M)$. Electrons with high kinetic energies are not observed in the spectra. An appreciable fraction of electrons have a kinetic energy in the range of 0–0.5 eV, which corresponds to genera-

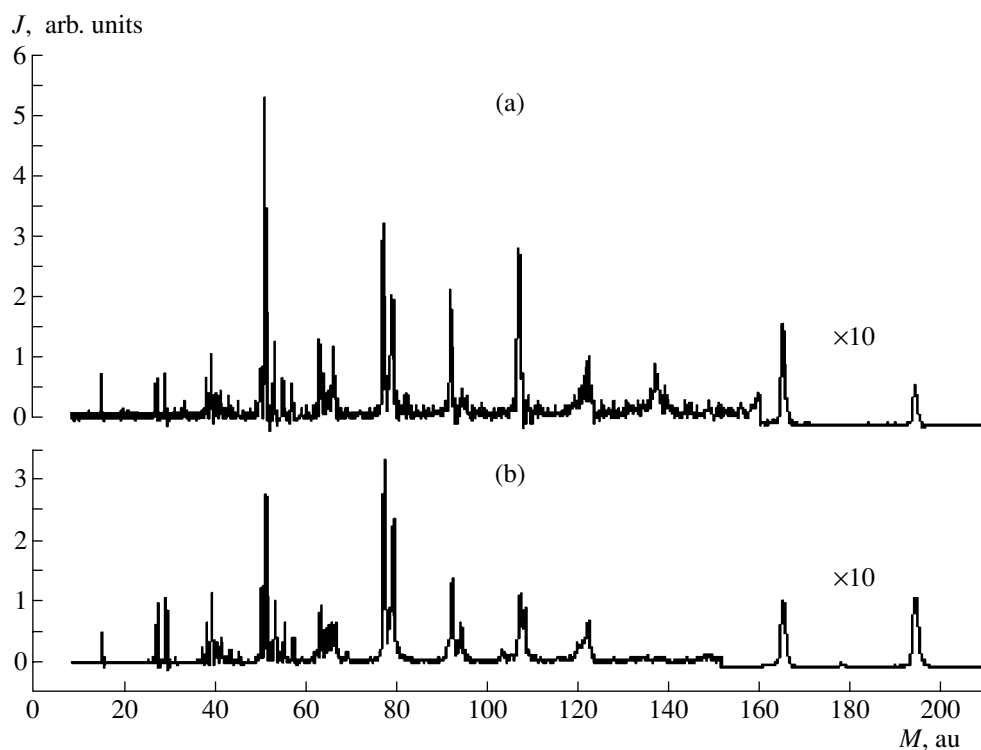


Fig. 3. The mass spectra of stepwise ionization of 3,4-dimethoxypropiphenone for ionization via the (a) S_2 and (b) S_3 intermediate states for the luminous flux amounting to $\sim 8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$.

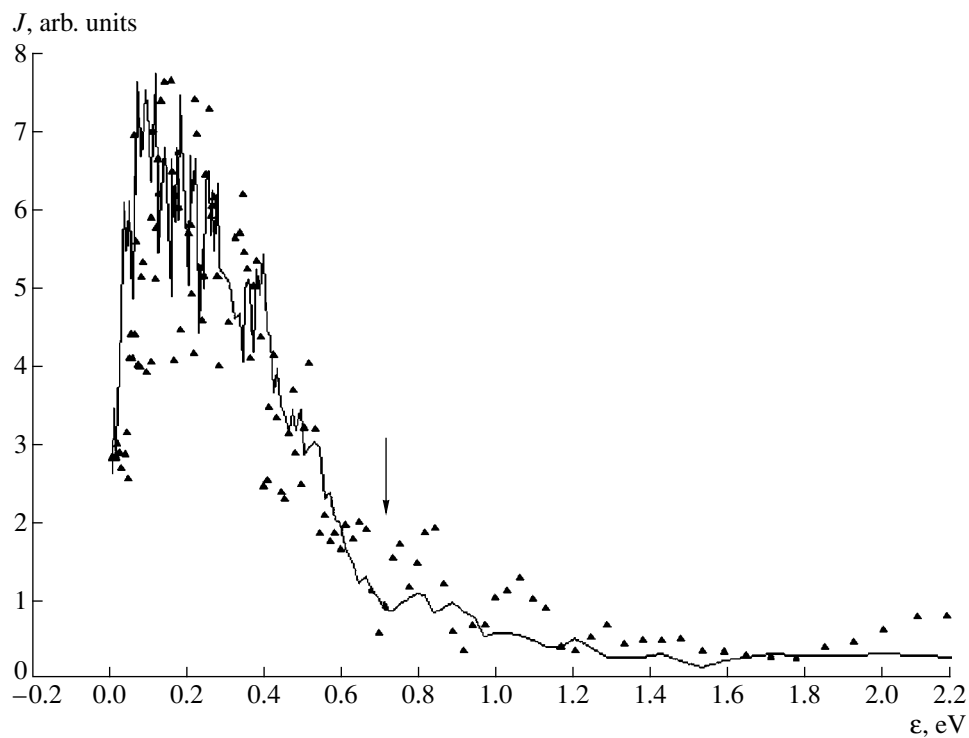


Fig. 4. The photoelectron spectra of 2,4-dioxybenzaldehyde under excitation with $\lambda = 266 \text{ nm}$ and for the luminous fluxes amounting to $\sim 2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ (triangles) and $\sim 1.2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ (the solid line).

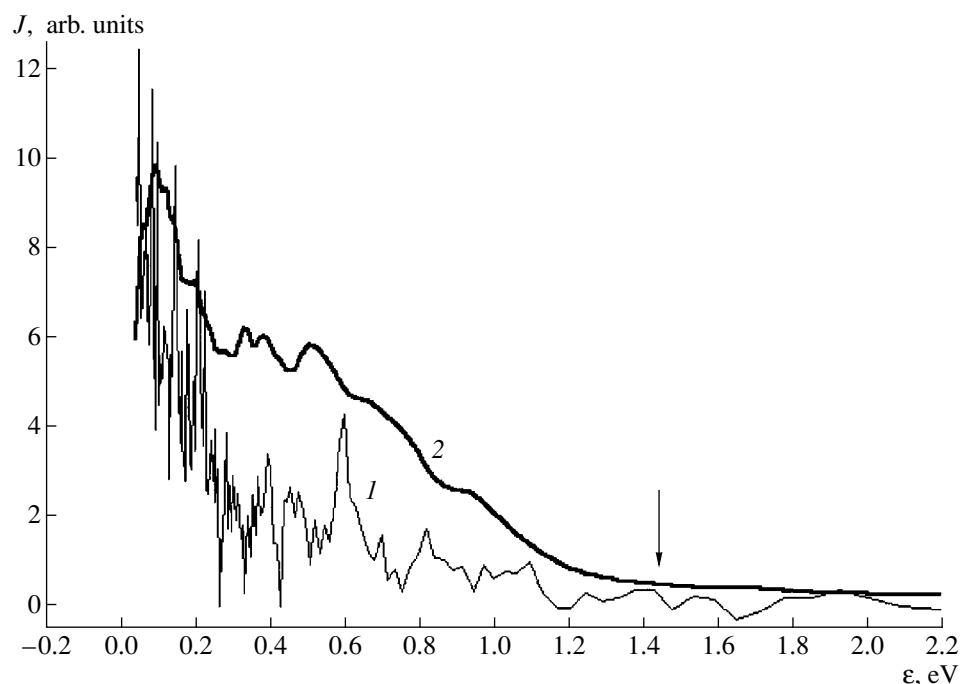


Fig. 5. The photoelectron spectra of 3,4-dimethoxypropiophenone irradiated with photons of $\lambda = 266$ nm for luminous fluxes amounting to (1) $\sim 2 \times 10^6$ and (2) $\sim 2 \times 10^7$ W/cm².

tion of the M^+ ions with the excitation energies in the range of 0.3–0.8 eV.

Electrons with $\epsilon < \epsilon_m$ are also dominant in the photoelectron spectra of DMP. We emphasize that an increase in λ brings about a shift of ϵ_m in the photoelectron spectra; this shift is linearly proportional to the photon energy. For low luminous fluxes, an increase in the electron current in the energy range corresponding to formation of electron-excited M^+ ions with $I_2 \approx 8.7$ eV is observed in the spectra obtained under excitation with $\lambda = 266$ and 275 nm for low luminous fluxes. However, in contrast to DOB, a significant increase in the fraction of electrons with energies in the range of 0.3–1.0 eV is observed in the photoelectron spectra of MDP as the luminous flux increases (Fig. 5). Such changes may be caused by both the two-photon ionization of the products of dissociation from the intermediate state and the processes of intramolecular energy redistribution in this state, which do not induce the dissociation.

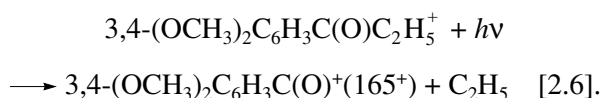
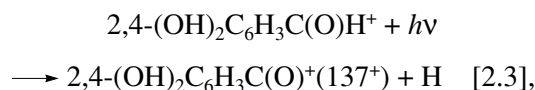
In any case, a discrepancy between the DOB and DMP photoelectron spectra should be caused by special features of nonradiative transitions after light-induced population of the states. A DOB molecule belongs to the class of bifunctional derivatives of benzene with an intramolecular H bond; for these derivatives, in contrast to other aromatic aldehydes, fluorescence with a large Stokes shift is observed if the $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ transition is excited [22–26]. This fluo-

rescence is related to radiative transition from the $S_2(\pi\pi^*)$ state after a fast intramolecular proton transport. Such fluorescence was observed under excitation of the 2-oxybenzaldehyde vapors [25, 26] whose electronic structure is close to that of DOB. In this case, the rate constant for the proton transport is equal to $\sim 10^9$ s⁻¹ and is controlled by the competition with the internal conversion $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$ [23]. An intense phosphorescence (rather than fluorescence) with characteristics typical of radiative decay of the $T_1(n\pi^*)$ state was observed in propiophenone under excitation to the $S_2(\pi\pi^*)$ and $S_3(\pi\pi^*)$ states [27]. If these special features of nonradiative transitions are retained for the molecules under investigation, we should expect that the singlet states in the state Γ initial for ionization have a larger weight in DOB than in DMP.

Although an analysis of experimental data does make it possible to completely exclude a certain contribution of the dissociation–ionization mechanism to the results of our experiments, we attempt to identify the processes of formation of the fragmentation ions in terms of the ionization–dissociation mechanism. To this end, we employ the model (used widely in mass spectrometry) that implies that dissociation of ions via the least endothermic channels is predominant (see, for example, [28]). We take into account the steric inhibitions by giving preference to the processes that are unrelated to the motion of heavy ions to large distances. When estimating the heat of reactions, we used the published values of the enthalpies of formation [28, 29].

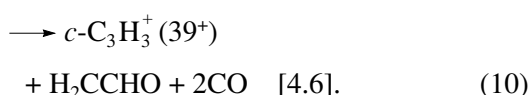
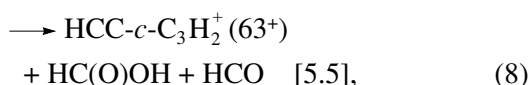
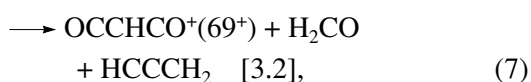
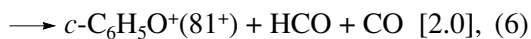
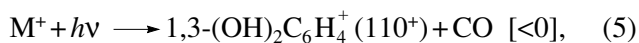
The unavailable values were estimated using the group-contribution method [28]; for ions, the HyperChem 5.0 software package for quantum-chemical calculations was used. The test calculations of ions with known enthalpies of formation showed that the calculated values were overestimated by no larger than 20–40 kJ/mol. When analyzing the formation channels for light fragmentation ions, we considered not only the M^+ ions but also the fragmentation ions whose concentration was comparable to the concentration of the M^+ ions for low luminous fluxes.

The most intense fragmentation-ion signals in the mass spectra in the entire studied range of luminous fluxes are those of the ions corresponding to the breakage of one of the α bonds in the M^+ carbonyl group:



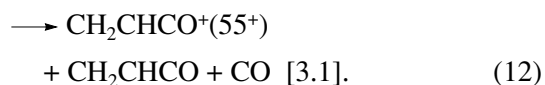
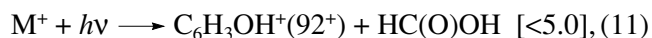
The values of the threshold energies for the formation of the fragmentation ions under the conditions of ionization of unexcited molecules are given in the brackets and are expressed in electronvolts. We note that these values are independent of the fragmentation mechanism. Absorption of a single photon by an M^+ group is sufficient for generation of the above ions in the entire spectral range of our studies. The 109^+ ion corresponding to the breakage of the second α bond is absent in the DOB mass spectrum. The similar 137^+ ion ($3,4-(CH_3O)_2C_6H_3^+$) becomes distinguishable in the DMP mass spectrum only if ionization is accomplished by radiation with $\lambda > 300$ nm, which will be explained below.

The following formation processes are suggested for other characteristic fragmentation ions in the mass spectrum of the DOB laser-induced ionization at $\lambda = 266$ nm:



Spontaneous decomposition of M^+ with the resulting formation of the resorcinol ion (the heat of reaction is ~ -15 kJ/mol) is possible; however, since the 110^+ ions are not formed at low luminous fluxes, we chose process (5). The alternative variant of 110^+ -ion formation related to the splitting off of C_2H_4 is excluded because such a process is not observed in the laser-induced ionization of dioxy-derivatives of benzene [1]. At the same time, processes similar to (6)–(10) have been observed for the dioxy-derivatives of benzene. Due to the energy of vibrational excitation of M^+ , the channels given by (9) and (10) are available in the spectral region under investigation, whereas process (8) requires absorption of two photons as in the case of dioxy-derivatives of benzene. This is consistent with emergence of the 63^+ peak in the mass spectrum only for luminous fluxes in the vicinity of the higher limit of the fluxes used in our experiments.

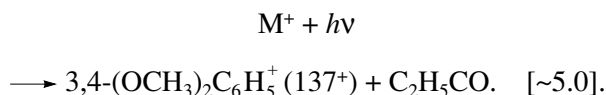
The 137^+ and 55^+ ions are represented, in addition to the aforementioned ions, with higher relative intensity (along with a peak at 92^+) in the DOB mass spectrum obtained at $\lambda = 311$ nm (the peak of the first absorption band). For this λ , the energy of two photons is insufficient for the DOB ionization; therefore, the M^+ ions are formed as a result of three-photon absorption. An excess in energy over I_1 amounts to 3.5 eV; the photoelectron spectra obtained for this value of λ are indicative of the M^+ generation with an excitation energy of up to ~ 1.8 eV. This also represents the cause of the M^+ fragmentation in the long-wavelength region of the spectrum. The 92^+ and 55^+ ions are formed in the following processes as a result of dissociation induced by one-photon absorption:



We observed a process similar to (12) in the course of laser-induced ionization of hydroquinone and catechol; process (11) is related (as in catechol) to the presence of an intramolecular hydrogen bond.

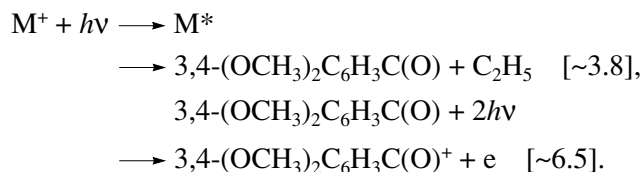
It has been noted that the 137^+ ions are observed in the DMP mass spectra obtained after ionization by long-wavelength radiation; these ions are absent in the mass spectrum if the radiation with $\lambda = 266$ nm is used (Fig. 3). Other distinctions are also observed. The ratio between the currents of the 165^+ and M^+ ions in the mass spectrum at $\lambda = 306$ nm is larger by a factor of 2–2.5 than that at $\lambda = 266$ nm.

From the energy standpoint, the 137^+ ions cannot be formed as a result of one-photon dissociation of M^+ in the spectral range under consideration; in fact,



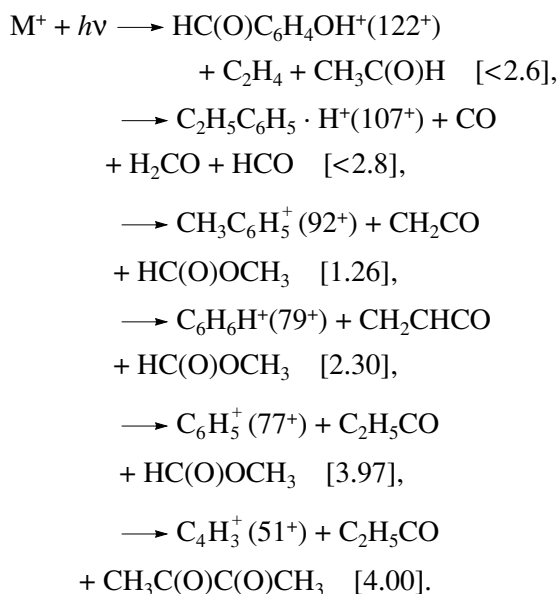
Therefore, the emergence of the 137^+ ions under irradiation with $\lambda = 306$ nm is caused by the formation of the $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$ radicals with an estimated value of $I_1 \approx 6.7$ eV as a result of the $S_2(^1A') \leftarrow S_0(^1A')$ transition; it is the two-photon ionization of these radicals that gives rise to the 137^+ peak in the mass spectrum. As the photon energy increases other dissociation channels, with rate constants higher than that for $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$ formation, become available. Ionization of the forming fragments yields the same peaks in the mass spectrum as does the dissociation of M^+ (see below).

A higher relative intensity of the peak corresponding to the 165^+ ions at $\lambda = 306$ nm may be accounted for by a greater role of the dissociation–ionization mechanism in ionization via the S_2 state. Specifically, dissociation of DMP with breakage of the 3,4- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{—C}_2\text{H}_5$ occurs with subsequent two-photon ionization of fragments; i.e., we have



As was mentioned above, the inclusion of the dissociation–ionization mechanism makes it possible to explain the observed redistribution of intensities in the photoelectron spectra as the luminous flux increases.

We suggest the following processes of production of fragmentation ions (unconsidered above) in the course of the laser-induced ionization of DMP:



The above-suggested processes of the formation of ions observed in the mass spectra of DOB and DMP do not exclude a certain contribution of other processes as well, especially in the vicinity of the upper limit of luminous fluxes, including the photodissociation of the fragmentation ions. This inference is supported by a

large number of low-intensity peaks in the region of small masses. As mentioned above, ionization of the dissociation products from intermediate states and dissociation of the 3,4- $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{O})^+(165^+)$ can contribute to peaks in the mass spectrum of DMP.

CONCLUSION

The presence of low-lying states of the $n\pi^*$ type in the DOB and DMP molecules does not affect the mechanism of the energy acquisition and of fragmentation during laser-induced ionization of organic vapors. In the spectral region down to 266 nm and at the luminous-flux density as high as $\sim 2 \times 10^7$ W/cm², the laser-induced vapor ionization occurs by the ionization–dissociation mechanism. For DMP, a contribution of the dissociation–ionization mechanism was detected as well. If there is an excitation to the $S_2(^1A')$ state, dissociation with breakage of the α bond in the carbonyl group occurs with subsequent two-photon ionization of the fragments. The processes leading to production of the main fragmentation ions are suggested.

REFERENCES

1. M. E. Akopyan, V. I. Kleimenov, and A. G. Feofilov, *Khim. Vys. Énerg.* **34**, 140 (2000).
2. M. E. Akopyan, V. I. Kleimenov, M. V. Kleimenov, and A. G. Feofilov, *Khim. Vys. Énerg.* **34**, 365 (2000).
3. V. S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy* (Nauka, Moscow, 1987).
4. V. G. Plotnikov, *Usp. Khim.* **49**, 327 (1980).
5. V. S. Antonov, V. S. Letokhov, and A. N. Shibano, *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **78**, 2222 (1980) [*Sov. Phys. JETP* **51**, 1113 (1980)].
6. V. M. Matyuk, V. K. Potapov, and A. L. Prokhoda, *Khim. Vys. Énerg.* **16**, 3 (1982).
7. V. M. Matyuk, A. V. Polevoi, V. K. Potapov, and A. L. Prokhoda, *Khim. Vys. Énerg.* **16**, 99 (1982).
8. A. V. Polevoi, V. M. Matyuk, G. A. Grigor'eva, and V. K. Potapov, *Khim. Vys. Énerg.* **18**, 195 (1984).
9. A. V. Polevoi, V. M. Matyuk, and V. K. Potapov, *Khim. Fiz.* **6**, 620 (1987).
10. S. R. Long, J. T. Meek, P. T. Harrington, and J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **78**, 3341 (1983).
11. J. J. Yang, D. A. Gobel, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **89**, 3426 (1985).
12. E. Villa, A. Amirav, W. Chen, and E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **147**, 43 (1988).
13. J. W. Rabalais and R. J. Colton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 83 (1972).
14. T. Kobayashi and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2563 (1974).
15. G. Höjer, S. Meza, and M. E. Ruiz, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1860 (1973).
16. M. V. Kleimenov, D. A. Sukhov, V. I. Kleimenov, and V. A. Andreev, *Khim. Drev.*, No. 6, 49 (1992).

17. V. I. Kleĭmenov, A. G. Feofilov, M. E. Akopyan, *et al.*, *Khim. Vys. Énerg.* **32**, 291 (1998).
18. A. É. Lyubarskaya, V. I. Minkin, and M. I. Knyazhanskiĭ, *Teor. Éksp. Khim.* **8**, 71 (1972).
19. D. V. S. Jain and V. K. Gombar, *Indian J. Chem. A* **18**, 375 (1979).
20. M. Berger, I. L. Goldblatt, and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1717 (1973).
21. M. Berger and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4817 (1975).
22. A. Douhal, F. Lahmani, and A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **207**, 477 (1996).
23. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.* **184**, 115 (1994).
24. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3065 (1999).
25. J. Catalan, F. Torblo, and A. U. Acuna, *J. Phys. Chem.* **86**, 303 (1982).
26. S. Nagaoka and U. Nagashima, *Chem. Phys.* **136**, 153 (1989).
27. Y. Hirata and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* **73**, 3804 (1980).
28. V. V. Takhistov, *Organic Mass Spectrometry* (Nauka, Leningrad, 1990).
29. Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Translated by A. Spitsyn

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

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

| | |
|---|-----|
| 3.3. 1,2-диметоксибензол | 73 |
| Спектральные зависимости | 75 |
| Фотоэлектронные спектры | 76 |
| Масс-спектры | 79 |
| 3.4. 2,4-дигидроксибензальдегид и 3,4-диметоксипропиофенон | 83 |
| Спектральные зависимости | 87 |
| Механизм "диссоциация-ионизация" в ДМП | 95 |
| Фрагментация 2,4-дигидроксибензальдегида | 98 |
| Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона | 100 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 102 |
| Приложение 1. Термохимические данные | 104 |
| Приложение 2. Квантовохимические расчеты | 109 |
| Приложение 3. Кинетические уравнения процессов ступенчатой диссоциации | 110 |
| ЛИТЕРАТУРА | 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 π - и π^* - 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/см²) 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.

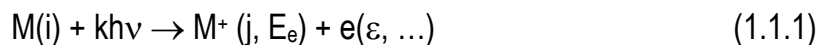
Апробация работы — основные результаты работы отражены в публикациях [5,9,10] и докладывались на трех международных конференциях [8,11,32] и трех семинарах [3,4,7].

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 ε . 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 Φ — световой поток в фотонах/см²с, σ_k — сечение k -фотонной ионизации. Порядок величин сечений прямой двухфотонной ионизации соответствует диапазону 10^{-48} – 10^{-52} см⁴·с. При энергии фотонов 4 эВ и длительности лазерного импульса ~ 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.

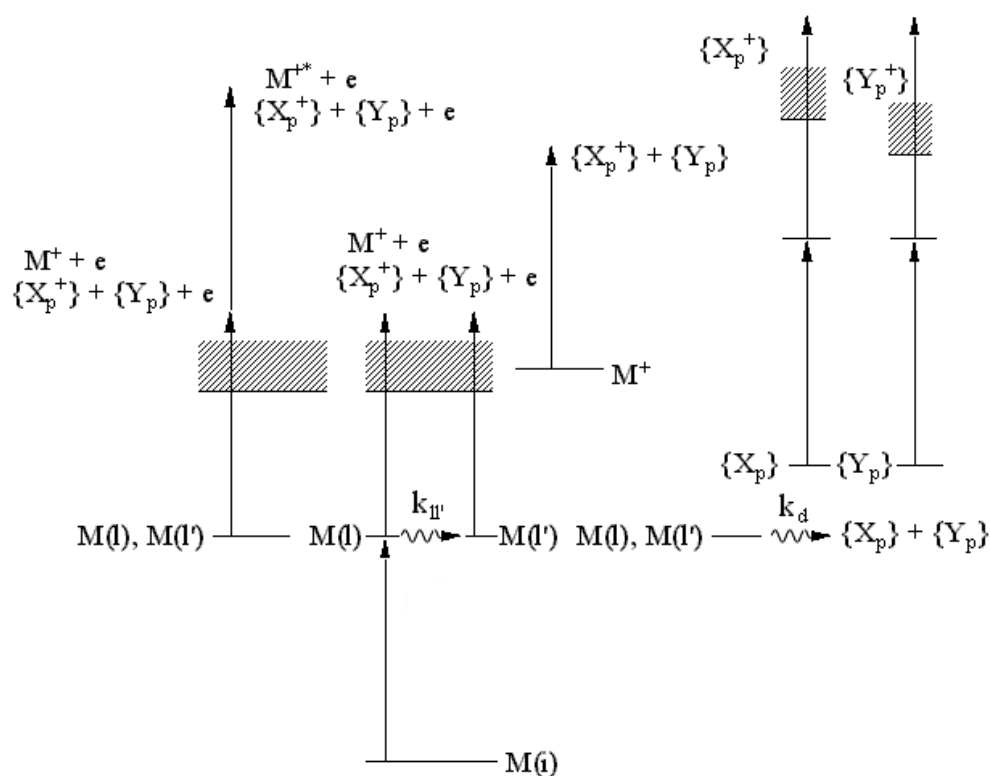
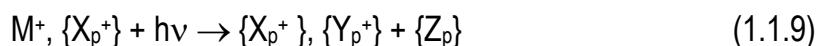
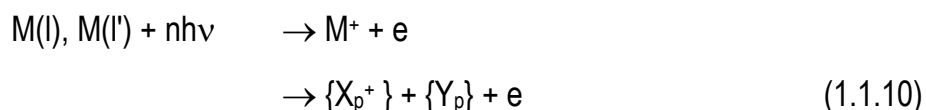


Рис. 1.1. Схема процессов одноцветной ступенчатой ионизации и диссоциации

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 τ — время жизни сверхвозбужденного состояния относительно всех каналов распада, включая автоионизацию, σ — 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.

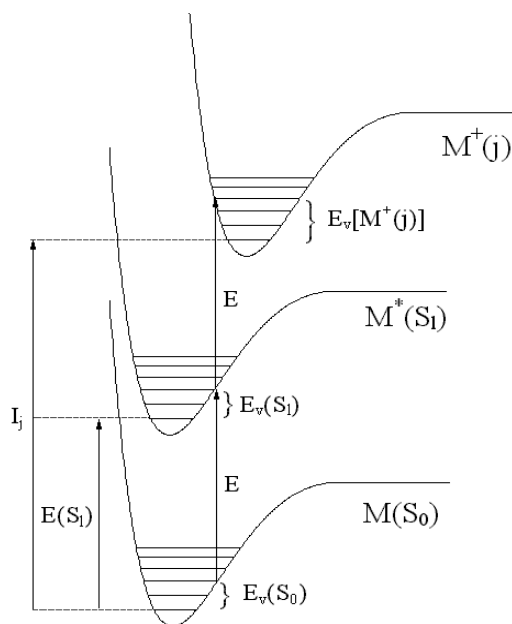


Рис. 1.2. Ионизация через S_1 -состояние

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 (ПИ₁) [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 Δt , 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 σ_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 ν при фиксированной частоте ионизирующего излучения ν' . Но целью даже таких экспериментов является анализ частот наблюдаемой в спектрах структуры.

Дополнительным преимуществом двухцветных экспериментов является возможность сканирования по частоте ν' 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 (ν') 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 $M + nh\nu \rightarrow M^* + m h\nu \rightarrow \rightarrow M_{\text{Rg}}^{**}$. Для этого в области возбуждения создается небольшой (~ 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.

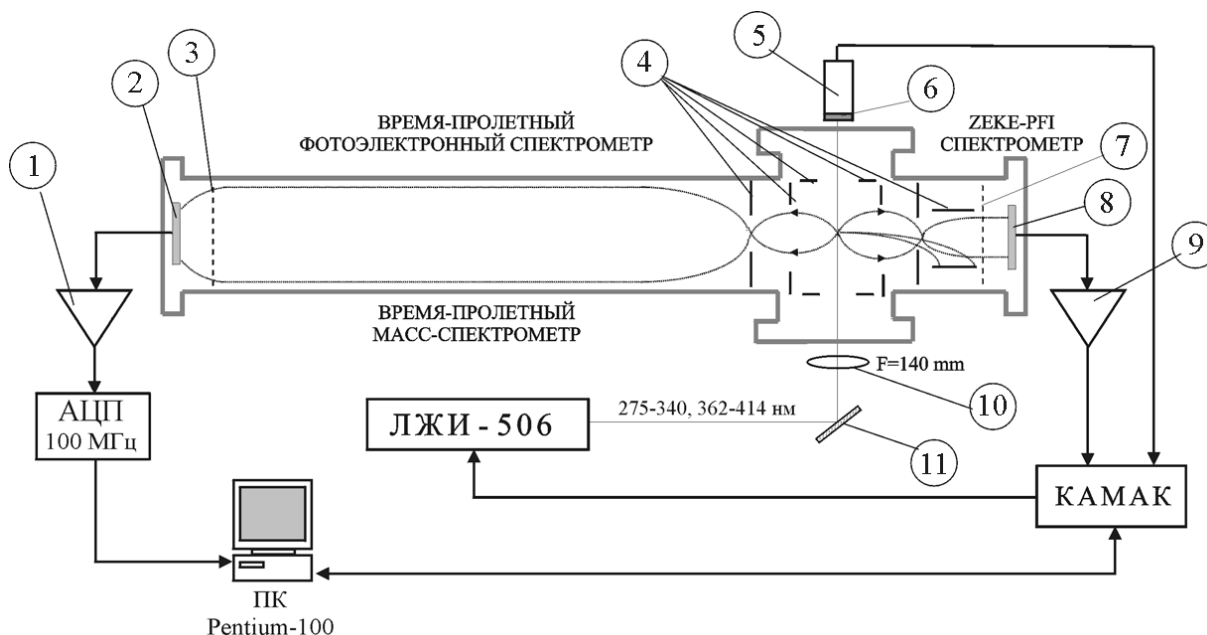


Рис. 2.1. Блок-схема фотоионизационного спектрометра. 1, 9 — усилители, 2, 8 — детекторы на МКП, 3, 7 — сетки, 4 — электроды электронной оптики, 5 — ФЭУ, 6 — люминофор, 10 — собирающая линза, 11 — зеркало

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 (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).

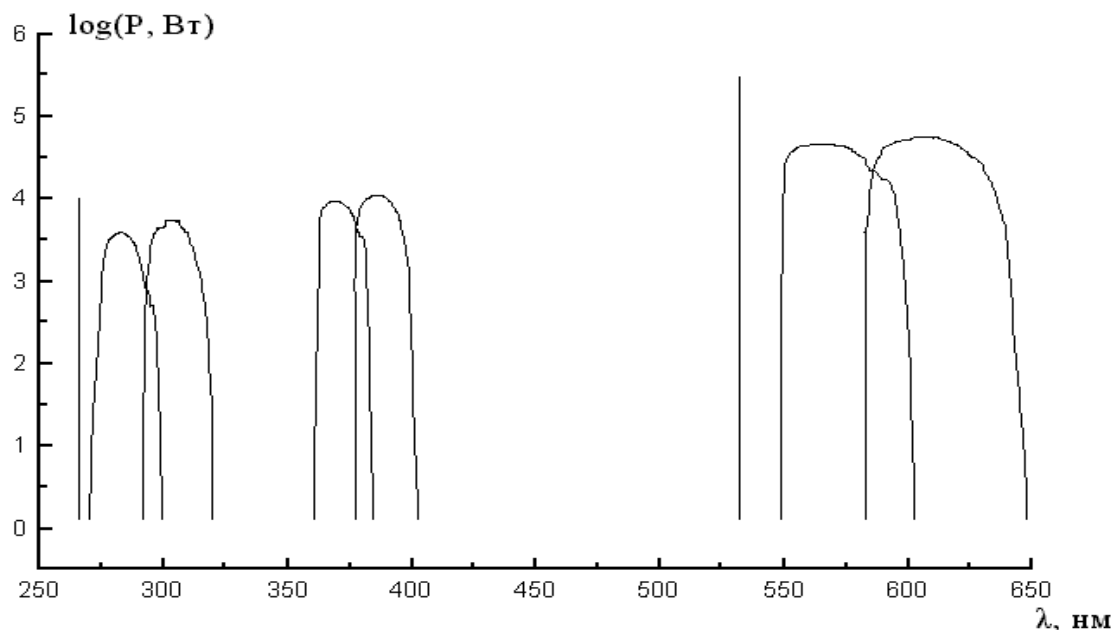


Рис. 2.2. Спектр генерации лазера ЛЖИ-506

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.

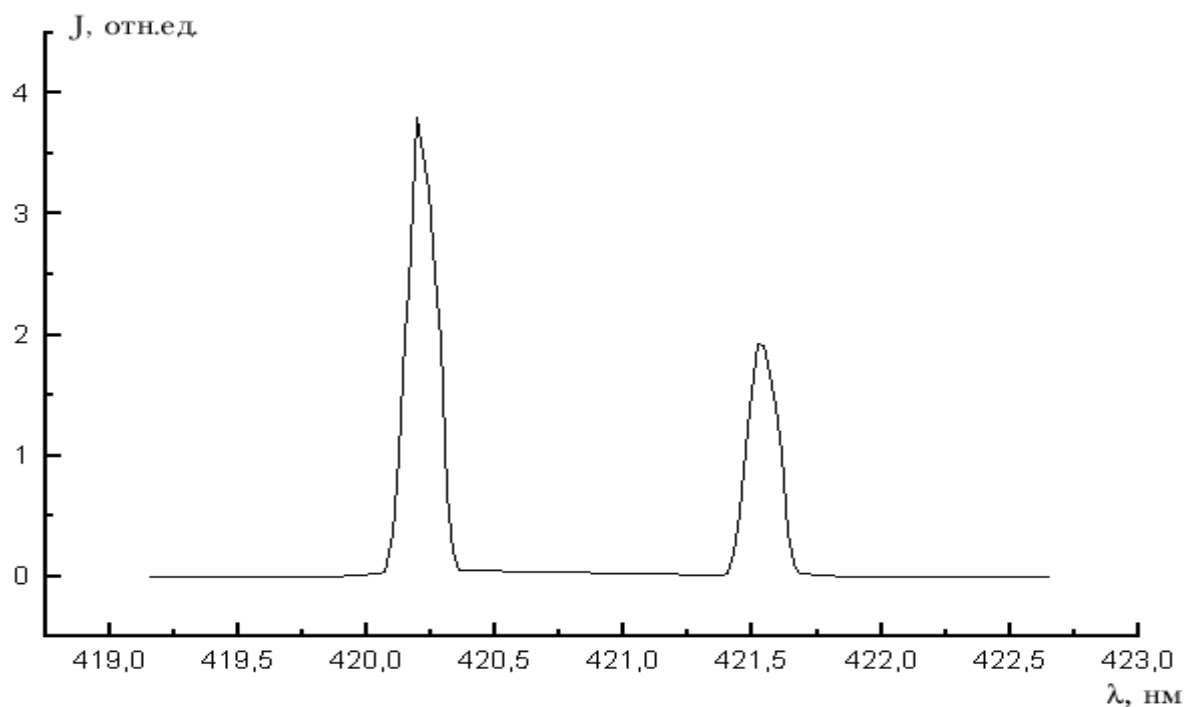


Рис. 2.3. Спектральная зависимость интенсивности тока ионов $^{85}\text{Rb}^+$ при ступенчатой ионизации

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/см². 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 термпарным 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 (ϵ), движущегося по направлению к детектору, длиной пространства дрейфа L и временем пролёта t определяется соотношением [1]:

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

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, ε — 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 2π 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 Δt 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).

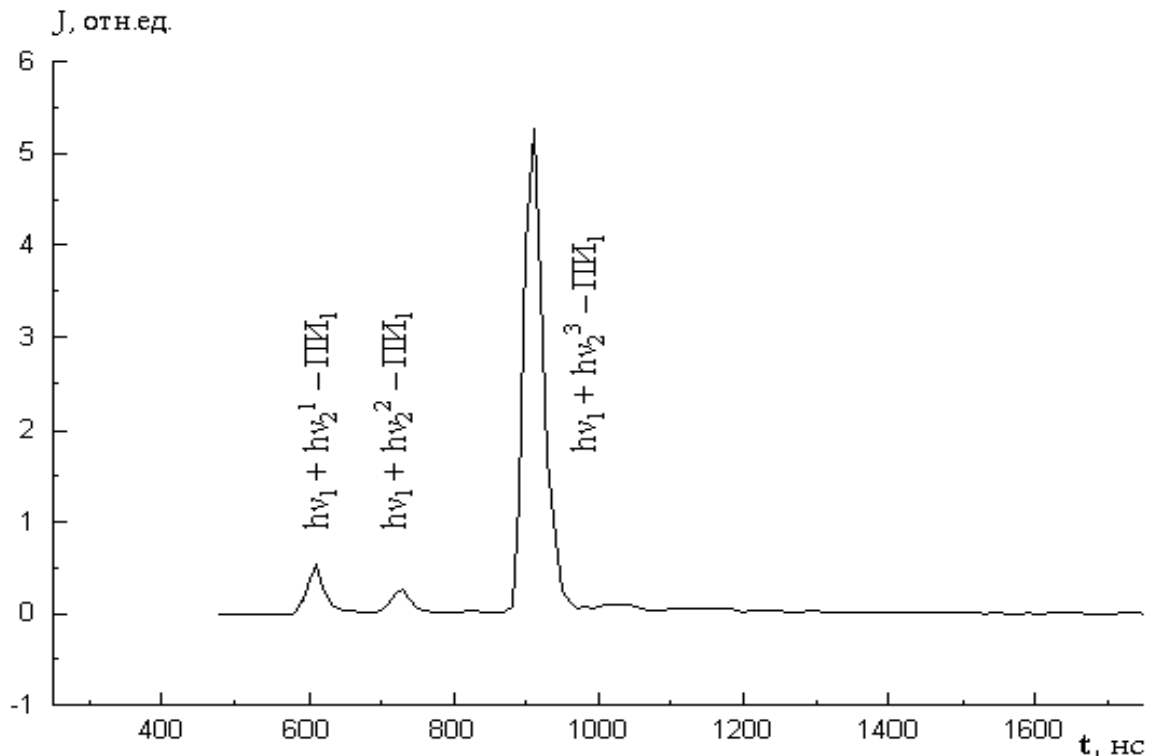


Рис. 2.4. ФЭС ступенчатой ионизации Rb при двухквантовой ионизации через уровень $6P_{3/2}$. $\lambda_1 = 420.19$ нм, $\lambda_2 = 420.19; 532; 694.43$ нм

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 ± 0.2 а.е.м. На рис. 2.5 приведен масс-спектр ступенчатой ионизации 1,2-диметоксибензола, иллюстрирующий качество получаемых масс-спектров. Полученное разрешение $M/\Delta M$ (ΔM — 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 ($\Delta t = t (\sqrt{(E_{\text{уск}} + d_{\text{лаз.пучка}} \partial E / \partial x) / E_{\text{уск}}} - 1) = 0.0013 \cdot t$).

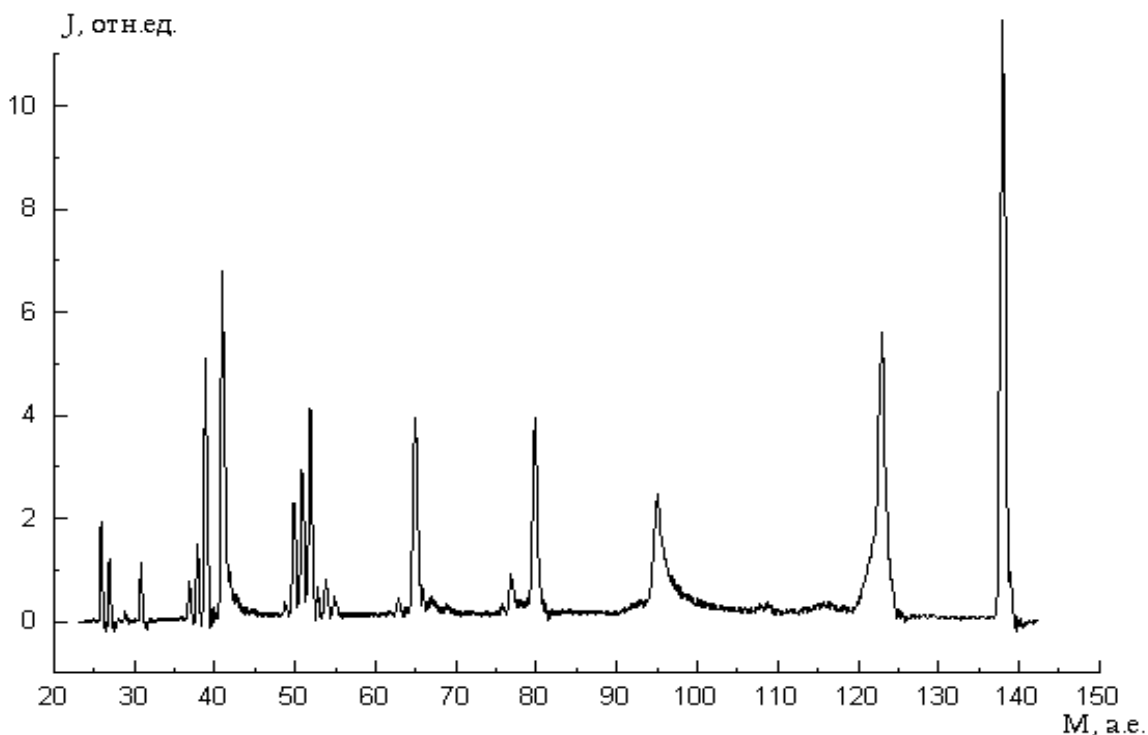


Рис. 2.5. Масс-спектр лазерной ионизации 1,2-диметоксибензола при $\lambda = 278.5$ нм и $\Phi = 1.6 \cdot 10^7$ Вт/см²

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.

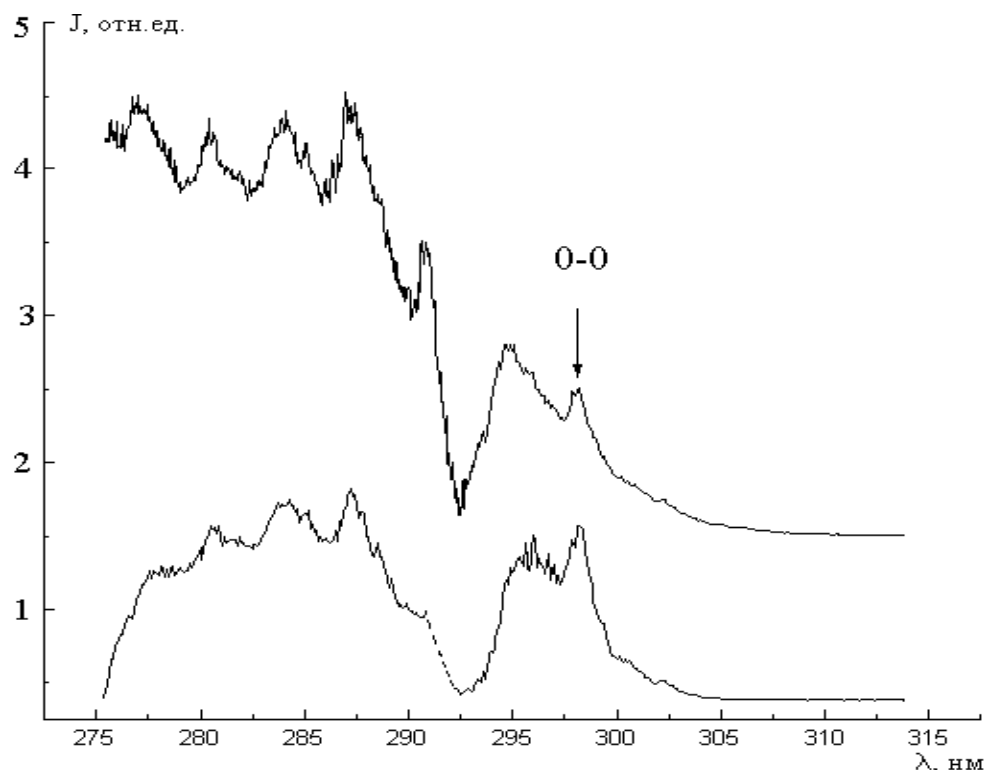


Рис. 2.6. Спектр полного тока и спектр пороговых электронов ступенчатой ионизации паров гидрохинона

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

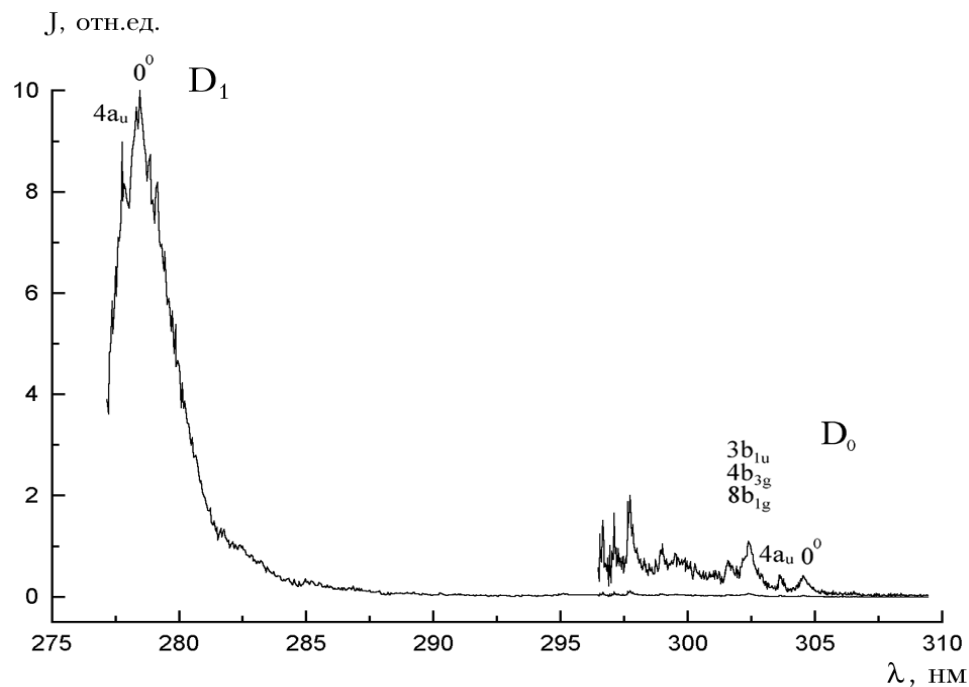


Рис. 2.8. ZEKE PFI спектр паров нафталина

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 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.

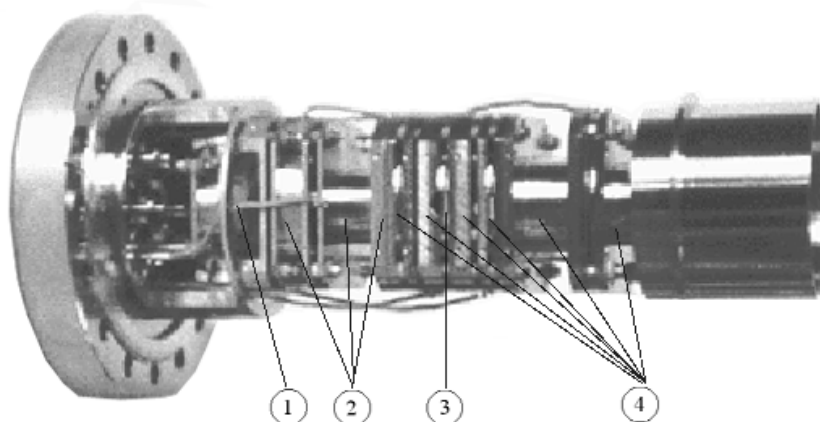


Рис. 2.9. Модуль электронной оптики. 1 — ВЭУ-7, 2 — электроды ZEKE спектрометра, 3 — область ионизации, 4 — электроды ВПА.

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.

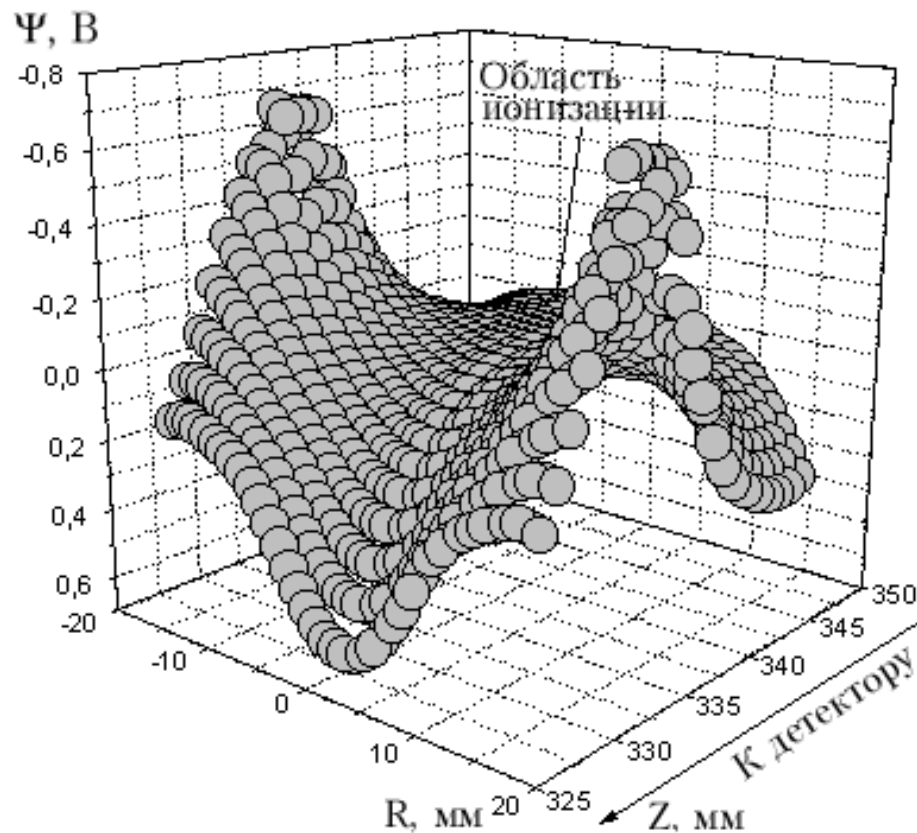


Рис. 2.10.а. Седловидная потенциальная поверхность в области ионизации (вариант I)

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.

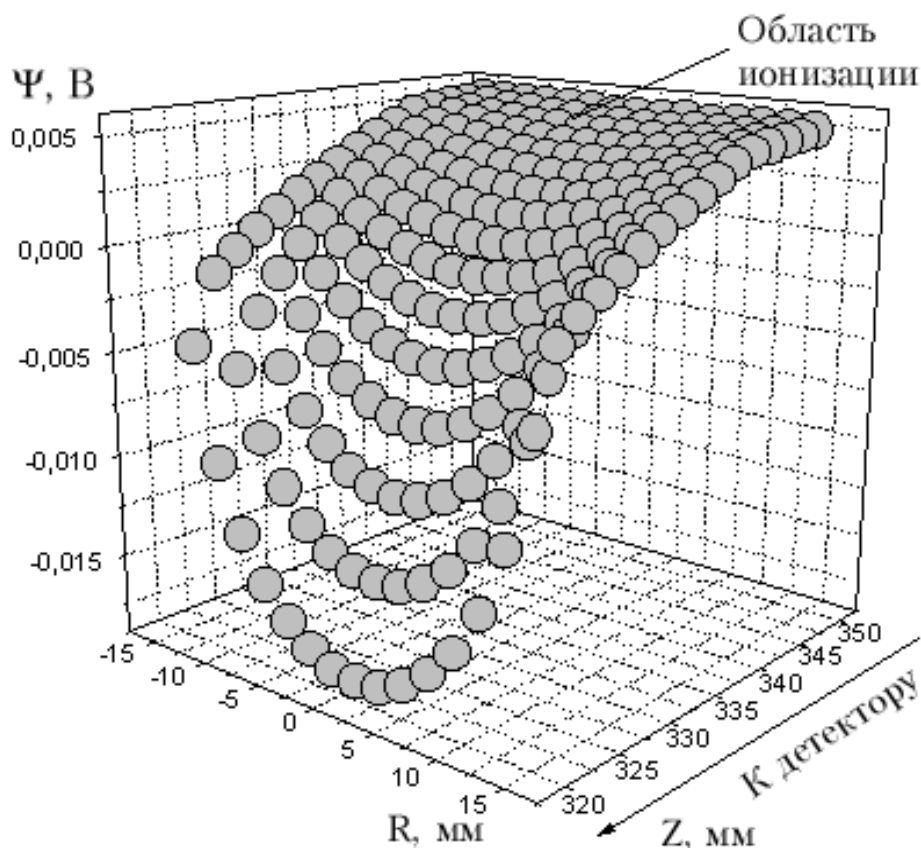


Рис. 2.10.б. Потенциальная поверхность с малыми градиентами (вариант II)

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.

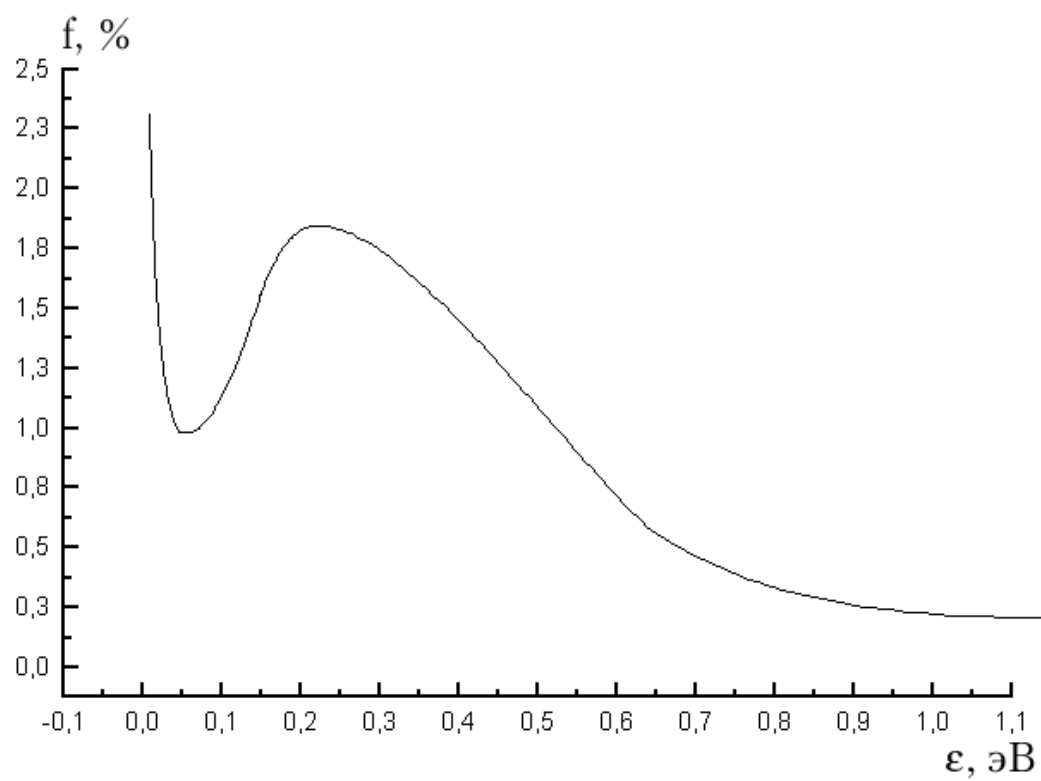


Рис. 2.11.а. Функция пропускания ЭОС (вариант I)

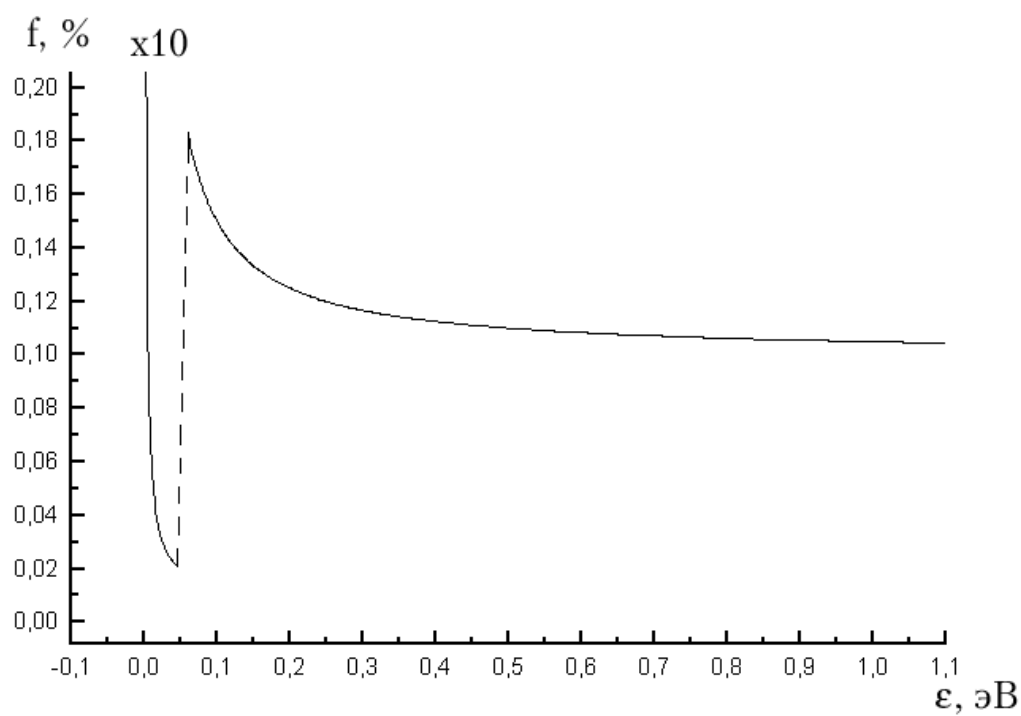


Рис. 2.11.б. Функция пропускания ЭОС (вариант II)

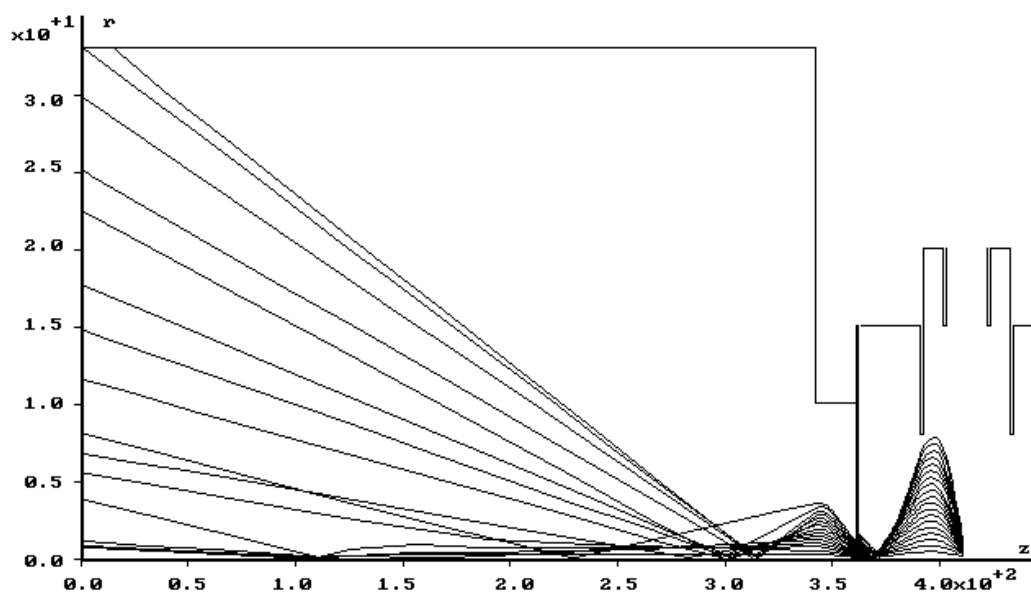


Рис. 2.12.а. Траектории движения электронов с энергией 0.2 эВ в ЭОС-I

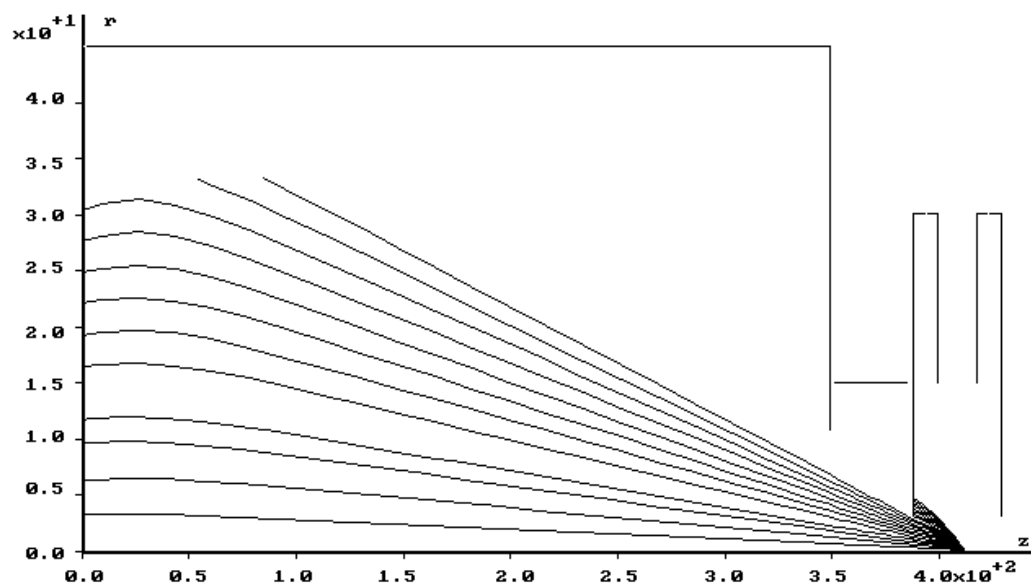


Рис. 2.12.б. Траектории движения электронов с энергией 0.2 эВ в ЭОС-II

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 ~ 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 ~ 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).

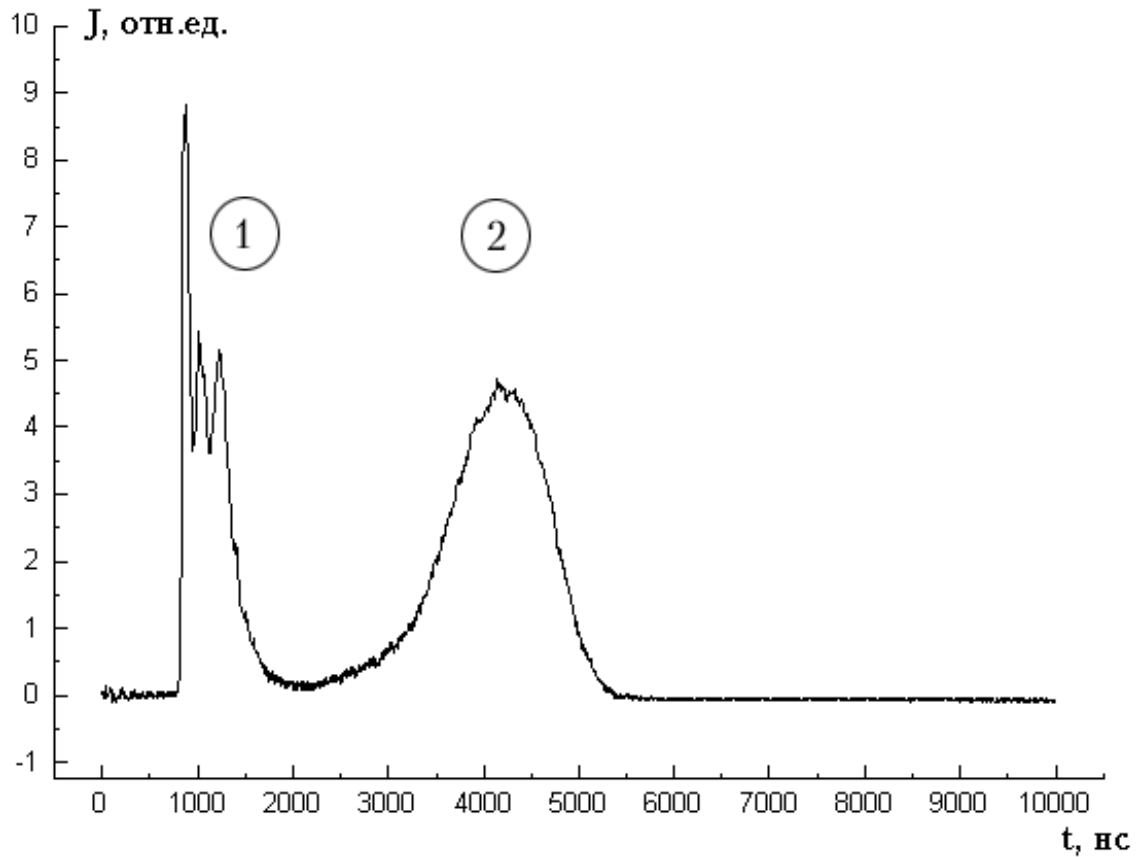


Рис. 2.13. Наблюдение влияния объемного заряда на примере ВП ФЭС гидрохинона при $\lambda = 298$ нм, $\Phi = 4 \cdot 10^7$ Вт/см², $P = 2 \cdot 10^{-4}$ Па.
1 — быстрые фотоэлектроны, 2 — медленные электроны, захваченные "ямой"

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 ~ 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

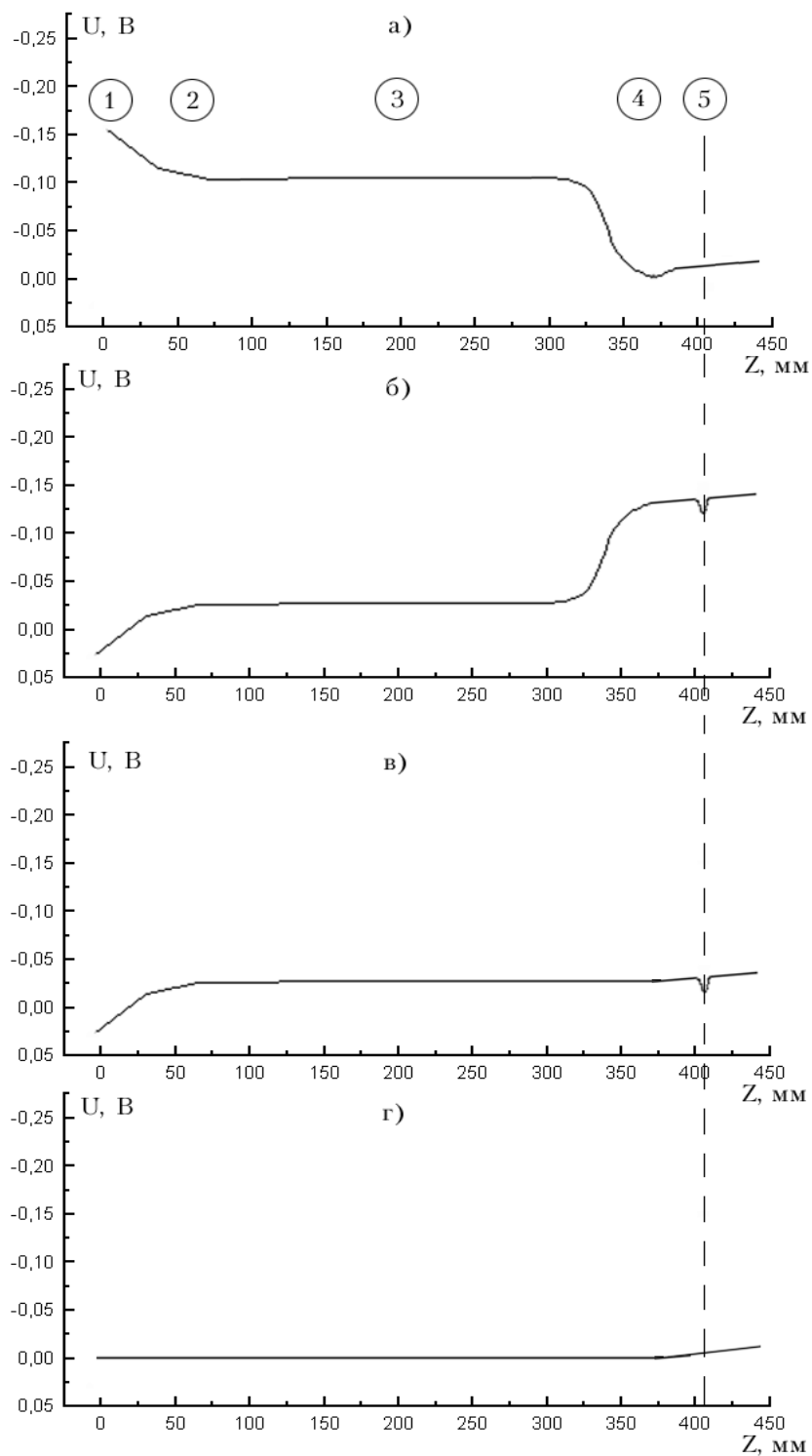


Рис. 2.14. Определение к.р.п. при помощи объемного заряда.
а) Потенциал вдоль оси Z спектрометра до компенсации к.р.п.
б) Ускоряющий потенциал в) Компенсация к.р.п. на участке 4–5.

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 ± 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 Рісо-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 ~ 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/см²) 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.

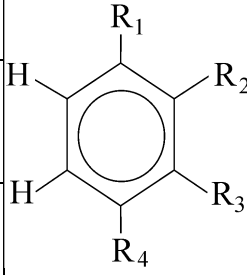
Перед регистрацией ФЭС проводилось определение контактной разности потенциалов по методике, описанной в разделе 2.3. После этого на электродах спектрометра устанавливали расчетные напряжения с учетом к.р.п. и записывали ФЭСы при тех же λ и Φ , что и масс-спектры.

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 ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |  |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|---|
| 1 | 1,4-диоксибензол (гидрохинон) | ОН | Н | Н | ОН | |
| 2 | 1,2-диоксибензол (катехол) | ОН | ОН | Н | Н | |
| 3 | 1,2-диметоксибензол (вератрол) | ОСН ₃ | ОСН ₃ | Н | Н | |
| 4 | 2,4-диоксибензальдегид (ДОБ) | НСО | ОН | Н | ОН | |
| 5 | 3,4-диметоксипропио- фенон (ДМП) | СОСН ₂ СН ₃ | Н | ОСН ₃ | ОСН ₃ | |

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 CH_3O 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/см². 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^+ — ~ 0.02 при интенсивности $\sim 3 \cdot 10^6$ Вт/см² [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 (~ 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/см², 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 $\sim 10^6 \text{ Вт/см}^2$ [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 $\lambda = 258.9 \text{ нм}$, совпадающей с полосой в спектре поглощения бензола, и отсутствует при ионизации излучением с $\lambda = 258.7 \text{ нм}$, которое не поглощается бензолом [72]. Более того, в [72] приведены фотоэлектронные спектры лазерной ионизации эффузионных пучков бензальдегида и бензола излучением с $\lambda = 258.9 \text{ нм}$. 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 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/см² 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 ~ 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 _I , эВ | П _{II} , эВ | П _{III} , эВ |
|---|---|--|---|--|--|---|
| 1 | 1,4- C ₆ H ₄ (OH) ₂ гидрохинон | 4.15 ^{AЭ} 4.53 ^{BP} 0.61π ₁ π ₁ [*] + +0.35π ₂ π ₂ [*] | 5.51 ^{BP} 0.68π ₁ π ₂ [*] | 7.93 ^{AЭ} 8.51 ^{BP} π ₁ Ph+O+O | 9.71 ^{BP} π ₂ Ph | 11.49 ^{BP} π ₃ Ph+O+O |
| 2 | 1,2- C ₆ H ₄ (OH) ₂ катехол | 4.42 ^{AЭ} 4.47 ^{BЭ} 4.59 ^{BP} -0.57π ₁ π ₁ [*] - -0.41π ₂ π ₂ [*] | 5.75 ^{BЭ} 5.54 ^{BP} -0.66π ₁ π ₂ [*] | 8.56 ^{BЭ} 8.66 ^{BP} π ₁ Ph+O+O | 9.25 ^{BЭ} 9.36 ^{BP} π ₂ Ph+O+O | 11.6 ^{BЭ} 11.85 ^{BP} π ₃ Ph+O+O |

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

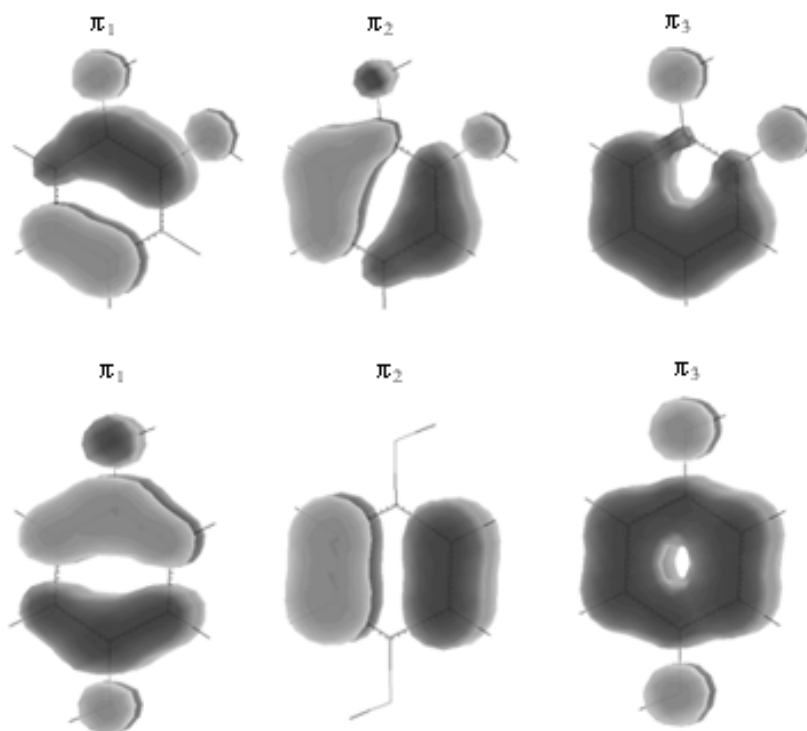


Рис. 3.1. ВЗМО катехола (вверху) и гидрохинона (внизу)

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 ~ 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.

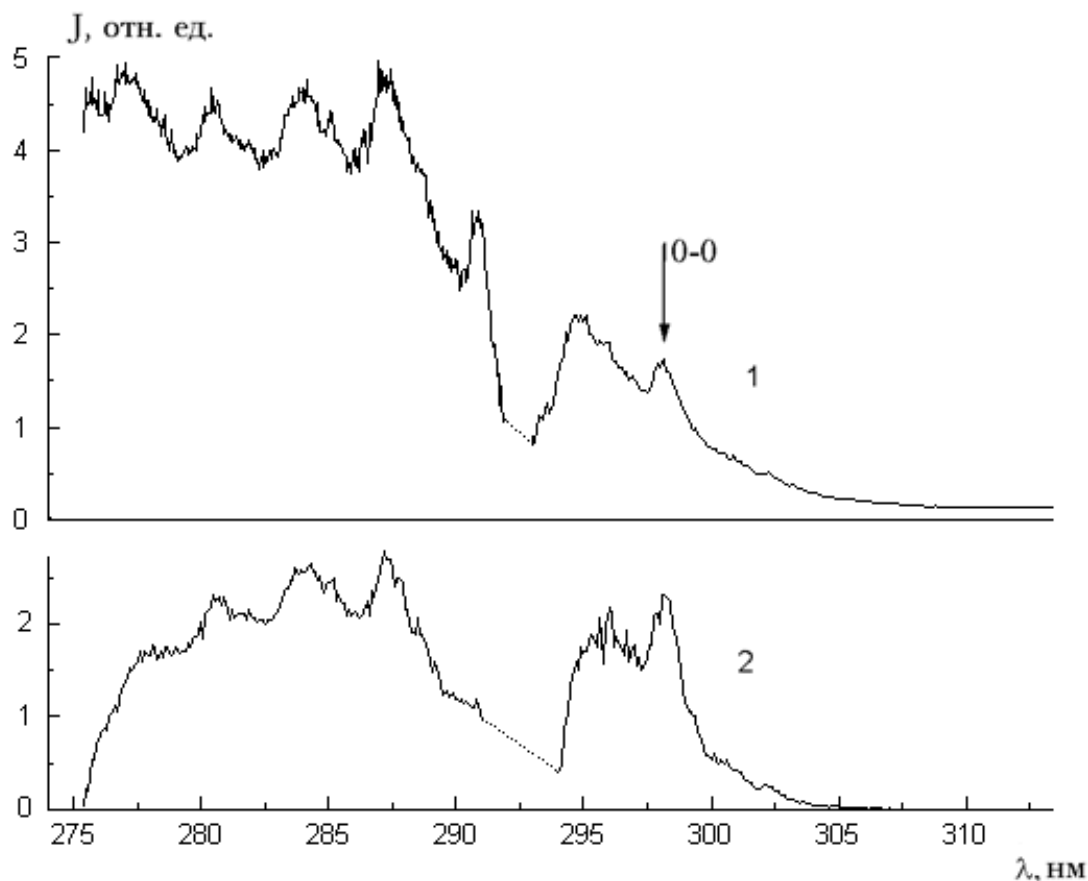


Рис. 3.2а. Гидрохинон. 1 – спектр полного тока,
2 – спектр пороговых электронов

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

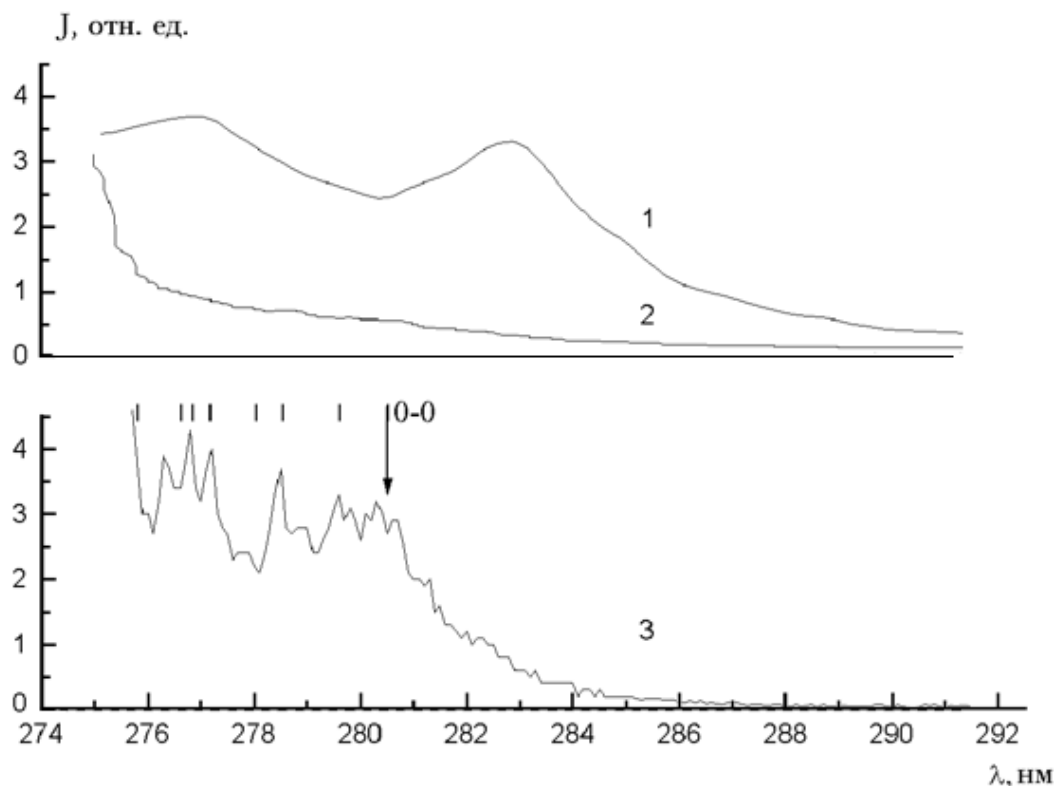


Рис. 3.26. Катехол. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр полного тока, 3 – ZEKE PFI спектр

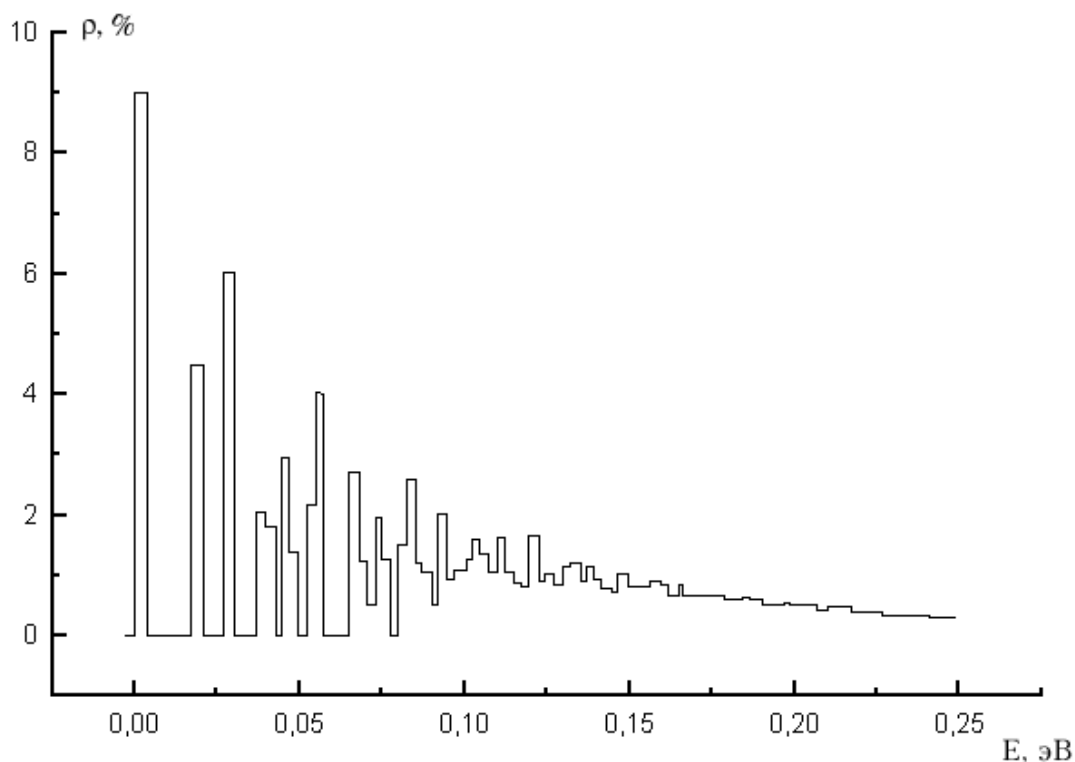


Рис. 3.3. Плотность колебательных состояний в гидрохиноне при 300 К

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 λ , связан с увеличением при уменьшении λ 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 ± 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.

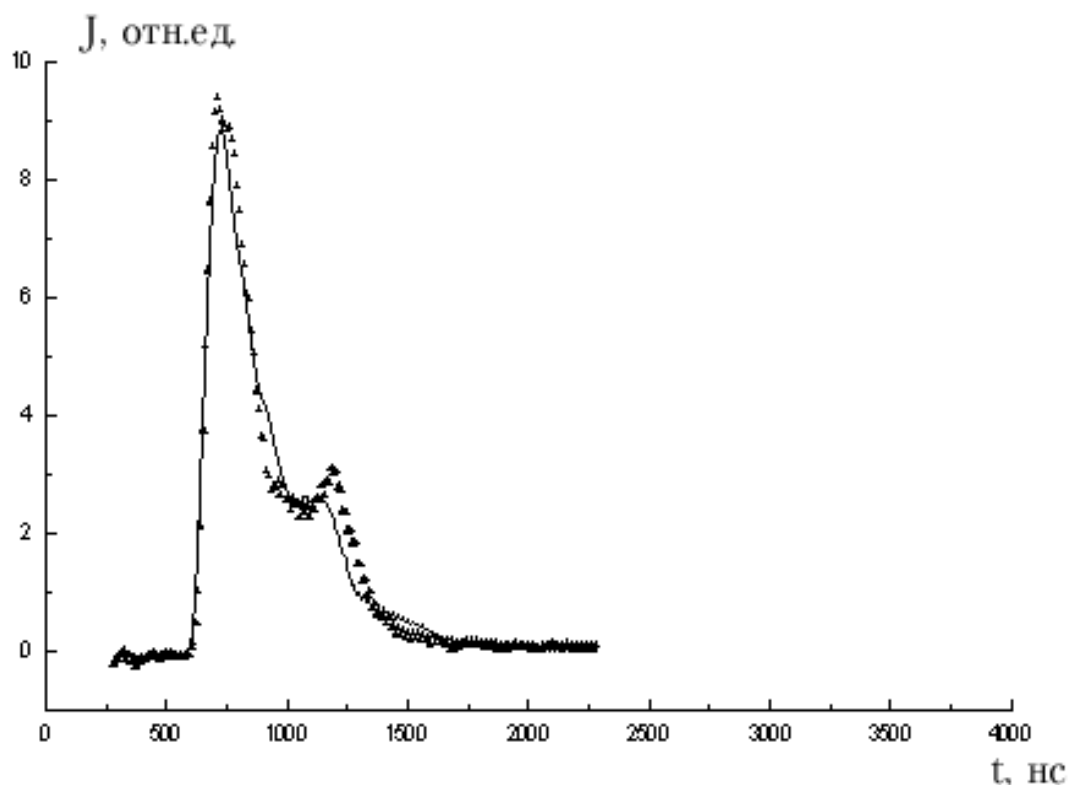


Рис. 3.4а. ВП ФЭС гидрохинона при $\Phi = 4 \cdot 10^6$ Вт/см² (треугольники) и $\Phi = 4 \cdot 10^7$ Вт/см² (сплошная линия)

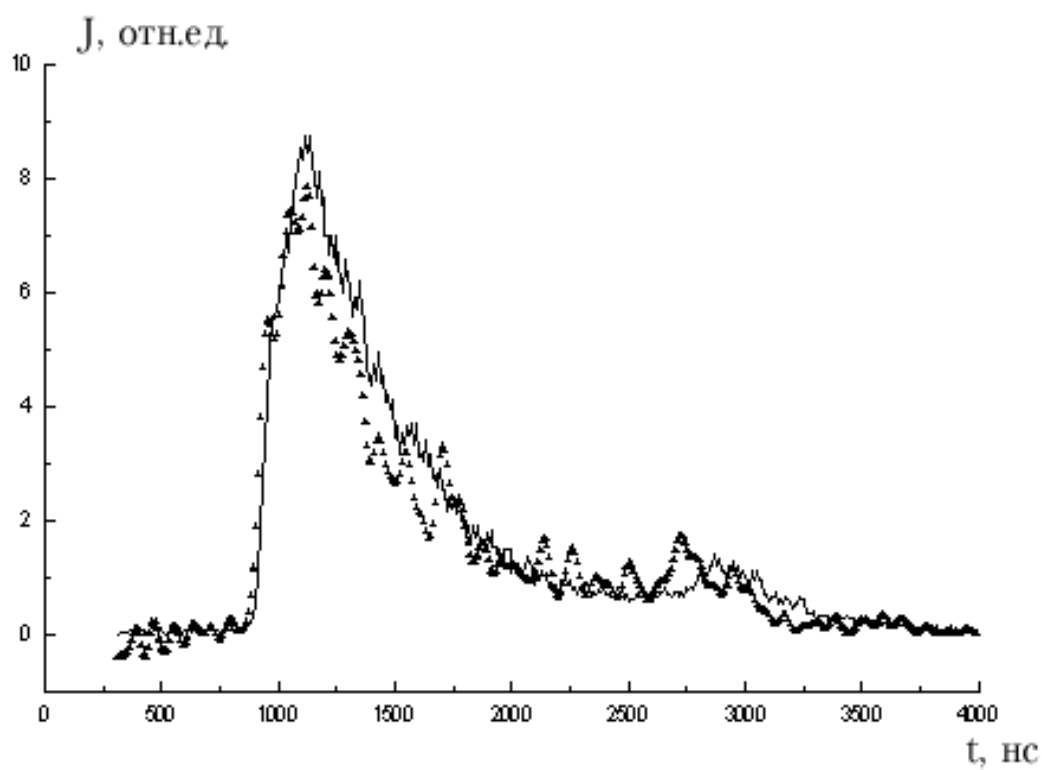


Рис. 3.46. ВП ФЭС катехола при $\Phi = 1 \cdot 10^6$ Вт/см² (треугольники) и $\Phi = 1 \cdot 10^7$ Вт/см² (сплошная линия)

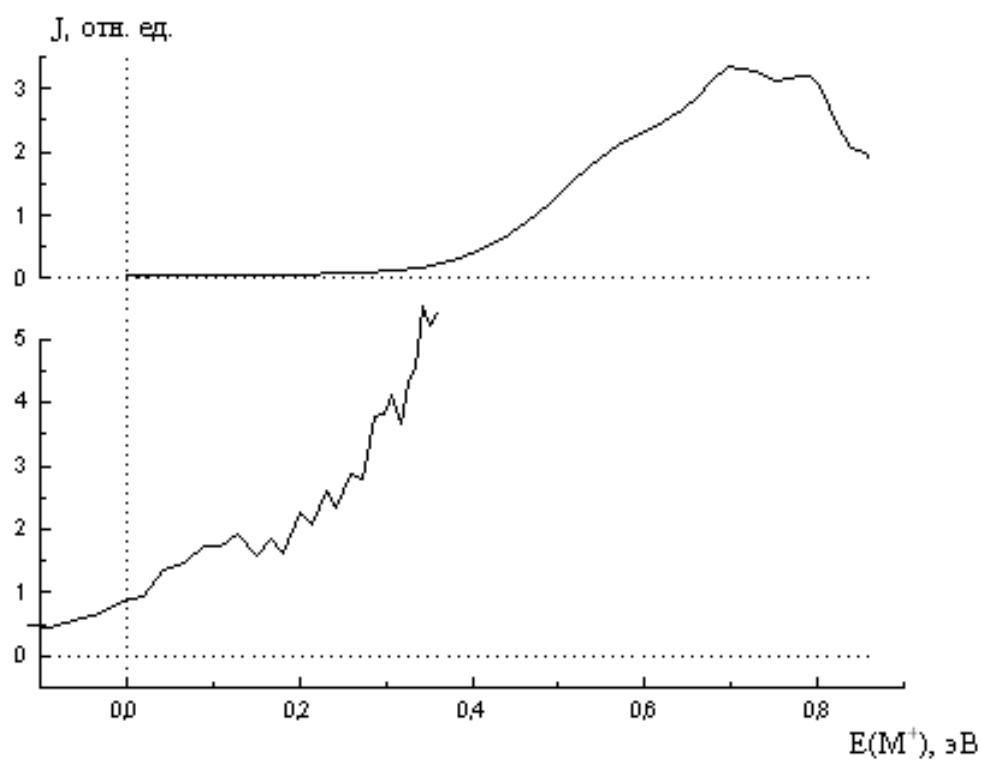


Рис. 3.5.а. Спектр ВС иона гидрохинона при $\lambda = 281.0$ нм (вверху)
и при $\lambda = 303.5$ нм (внизу)

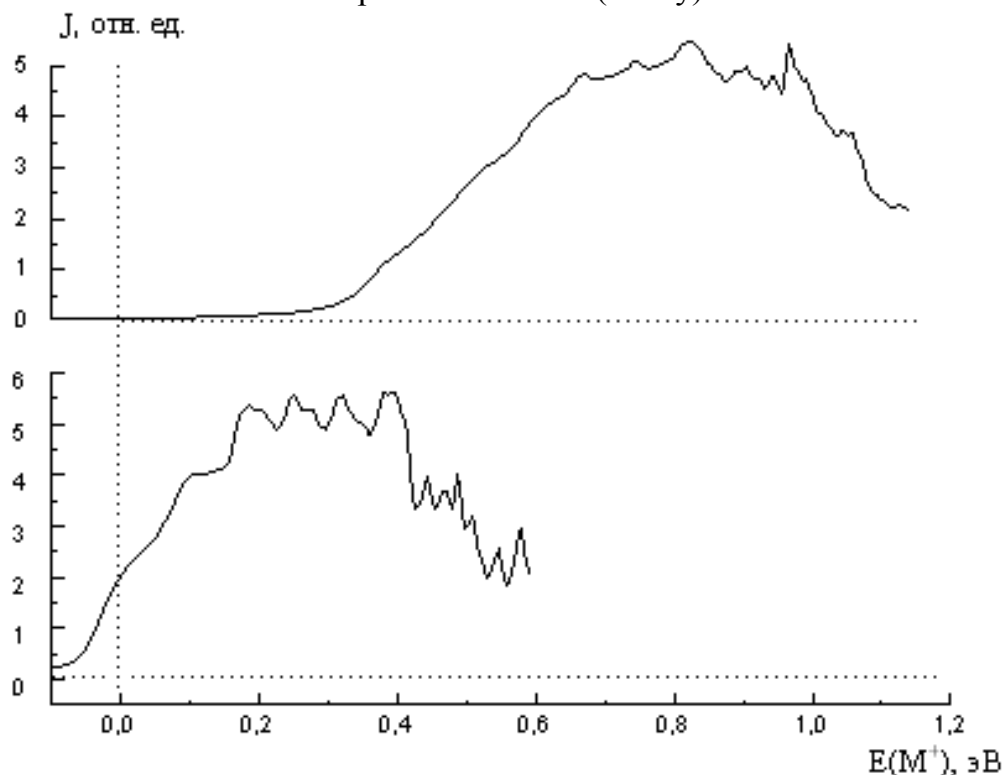


Рис. 3.5.б. Спектр ВС иона катехола при $\lambda = 266.0$ нм (вверху)
и при $\lambda = 283.0$ нм (внизу)

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 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.б 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 λ 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 (~ 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 π 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/см² 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-

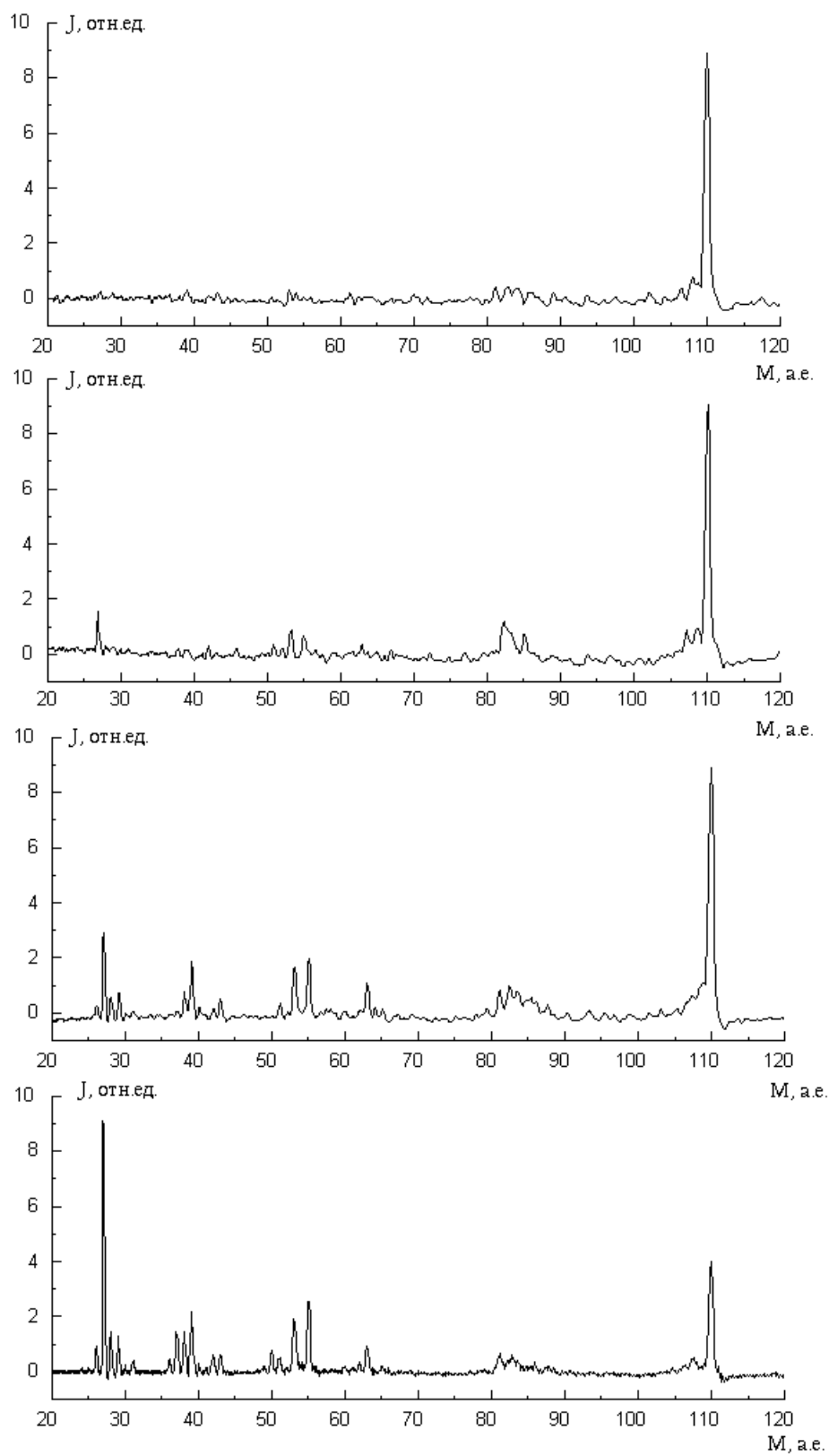


Рис. 3.6.а. Серия масс-спектров гидрохинона при $\lambda = 281$ нм.
 Φ (сверху вниз) = $3 \cdot 10^6$; $5 \cdot 10^6$; $9 \cdot 10^6$; $2 \cdot 10^7$ Вт/см²

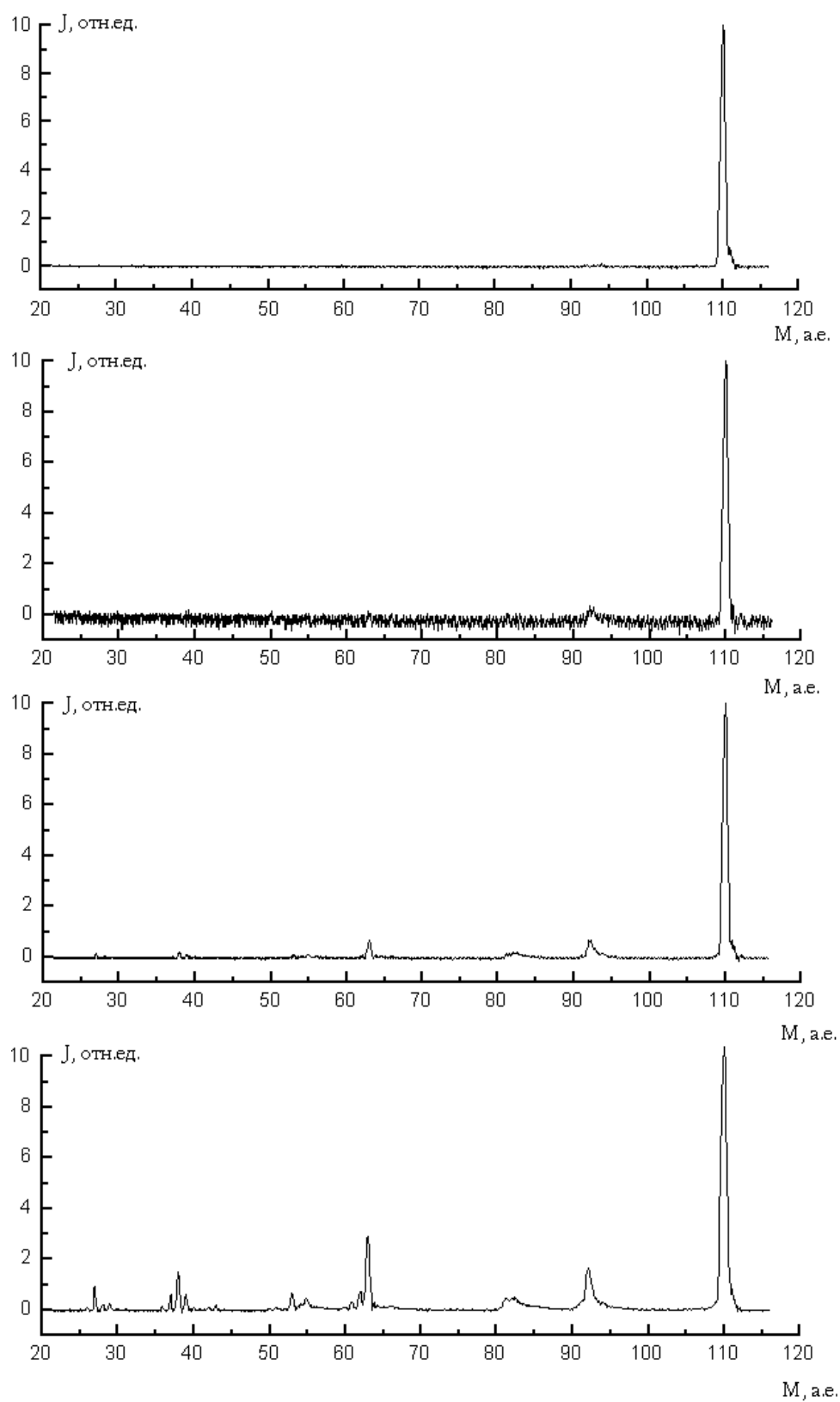


Рис.3.6.б. Серия масс-спектров катехола при $\lambda = 266$ нм.
 Φ (сверху вниз) = $0.6 \cdot 10^6$; $1.8 \cdot 10^6$; $4 \cdot 10^6$; $1.4 \cdot 10^7$ Вт/см²

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 λ , 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/см². 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-

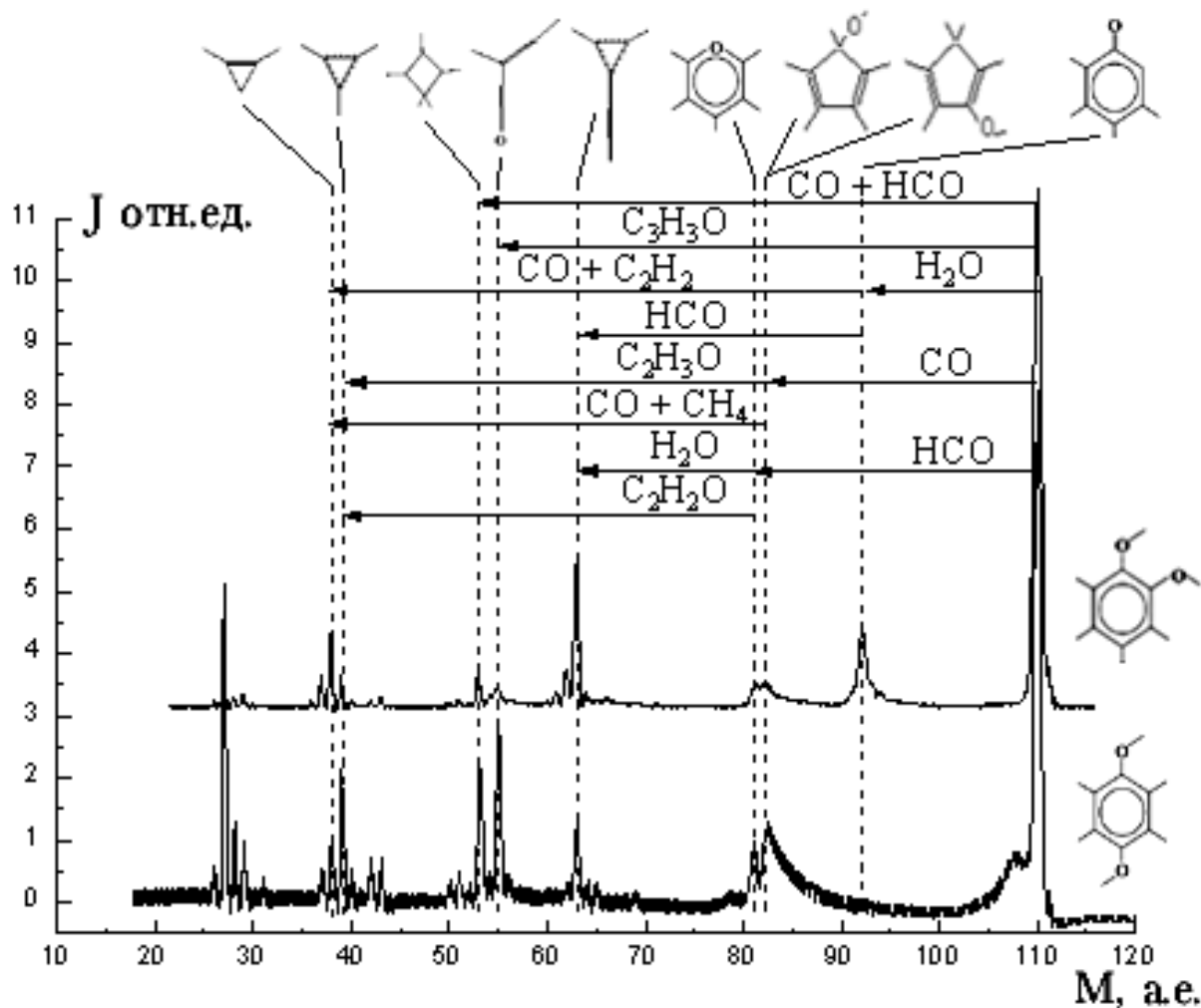


Рис. 3.7. Масс-спектры ступенчатой ионизации катехола (вверху, $\lambda = 280.5$ нм, $\Phi = 1.4 \cdot 10^7$ Вт/см²) и гидрохинона (внизу, $\lambda = 298.1$ нм, $\Phi = 2 \cdot 10^7$ Вт/см²)

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.

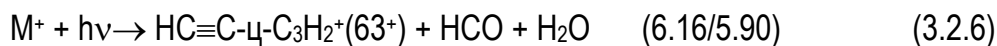
В масс-спектре гидрохинона пик 82^+ имеет протяженный хвост в область больших масс, а пик M^+ уширен в сторону меньших масс. Такая форма пиков во времяпролетных масс-спектрах характерна для процессов медленного распада с эффективным временем, сравнимым со временем пролета в пространстве с ускоряющим 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^+ :

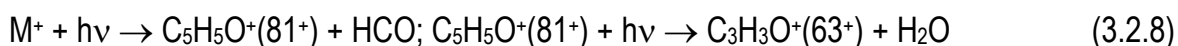
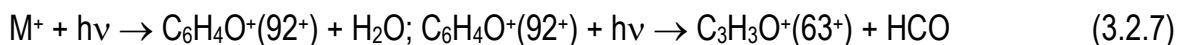


Процесс (3.2.5) в гидрохиноне при $\lambda > 288$ нм ($h\nu < 4.31$ эВ) идет за счет запаса колебательной энергии в M^+ (см. выше).

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 λ . 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:

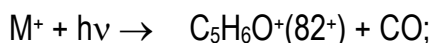


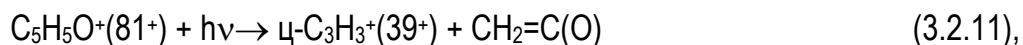
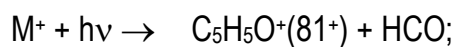
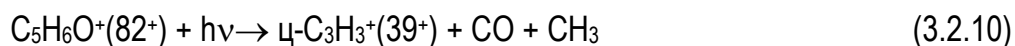
Поскольку канала (3.2.7) нет в гидрохиноне, ион 63^+ имеет большую относительную интенсивность в масс-спектре катехола. В пользу последовательного распада (3.2.8) для гидрохинона говорит наблюдаемое постоянство отношений токов $63^+/81^+$ при изменении светового потока в широком (более чем порядок) диапазоне: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

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



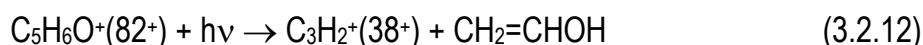
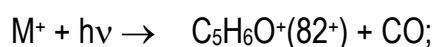
а следующие двухстадийные процессы:



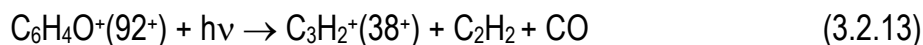


причем процесс (3.2.10) должен вносить меньший вклад, поскольку процесс образования иона 82^+ (3.2.2) характеризуется меньшей константой скорости.

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^+ :

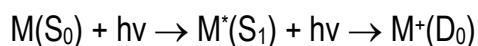


Более эндотермичным (пороговая энергия 7.65/7.91 эВ) является процесс с отщеплением H_2O , CO и C_2H_2 , который также протекает в две стадии:



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 OCH_3 присоединены к кольцу в тех же положениях, что и 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).

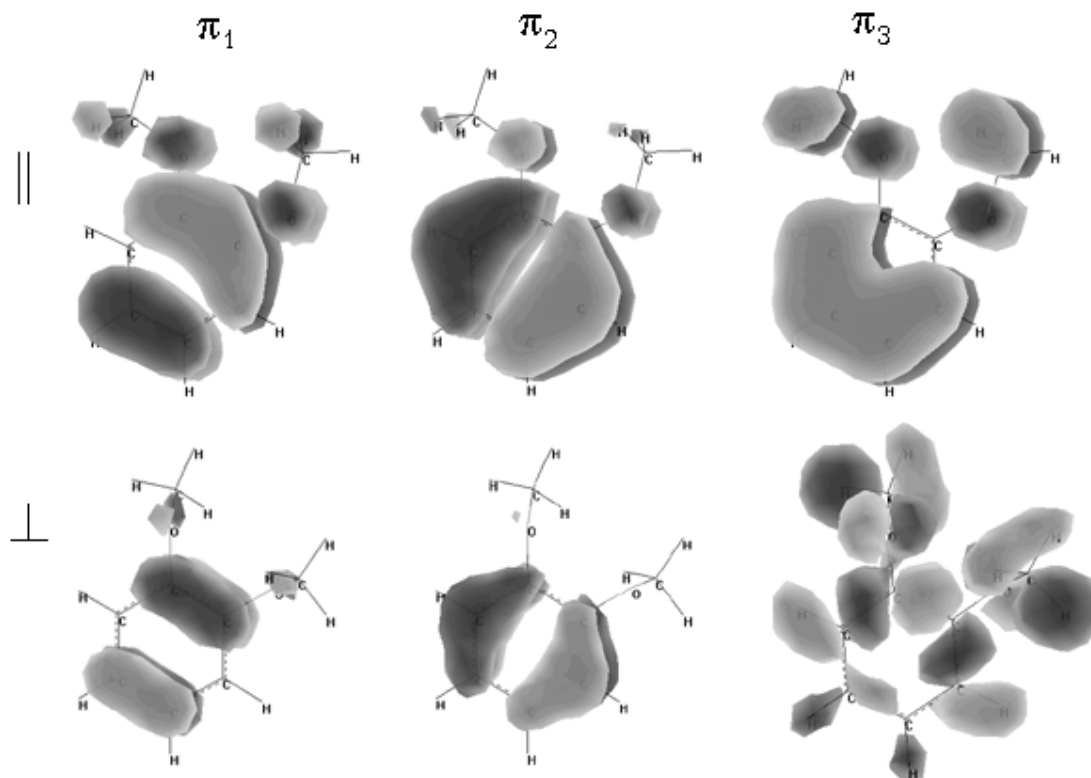


Рис. 3.8. ВЗМО 1,2-диметоксибензола в плоской (вверху) и неплоской (внизу) конформациях

Из рисунков видно, что две первые π -орбитали сходны, а третья, π -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° и 0°), 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 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 ₁ , эВ | ПИБ ₂ , эВ | ПИБ ₃ , эВ |
|---|---|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1,2-С ₆ Н ₄ (ОСН ₃) ₂ (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 π_1 Ph+O+O | 9.25 π_2 Ph+O+O | 11.54 π_3 Ph+O+O |
| 1,2-С ₆ Н ₄ (ОСН ₃) ₂ (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 π_1 Ph | 8.99 π_2 Ph | 10.18 n O+O+Ph |
| 1,2-С ₆ Н ₄ (ОСН ₃) ₂ 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 λ . 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 .

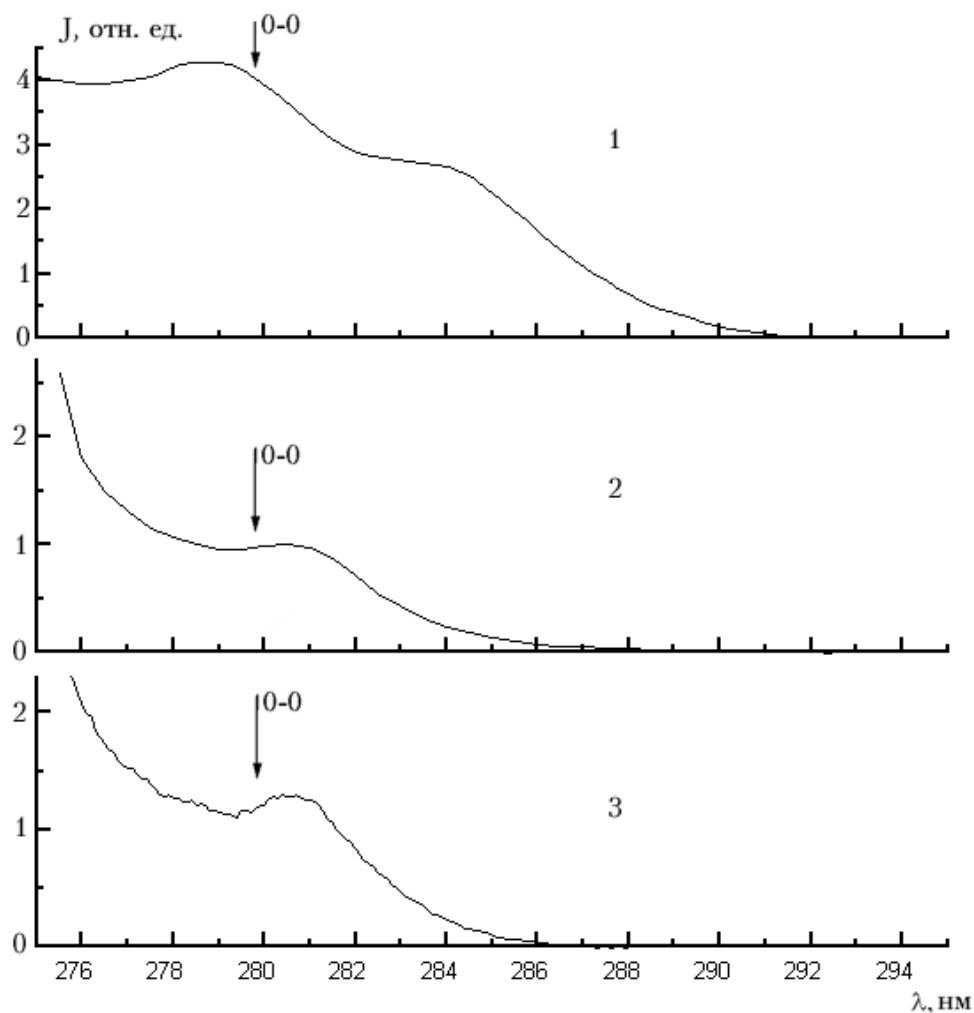


Рис. 3.9. 1,2-диметоксибензол. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр полного тока, 3 – спектр пороговых электронов

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-

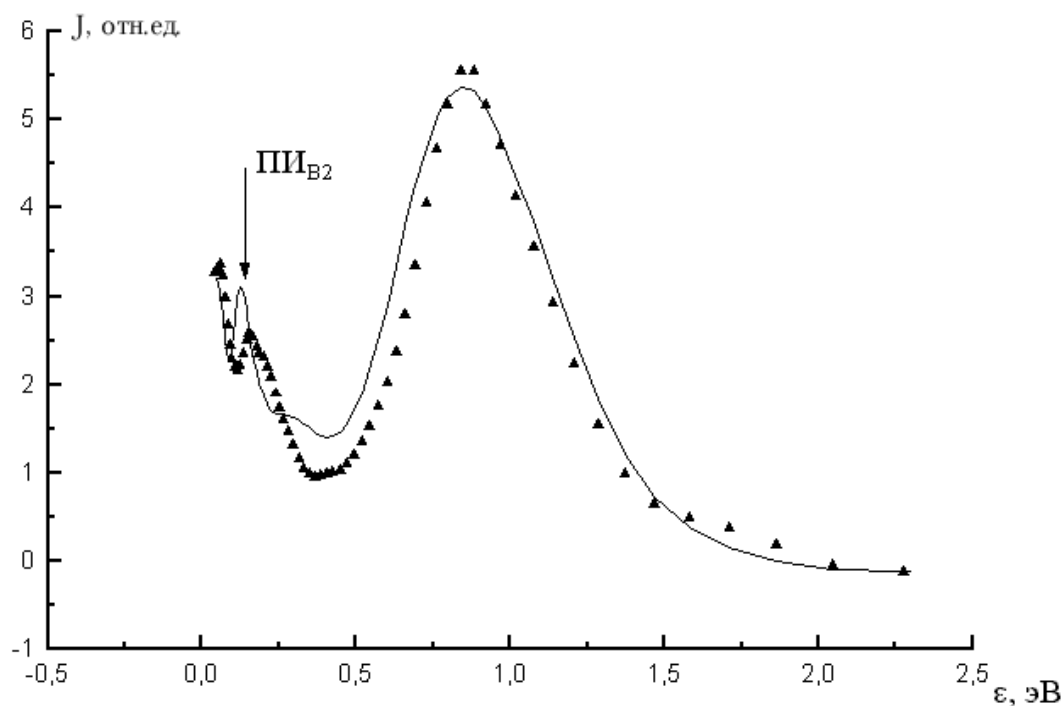


Рис. 3.10. ФЭС 1,2-диметоксибензола при $\lambda = 266.1$ нм и двух интенсивностях лазерного излучения: $\Phi = 3 \cdot 10^6$ Вт/см² (треугольники) и $\Phi = 1 \cdot 10^7$ Вт/см² (сплошная линия)

ний, аналогичных проведенным в разд. 3.2. Небольшое смещение пика 0.13 эВ обусловлено влиянием объемного заряда. Поскольку в ФЭС, полученных при всех доступных λ и Φ , 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).

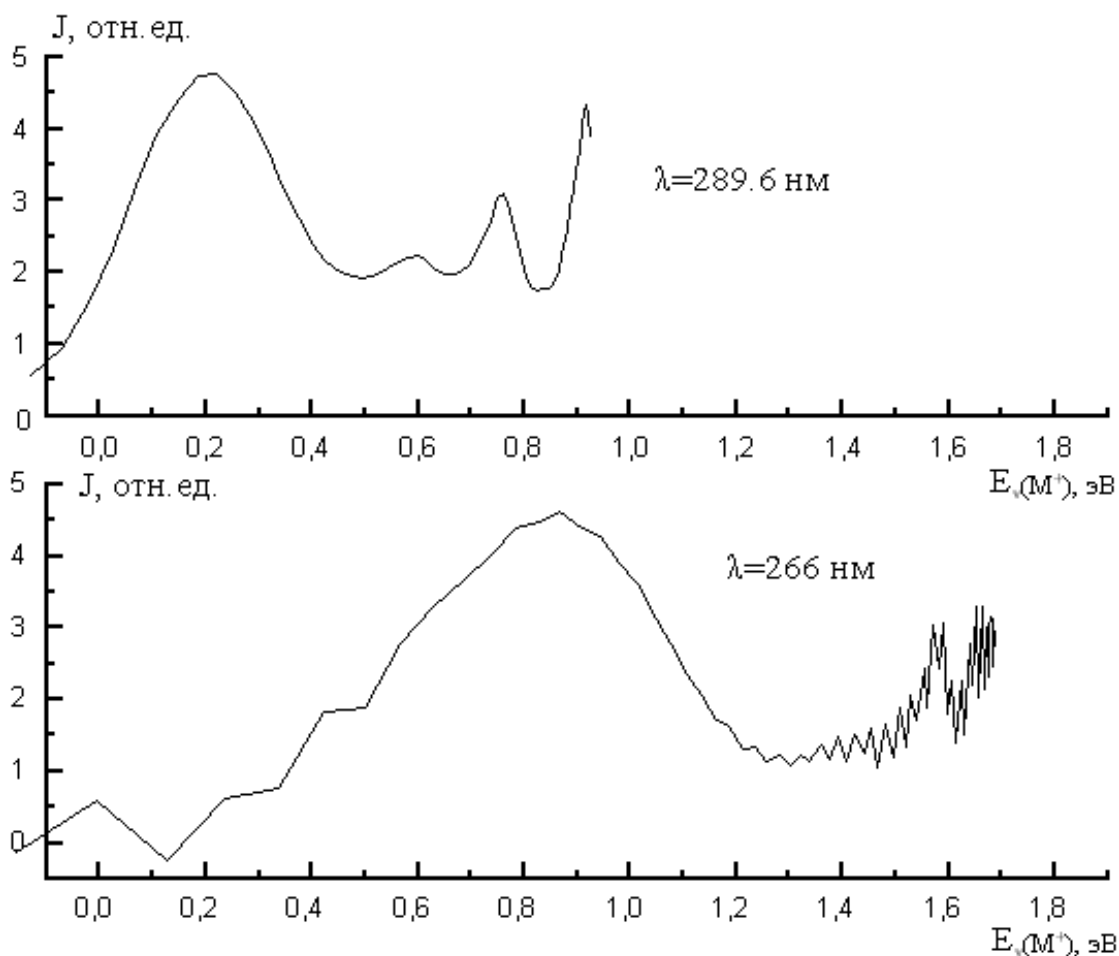


Рис. 3.11. Спектр энергий возбуждения молекулярного иона вератрола при $\lambda = 289.6$ нм (вверху) и $\lambda = 266$ нм (внизу)

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 ПИ_{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.

Масс-спектры

На рисунке 3.12 приведена серия масс-спектров, записанных на коротковолновом пределе нашего спектрального диапазона (266 нм) при разных интенсивностях лазерного излучения. Двумерное представление наглядно иллюстрирует характер изменения масс-спектров при увеличении светового потока и позволяет выявить фрагментные ионы, появляющиеся при относительно низких световых потоках. На рисунке также показаны структурные формулы образующихся осколочных ионов и указаны отщепляемые нейтральные фрагменты.

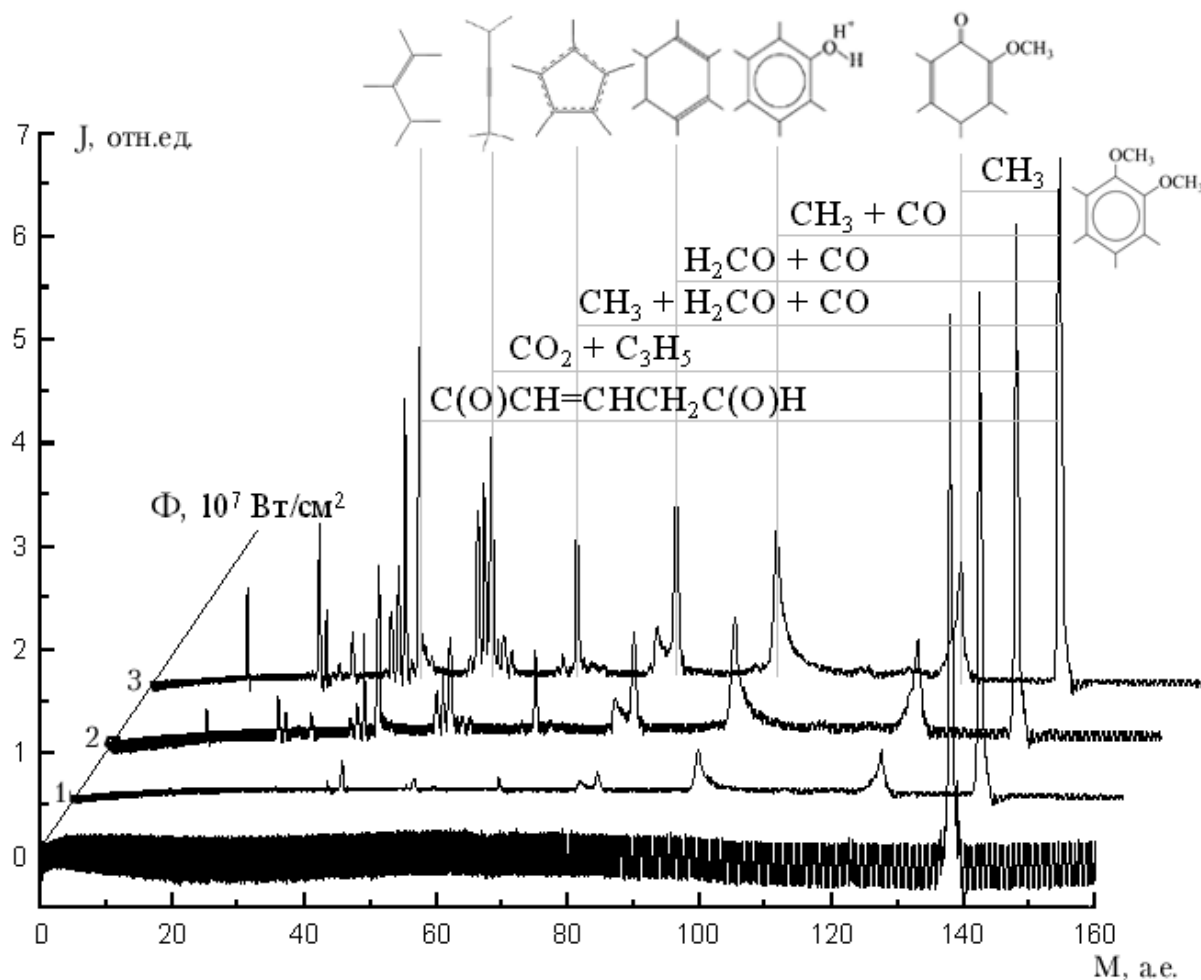


Рис. 3.12. Фрагментация 1,2-диметоксибензоле в зависимости от интенсивности лазерного излучения. $\lambda = 266$ нм.

Как уже говорилось, при малых интенсивностях лазерного излучения ($1 \cdot 10^6$ Вт/см²) в масс-спектре наблюдается только один пик, соответствующий

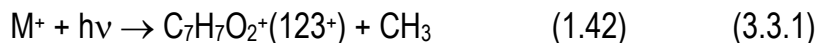
образованию молекулярного иона. При увеличении интенсивности лазерного излучения глубина фрагментации возрастает и в масс-спектре появляются все более легкие осколочные ионы, вплоть до C^+ . Предложим каналы образования осколочных ионов, появляющихся при сравнительно малых интенсивностях (до $1 \cdot 10^7$ Вт/см², 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° до 90° . 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 ± 0.02 . При больших λ 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.

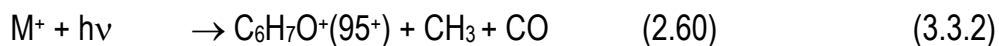


Значение пороговой энергии для процесса (3.3.1) говорит о том, что во всей исследованной спектральной области достаточно поглощения одного фотона молекулярным ионом для открытия этого канала. Процесс отщепления радикалов $R = H, CH_3$ и C_2H_5 наблюдался и при лазерной ионизации RO-монозамещенных бензола [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 $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

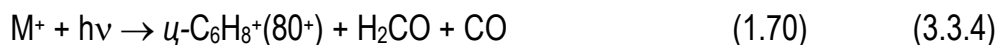
Массовому числу 95 отвечают две возможные брутто-формулы ионов — $C_6H_7O^+$ и $C_5H_3O_2^+$, образующихся в следующих процессах:



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:



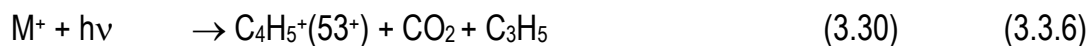
Отметим, что энергетические соображения не позволяют исключить образование ионов $C_5H_4O^+$ со структурой катиона цикlopентадиенона.

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 M^+ с образованием указанных выше фрагментов равна 3.5 эВ, то есть он может быть инициирован поглощением одного фотона. Однако энергетика допускает образование иона C_3H_5^+ в процессе однофотонной диссоциации M^+ в комбинации и с другими нейтральными фрагментами.

Таким образом, замена атомов Н гидроксильных групп катехола на 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 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 M^+ с образованием указанных выше фрагментов равна 3.5 эВ, то есть он может быть инициирован поглощением одного фотона. Однако энергетика допускает образование иона C_3H_5^+ в процессе однофотонной диссоциации M^+ в комбинации и с другими нейтральными фрагментами.

Таким образом, замена атомов Н гидроксильных групп катехола на 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 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 S_1 -состояние идет по механизму "ионизация-диссоциация". В этих соединениях нижние оптически заселяемые возбужденные состояния нейтралей связаны с переходами np^* -типа, а нижние ионные состояния — с удалением p -электронов. Как показывают расчеты (см. табл.3.4) и анализ литературных данных, в соединениях, рассматриваемых в настоящем разделе, первый оптический переход есть переход np^* -типа, а один из доступных в нашей спектральной области ПИ соответствует удалению 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 ионизации молекулы. 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 ₁ , эВ | ПИ ₂ , эВ | ПИ ₃ , эВ |
|--------|---|---|--|--|--|---|
| ДОБ | 3.45 ^{BP} 0.59nπ ₁ [*] – –0.38nπ ₃ [*] | 4.34 ^{BP} 3.99 ^{BЭ} 0.56π ₁ π ₁ [*] – –0.37π ₂ π ₁ [*] | 4.90 ^{BP} 4.61 ^{BЭ} 0.37π ₁ π ₁ [*] + +0.39π ₁ π ₂ [*] – –0.39π ₂ π ₁ [*] | 8.83 ^{BP} 8.79 ^{BЭ} π ₁ Ph+O+O +O | 9.38 ^{BP} 9.37 ^{BЭ} π ₂ Ph+O+O +O | 9.67 ^{BP} 9.89 ^{BЭ} n C=O + +Ph |
| ДМП | 3.36 ^{BP} 0.59nπ ₁ [*] – 0.38nπ ₃ [*] | 4.27 ^{BP} 4.07 ^{BЭ} 0.49π ₁ π ₁ [*] +0.32π ₁ π ₂ [*] | 4.91 ^{BP} 4.78 ^{BЭ} 0.47π ₁ π ₁ [*] – –0.38π ₁ π ₂ [*] –0.36π ₂ π ₁ [*] | 8.27 ^{BP} 8.24 ^{BЭ} π ₁ Ph+O+O | 9.23 ^{BP} 9.06 ^{BЭ} π ₂ Ph+O+O | 9.31 ^{BP} 9.25 ^{BЭ} 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_B-C_B-C-O). По аналогии с бензальдегидом и ацетофеноном — молекул, плоских в основном состоянии — значение торсионного угла C_B-C_B-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.

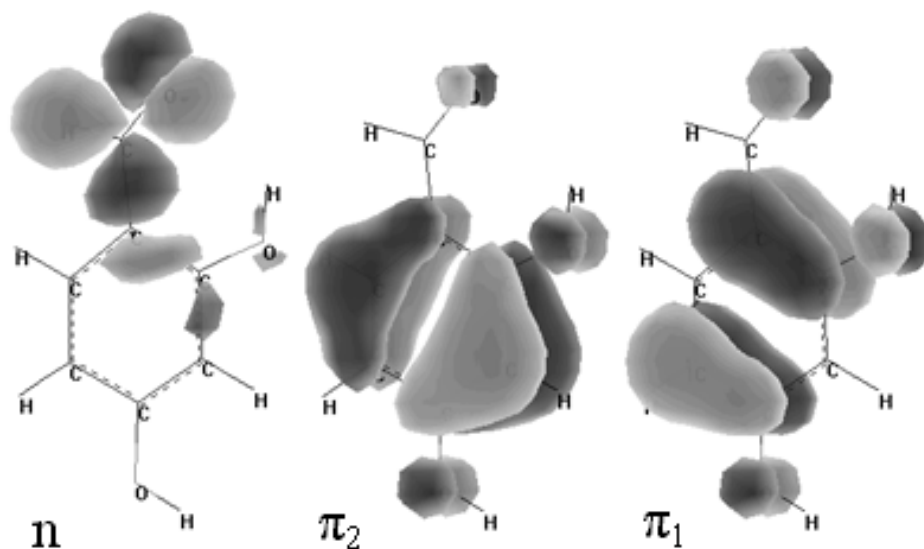


Рис. 3.13. ВЗМО молекулы 2,4-дигидроксibenзальдегида

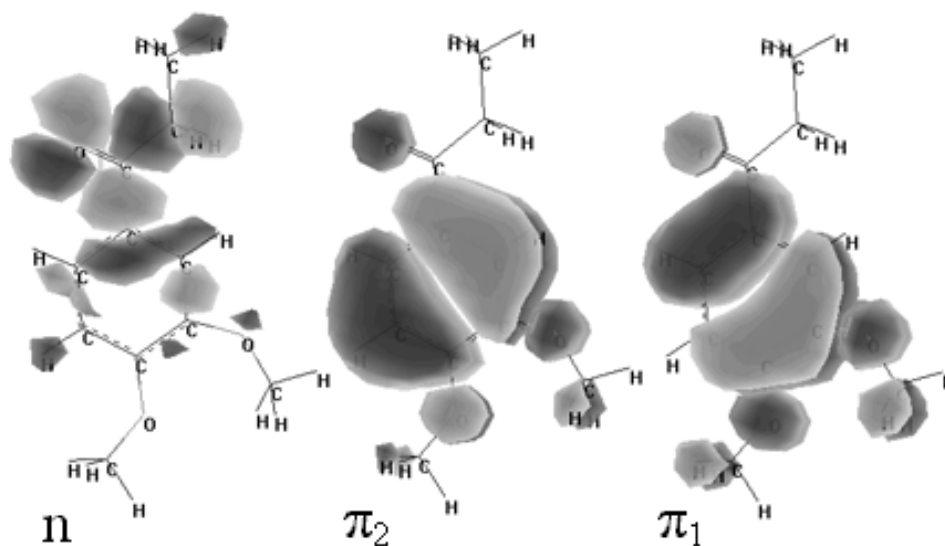


Рис. 3.14. ВЗМО молекулы 3,4-диметоксипропиофенона

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.

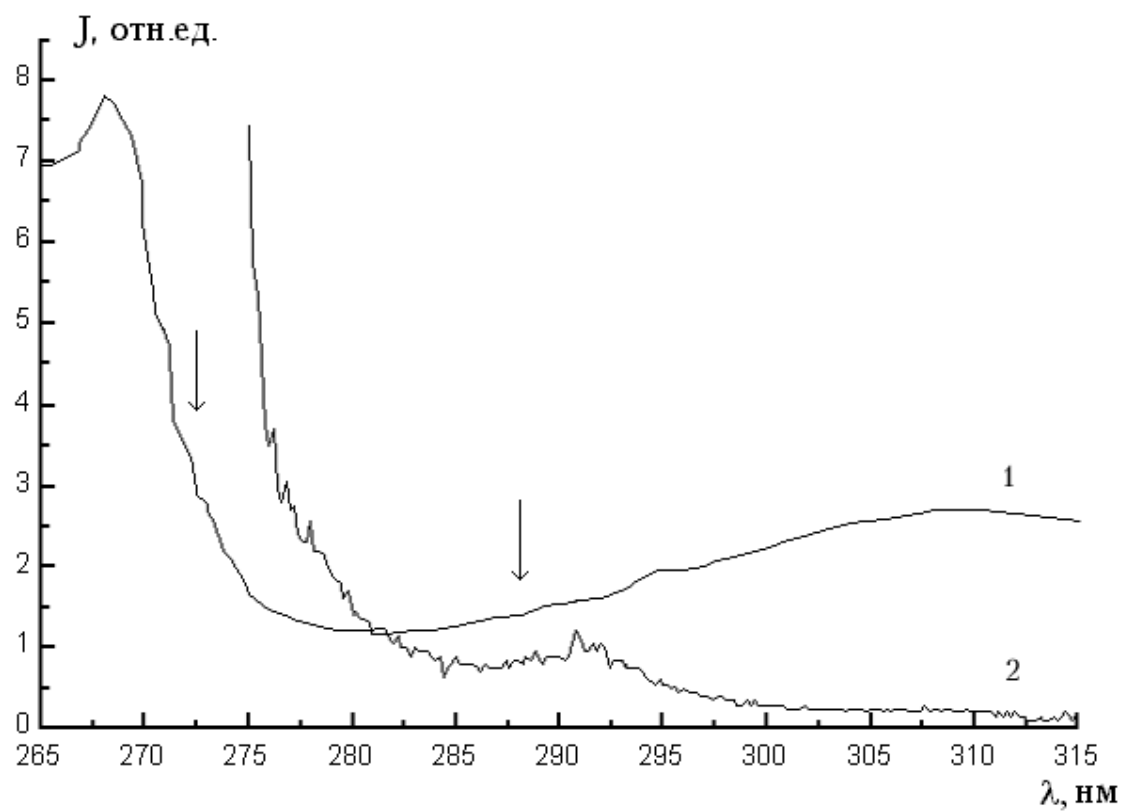


Рис. 3.15.а. Спектр поглощения (кривая 1) и спектр полного тока (кривая 2) 2,4-дигидроксibenзальдегида

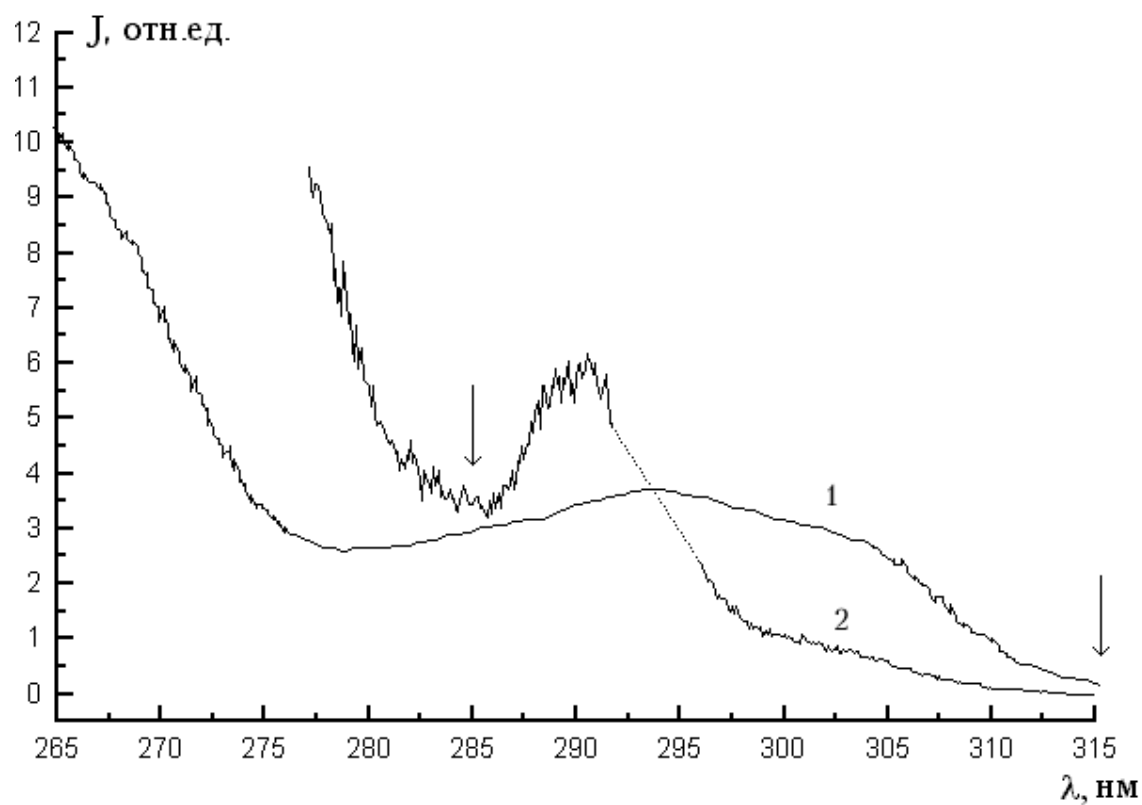


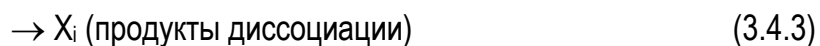
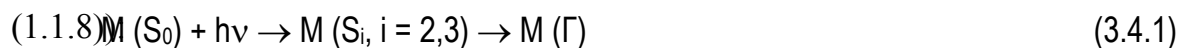
Рис. 3.15.б. Спектр поглощения (кривая 1) и спектр полного тока (кривая 2) 3,4-диметоксипропиофенона

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 ± 0.1 эВ из HeI фотоэлектронных спектров [19]. В случае ДОБ половинное значение первой адиабатической энергии ионизации (~ 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 λ 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 Γ 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, σ_i — сечение ионизации промежуточного состояния, Φ — 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

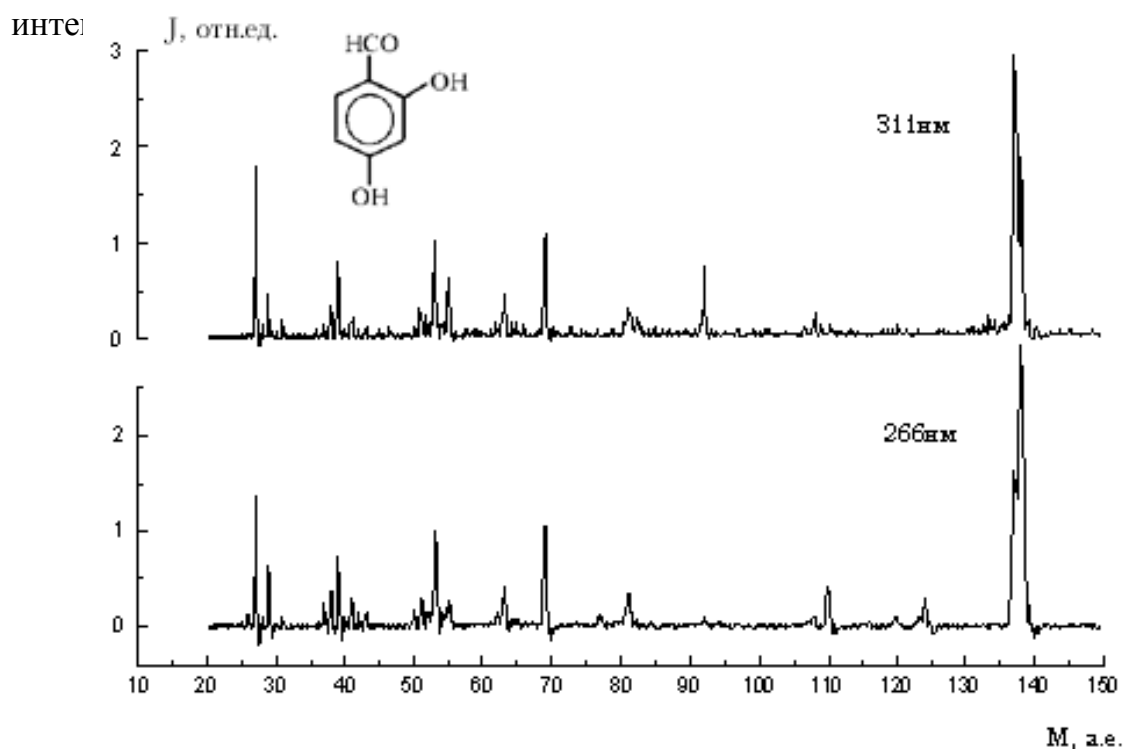


Рис. 3.16.а. Масс-спектры ступенчатой ионизации ДОБ при ионизации через S_2 (вверху) и S_3 (внизу) состояния. $\Phi = 7 \cdot 10^6$ Вт/см².

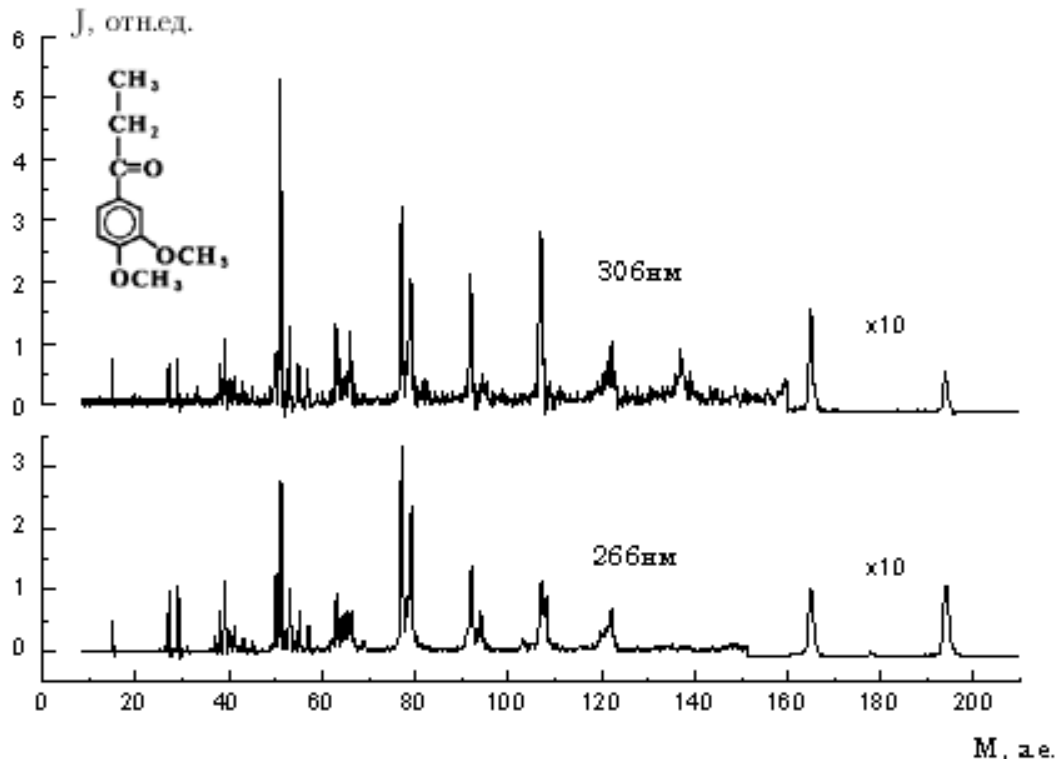


Рис. 3.16.б. Масс-спектры ступенчатой ионизации ДМП при ионизации через S_2 (вверху) и S_3 (внизу) состояния. $\Phi = 8 \cdot 10^6$ Вт/см².

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⁻¹ [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 $k \geq \sigma_1 \Phi$.

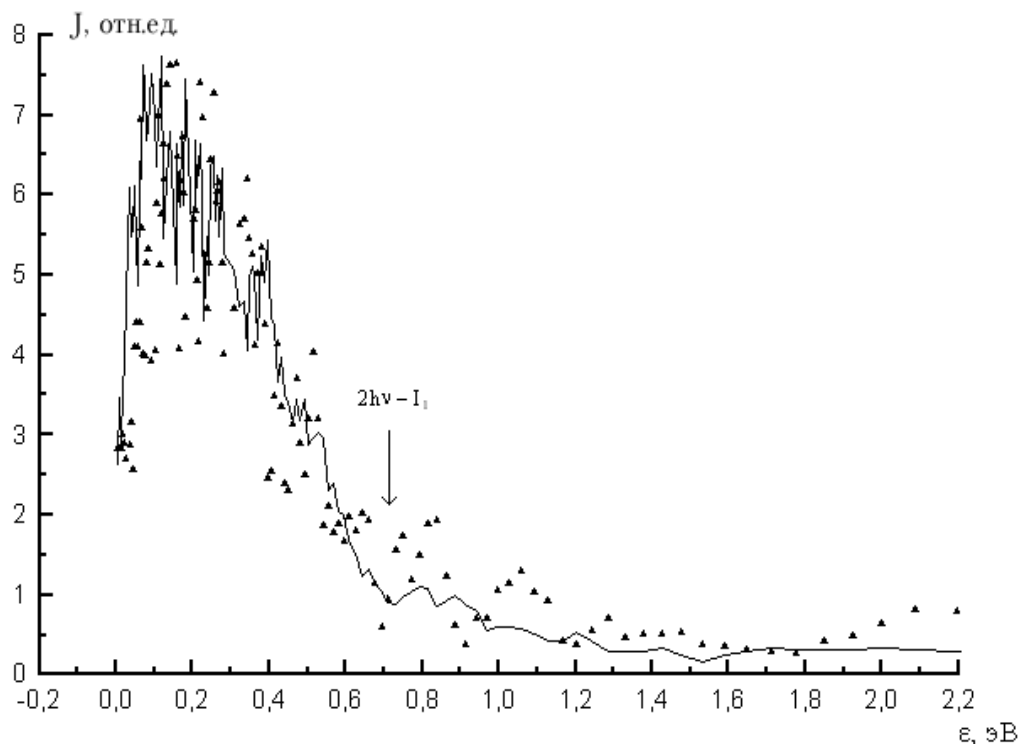


Рис. 3.17.а. ФЭС ДОБ при $\Phi = 2 \cdot 10^6$ Вт/см² (треугольники)
 $\Phi = 1.2 \cdot 10^7$ Вт/см² (сплошная линия). $\lambda = 266$ нм.

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 ϵ , отвечающие образованию невозбужденных M^+ из невозбужденных молекул при поглощении двух фотонов: $\epsilon_m = 2h\nu - I_1(M)$. 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.

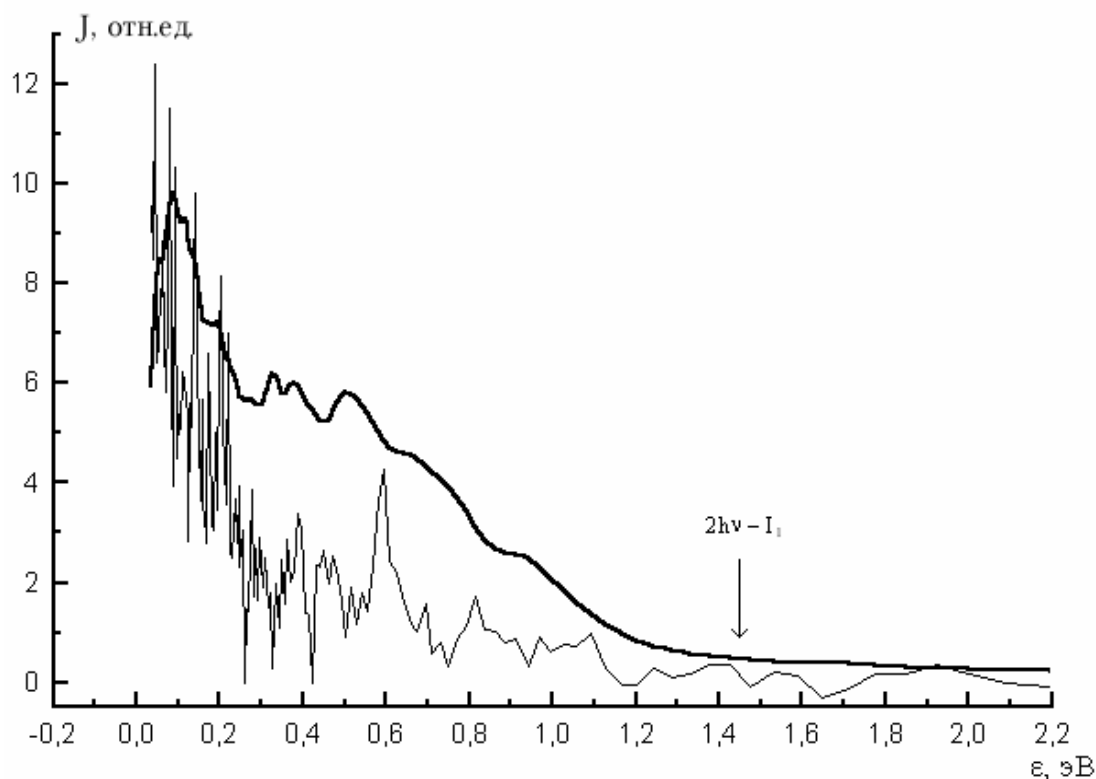


Рис. 3.17.б. ФЭС ДМП при $\Phi = 2 \cdot 10^6$ Вт/см² (внизу) и $2 \cdot 10^7$ Вт/см² (вверху). $\lambda = 266$ нм.

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 λ приводит к линейному по энергии фотона сдвигу ε_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-(OCH₃)₂C₆H₃CO (пик 165⁺, интенсивность которого сравнима с интенсивностью M⁺ во всем диапазоне плотностей мощности лазерного излучения, за исключением его нижней границы — 10⁶ Вт/см²), 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 0⁰ 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 Φ 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⁻¹) 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 $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ 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.

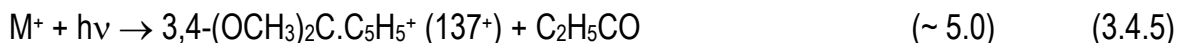
Механизм "диссоциация-ионизация" в ДМП

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

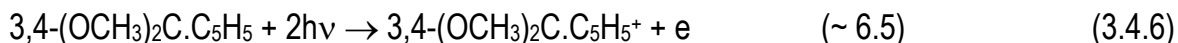
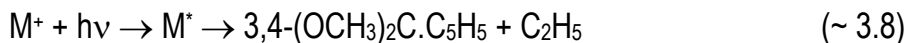
возбуждении. В связи с этим можно подчеркнуть, что разрыв второй α -связи наблюдается в обеих молекулах при ионизации во всем спектральном диапазоне.

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 большими, 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).

Большая относительная интенсивность пика ионов 165^+ при $\lambda = 306$ нм может быть объяснена большим 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.

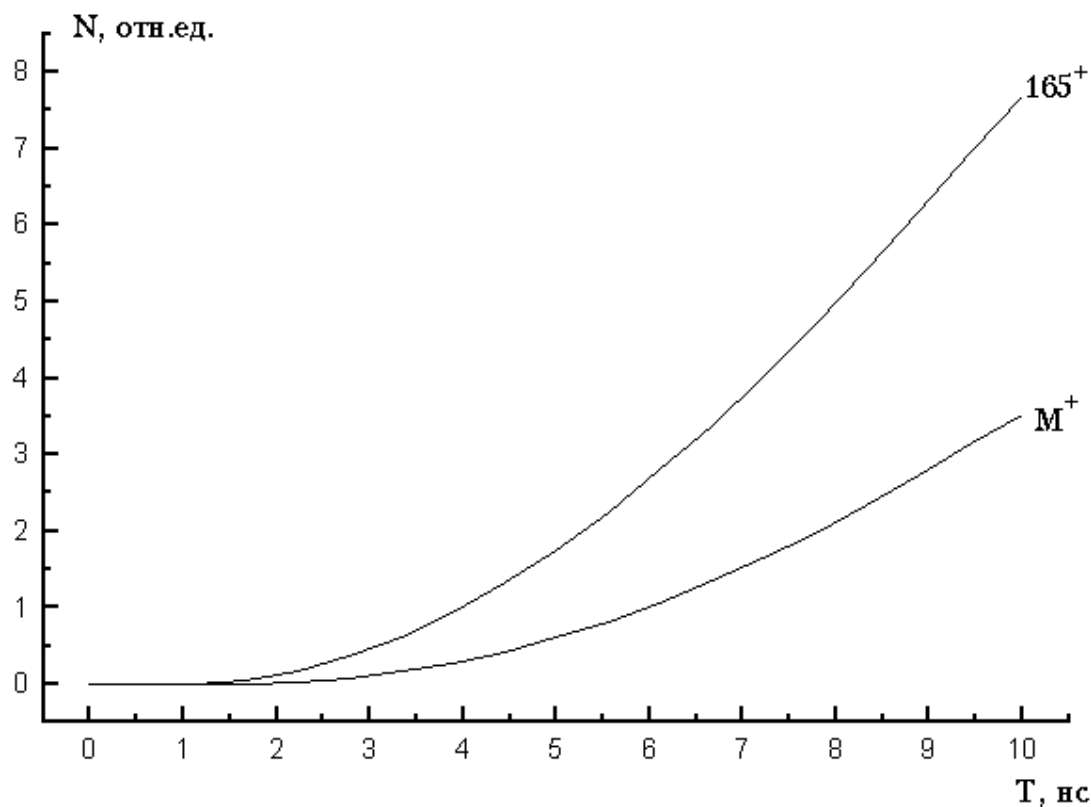
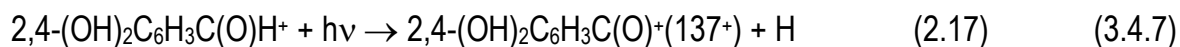


Рис. 3.18. Динамика изменения концентраций M^+ и 165^+ за время лазерного импульса при фрагментации ДМП

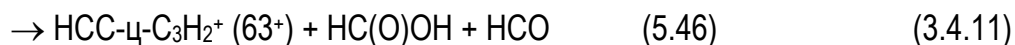
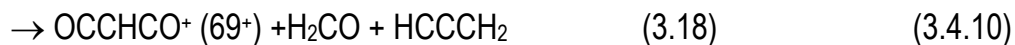
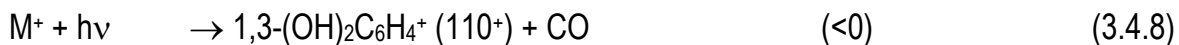
Фрагментация 2,4-дигидроксибензальдегида

Наиболее интенсивным фрагментным ионом в масс-спектрах ДОБ во всем исследованном диапазоне λ и Φ является ион, отвечающий разрыву одной из α -связей карбонильной группы M^+ :



Ион 109^+ , соответствующий разрыву второй α -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 Φ ($\sim 5 \cdot 10^6$ Вт/см²). 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 Φ 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.

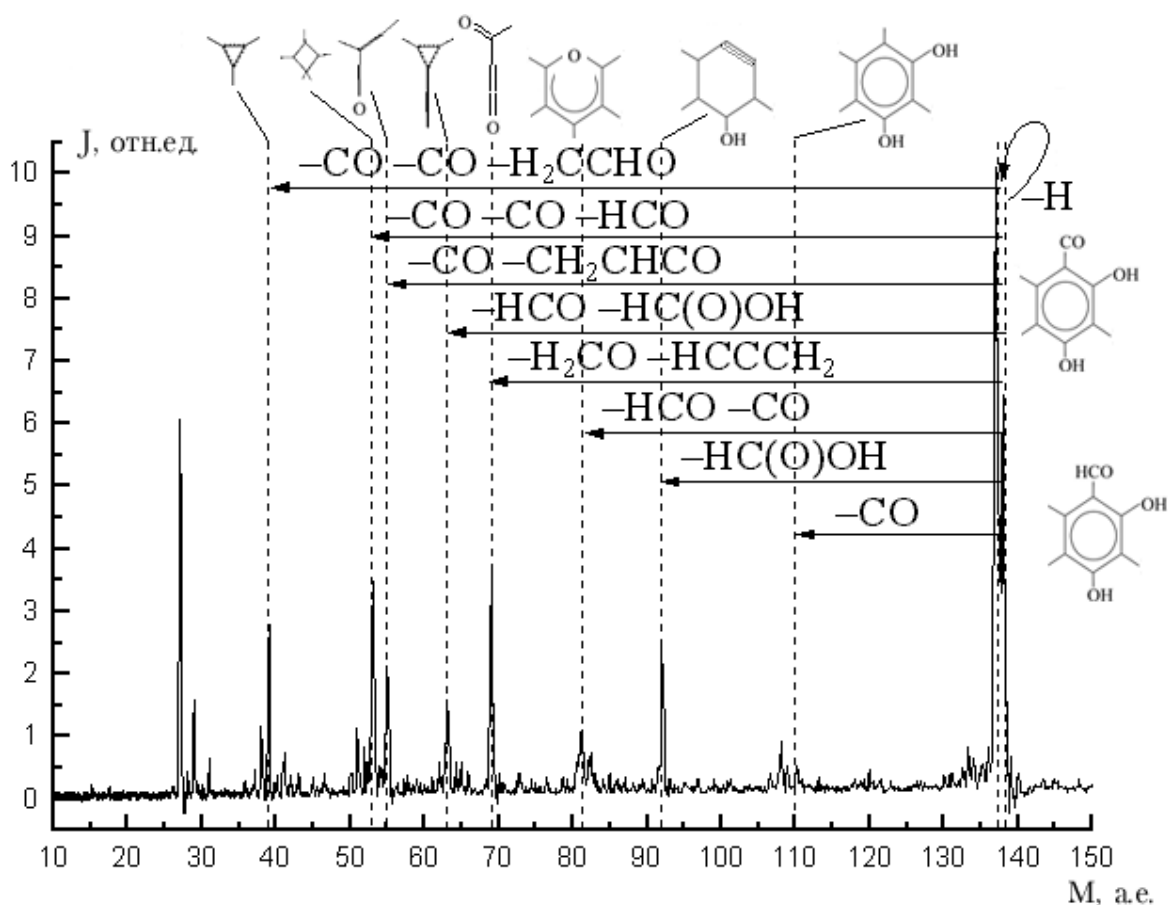
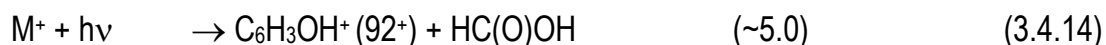
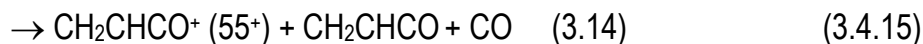


Рис. 3.19. Фрагментация 2,4-дигидроксibenзальдегида.
 $\lambda = 311 \text{ нм}$, $\Phi = 6 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$

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 λ 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.

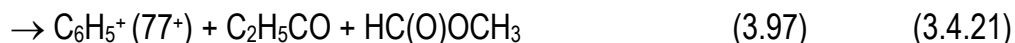
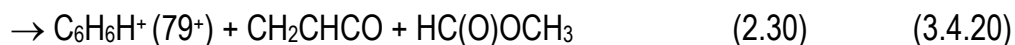
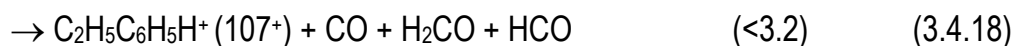
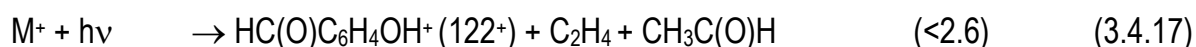
Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона

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 (OCH_3), картины фрагментации этих соединений различаются.

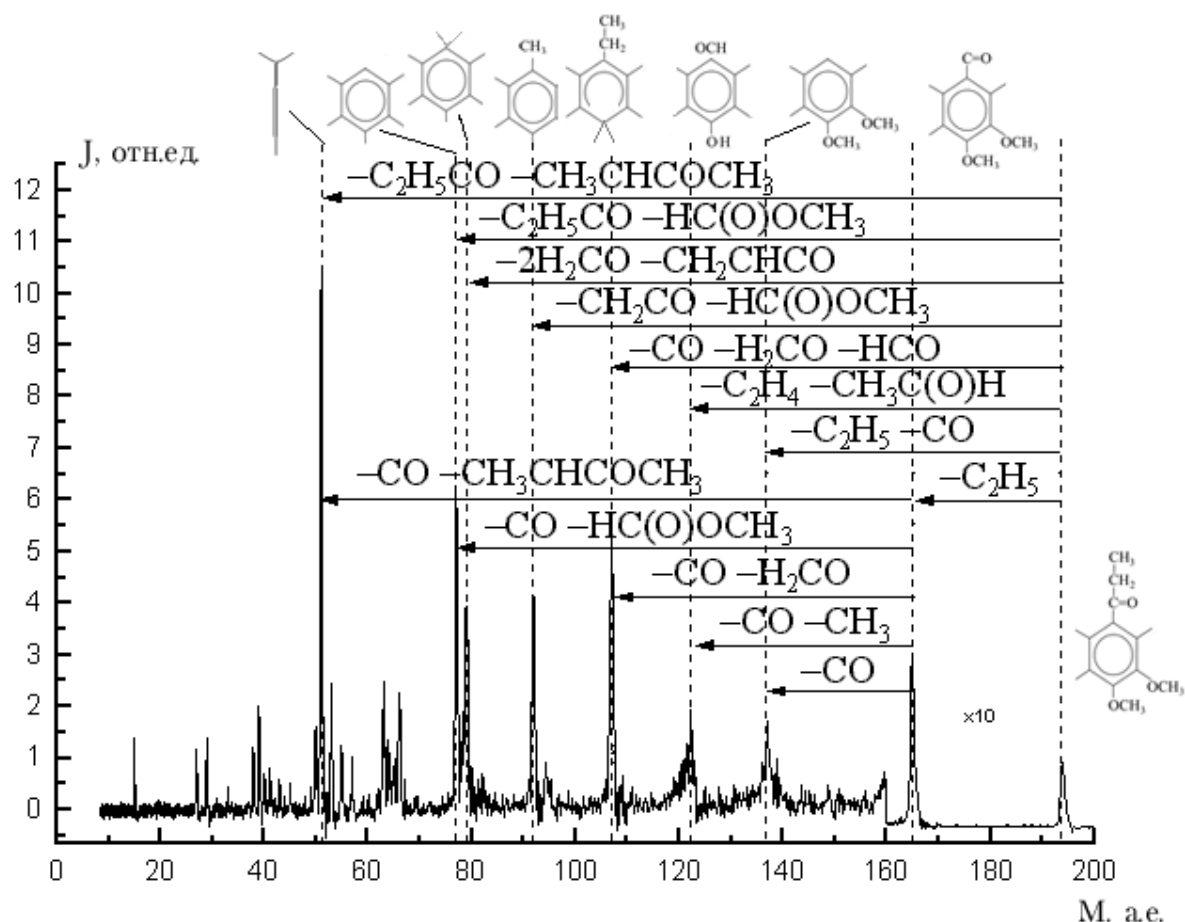


Рис. 3.20. Фрагментация 3,4-диметоксипропиофенона.
 $\lambda = 306 \text{ нм}$, $\Phi = 8 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$

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 α -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 α -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 | ΔH_f° ккал/ моль |
|-----------|--|--|-------------------------------------|
| 110 | 1,2-(ОН) ₂ C ₆ H ₄ ⁺ , 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) ₂ C ₆ H ₄ ⁺ , 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 | ΔH_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 ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -10.4 [98] + 23.06 \cdot 8.3 = 181$ | 181.0 |
| 82 | 1,3-ц- C_5H_5 -диен- 2-ОН ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -9.02 [98] + 23.06 \cdot 8.3 = 182$ | 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 | ΔH_f^0 ккал/ моль |
|-----------|---|--|---------------------------------|
| 138 | 1,2- (OCH ₃) ₂ C ₆ H ₄ ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= -51.6 [28] + 23.06 \cdot 7.61 [28]$ | 123.9 |
| 123 | 1-O-2-OCH ₃ - C ₆ H ₄ ⁺ | | 121.9 [28] |
| 95 | C ₆ H ₆ OH ⁺ | $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + \text{СП}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) =$ $= -23.0 [99] + 198.2 [99] = 175.2$ | 175.2 |
| 80 | ц-C ₆ H ₈ ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 25.0 [99] + 23.06 \cdot 8.25 [99] = 215.2$ | 215.2 |
| 65 | ц-C ₅ H ₅ ⁺ | $\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_6^+) - \text{СП}(M) -$ $= 228 [99] - 198.7 [99] = 29.3$ $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} =$ $= 29.3 + 23.06 \cdot 8.41 [99] = 223$ | 223 |
| 53 | CH ₂ =CHC=CH ₂ ⁺ | | 235.0 [29] |
| 52 | C ₄ H ₄ ⁺ | | 290 [99] |
| 51 | HC≡CC=CH ₂ ⁺ | | 298.7 [29] |
| 41 | CH ₂ =CHCH ₂ ⁺ | | 225 [29] |
| 44 | CO ₂ | | -94.0 [29] |
| 43 | CH ₃ CHCH ₃ | | 18.6 [29] |
| 42 | CH ₂ =CHCH ₃ | | 4.9 [99] |
| 41 | CH ₂ =CCH ₃ | | 59 [29] |
| 30 | H ₂ CO | | -26.0 [29] |
| 28 | CH ₂ =CH ₂ | | 12.54 [99] |
| 28 | CO | | -26.4 [29] |
| 15 | CH ₃ | | 34.8 [29] |

ЭО заряженных и нейтральных фрагментов для 2,4-диоксибензальдегида

| М, а.е | Формула | Термохимические данные, расчеты | ΔH_f^0 ккал/ моль |
|-----------|--|--|---------------------------------|
| 138 | 2,4- (OH) ₂ C ₆ H ₃ C(O)H ⁺ | $\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(C_6H_5C(O)H) - 2C_B(H) + 2O(H)(C_B) = -15.6 [99] - 6.6 + 2 \cdot (-37.9) = -97$; $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = -97 + 23.06 \cdot 8.55 [18]$ | 100 |
| 137 | 2,4- (OH) ₂ C ₆ H ₃ C(O) ⁺ | | < 98 |
| 110 | 1,3-(OH) ₂ C ₆ H ₄ ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = -68.4 [99] + 23.06 \cdot 8.27 [59] = 122.3$ | 122.3 |
| 92 | C ₆ H ₃ OH ⁺ | | < 305 |
| 81 | ц-C ₅ H ₅ O ⁺ | | 160[29] |
| 69 | ОССНСО ⁺ | | 118 [29] |
| 63 | НСС-ц-C ₃ H ₂ ⁺ | | 305 [29] |
| 55 | CH ₂ =CHCO ⁺ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{\text{ад}} = 18.7 [29] + 23.06 \cdot 7.0 [99] = 180$ | 180 |
| 53 | ц-C ₄ H ₅ ⁺ | | 231 [29] |
| 39 | ц-C ₃ H ₃ ⁺ | | 256 [29] |
| 55 | CH ₂ =CHCO | | 18.7 [29] |
| 46 | HC(O)OH | | -90.5 [29] |
| 43 | H ₂ CC(O)H | | 2.5 [45] |
| 39 | HC≡CCH ₂ | | 81.4 [29] |
| 30 | H ₂ 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 | ΔH_f^0 ккал/ моль |
|-----------|---|--|---------------------------------|
| 194 | $3,4-(CH_3O)_2$ $C_6H_3C(O)C_2H_5^+$ | $\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(1,2-(OCH_3)_2C_6H_4) - C_B(H)$ $+ CO(C_B)(C) + C(H_2)(CO)(C) + C(H_3)(C)$ $= -51.6 [28] - 3.3 - 30.9 - 5.2 - 10.08 =$ $= -101; \Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{ад} =$ $= -101 + 23.06 \cdot 7.85 [18] = 80$ | 80 |
| 165 | $3,4-(CH_3O)_2$ $C_6H_3C(O)^+$ | | < 111 |
| 137 | $3,4-(CH_3O)_2C_6H_3^+$ | | < 209 |
| 122 | $HC(O)C_6H_4OH^+$ | $\Delta H_f^0(M) = \Delta H_f^0(C_6H_5C(O)H) - C_B(H) +$ $CO(H)(C_B) = -15.6 [99] - 3.3 - 29.1 = -48$ $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{ад} =$ $= -48 + 23.06 \cdot 9.32 [99, \text{ЭУ}] = 167$ | < 167 |
| 107 | $C_2H_5C_6H_5H^+$ | | < 186 |
| 92 | $CH_3C_6H_5^+$ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{ад} =$ $= 11.95 [99] + 23.06 \cdot 8.83 [99] = 215$ | 215 |
| 79 | $C_6H_6H^+$ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(C_6H_6) + \text{СП}(C_6H_6) =$ $= 19.82 [99] + 179.3 [99]$ | 199 |
| 77 | $C_6H_5^+$ | $\Delta H_f^0(M^+) = \Delta H_f^0(M) + \text{ПИ}_{ад} =$ $= 81 [99] + 23.06 \cdot 8.1 [99]$ | 268 |
| 51 | $C_4H_3^+$ | | 262.5 [39] |
| 86 | $CH_3C(O)C(O)CH_3$ | | -78.1 [99] |
| 60 | $HC(O)OCH_3$ | | -85 [45] |
| 57 | C_2H_5CO | | -11.5 [29] |
| 55 | CH_2CHCO | | 18.7 [29] |

Таблица П.1.4
(продолжение)

| М, а.е | Формула | Термохимические данные, расчеты | ΔH_f^0 ккал/ моль |
|-----------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 44 | $\text{CH}_3\text{C(O)H}$ | | -40.8 [99] |
| 42 | CH_2CO | | -20.9 [29] |
| 30 | H_2CO | | -26.0 [29] |
| 29 | HCO | | 11.5 [29] |
| 29 | C_2H_5 | | 28.4 [99] |
| 28 | 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 | ΔH_f^0 ккал/ моль |
|-----------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 44 | $\text{CH}_3\text{C(O)H}$ | | -40.8 [99] |
| 42 | CH_2CO | | -20.9 [29] |
| 30 | H_2CO | | -26.0 [29] |
| 29 | HCO | | 11.5 [29] |
| 29 | C_2H_5 | | 28.4 [99] |
| 28 | 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

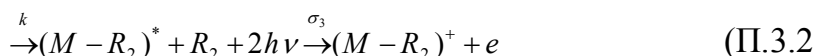
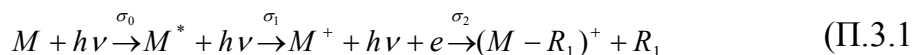
| М, формула | $\Delta H_f^0(\text{M})^P$ | $\Delta H_f^0(\text{M})^O$ | $\Delta H_f^0(\text{M}^+)^P$ | $\Delta H_f^0(\text{M}^+)^O$ |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| ц- C_4H_6 | 45 | 37.5 | 256 | 255 |
| $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ | 3 | -8.3 | 208 | 197 |
| C_6H_5 | 80 | 81.5 | 284 | 270 |
| C_6H_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/см²с) и длительностью $T_{\text{имп}}$, процессы П.3.1, П.3.2 будут описываться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\sigma_0 I (N_0 - N_1) \quad (\text{П.3.4})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_0 I (N_0 - N_1) - (\sigma_1 I + k) N_1 \quad (\text{П.3.5})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k N_1 - \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.6})$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_1 I N_1 - \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.7})$$

$$\frac{dN_4}{dt} = \sigma_2 I N_3 \quad (\text{П.3.8})$$

$$\frac{dN_5}{dt} = \sigma_3 I^2 N_2 \quad (\text{П.3.9})$$

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 σ_0 – σ_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.

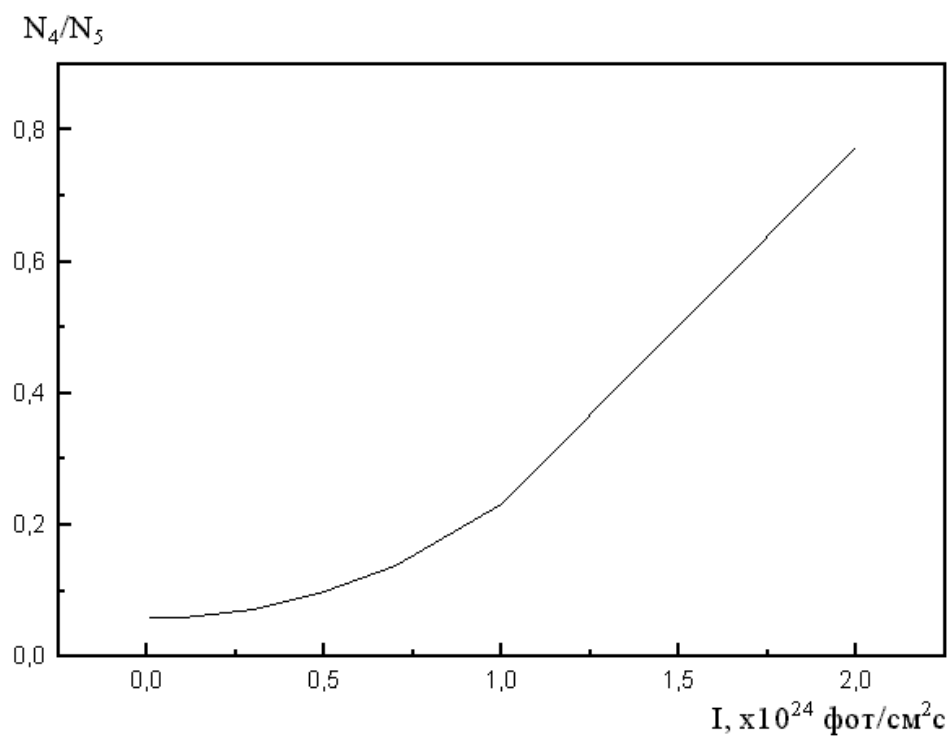


Рис. П.3.1. Фрагментация по двум каналам — зависимость от интенсивности лазерного излучения

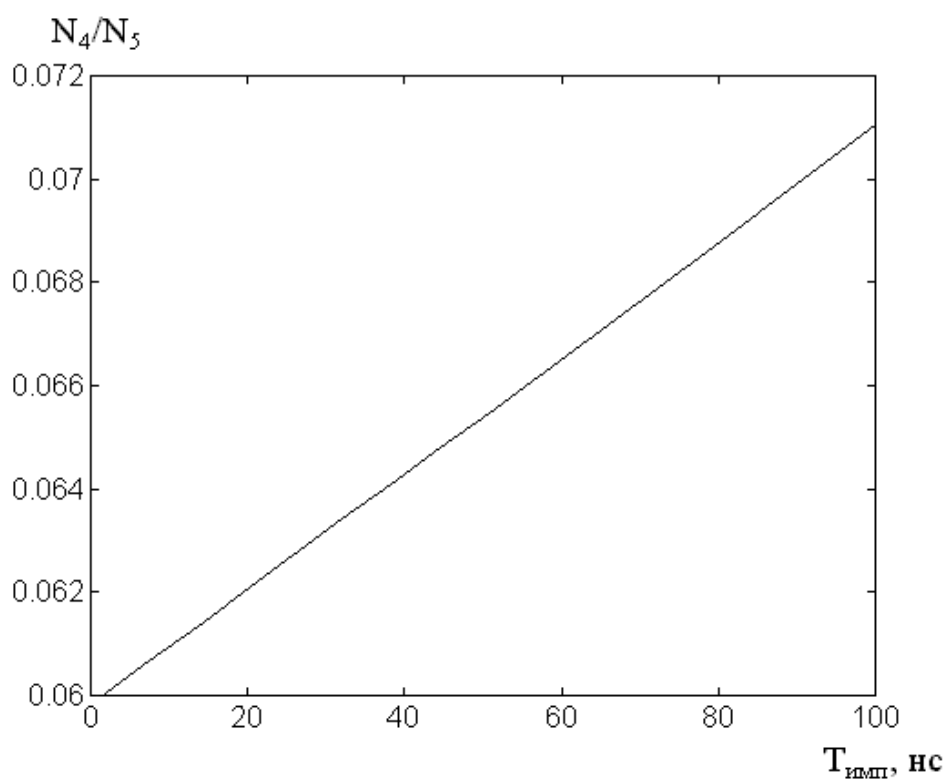
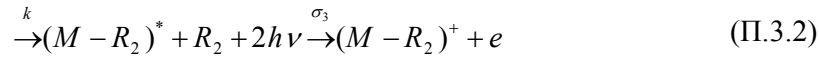
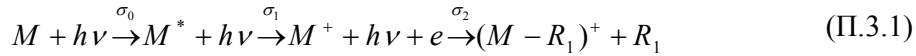


Рис. П.3.2. Фрагментация по двум каналам — зависимость от длительности лазерного импульса

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/см²с) 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 σ_0 – σ_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:

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

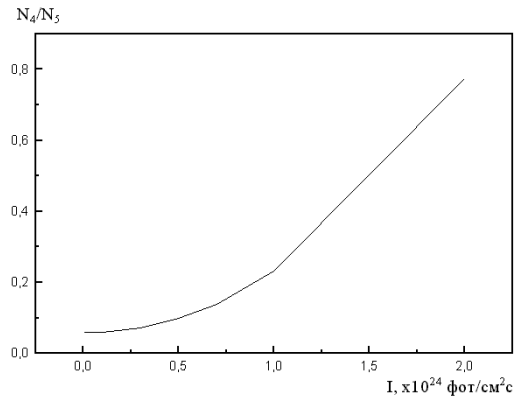


Рис. П.3.1. Фрагментация по двум каналам — зависимость от интенсивности лазерного излучения

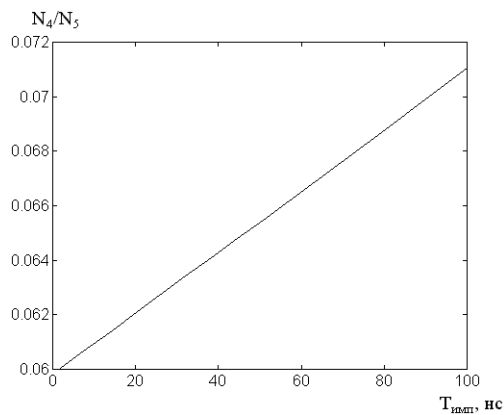


Рис. П.3.2. Фрагментация по двум каналам — зависимость от длительности лазерного импульса

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 пп*-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 S₂ 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 2B₁ 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·H₂O(D₂O) in the S₀ and S₁ 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 S₁ 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·N₂ 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 T₁-S₀ 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 π -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 S₁←S₀ 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⁻-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·(H₂O) 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 dixydroxybenzenes // 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., Decorpo 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, HO₂, O, and O₂ 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/>