

02;07;12

## Стереодинамика фотохимических реакций

© О.С. Васютинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

Представлен обзор последних результатов, полученных при исследовании векторных корреляций при фотодиссоциации двух- и трехатомных молекул. Приведены выражения для поляризационных моментов атомов, образующихся при фотодиссоциации произвольной молекулы поляризованным излучением, зависящие от пространственных и спиновых переменных. Обсуждается набор параметров анизотропии, которые могут быть определены в эксперименте и затем использованы для полного квантово-механического описания первичного акта фотодиссоциации. Рассмотрены две методики определения параметров ориентации, выстраивания и высших поляризационных моментов атомных фотофрагментов, основанные на а) методе ионных изображений, заключающемся в лазерной фотоионизации и последующей масс-спектрометрической регистрации фотофрагментов; б) методе субдоплеровской лазерной поляризационной спектроскопии фотофрагментов. В качестве примера представлены результаты экспериментального исследования фотодиссоциации молекул  $\text{Cl}_2$ , приводящей к образованию выстроенных по электронному угловому моменту атомов  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ .

### Введение

Процессы фотодиссоциации малых молекул привлекают пристальное внимание исследователей уже в течение многих десятилетий [1,2], поскольку они играют большую роль в физике и химии атмосферы Земли и планет, а также в газовых лазерах и промышленных установках. Природа элементарного фотохимического акта сложна для изучения, так как в типичных условиях имеется несколько взаимозависимых каналов реакции, а протекающие процессы характеризуются пикосекундным масштабом времени. В последнее время в этой области наблюдается значительный прогресс, связанный как с развитием новых теоретических моделей и, как следствие, более ясным пониманием протекающих физических процессов, так и с внедрением новых экспериментальных методов.

В настоящее время имеется возможность теоретически описать и экспериментально исследовать фотохимические реакции, протекающие в малых атмосферных молекулах, с учетом всех возможных пространственных и спиновых степеней свободы образующихся фотофрагментов, вплотную подойти к возможности проведения и интерпретации полного квантово-механического эксперимента.

Большую роль в развитии современных представлений о природе элементарного фотохимического акта играет понятие векторных корреляций (ВК) при фотодиссоциации молекул. Впервые на корреляцию между вектором направления движения  $\mathbf{k}$  фотофрагментов, образующихся при фотодиссоциации двухатомной молекулы и вектором поляризации диссоциирующего излучения  $\mathbf{e}$ , было обращено внимание более 30 лет назад в [3]. Корреляции между направлением вектора электронного углового момента  $\mathbf{j}$  фотофрагмента и вектором поляризации  $\mathbf{e}$  диссоциирующего излучения были обнаружены в [4–6]. Исследовались также и другие виды ВК при

фотодиссоциации молекул (см., например, [7,8]). Современный этап исследований в этой области основывается на квантово-механической теории явления фотодиссоциации, учитывающей все возможные типы векторных корреляций [9]. В качестве экспериментальных методов исследования используются преимущественно метод ионных изображений (ИОИ) [10] и субдоплеровская лазерная поляризационная спектроскопия (СЛПС), причем большое внимание привлекают исследования ориентации и выстраивания электронных угловых моментов атомных фотофрагментов, позволяющие получить наиболее детальную информацию о происходящих процессах [11–20].

Целью настоящей работы является обзор и анализ последних результатов, полученных при исследовании ВК при фотодиссоциации малых молекул.

### Теоретическое рассмотрение корреляций между пространственной анизотропией разлета фотофрагментов и распределением их угловых моментов

Общее выражение для сечения фотодиссоциации произвольной молекулы поляризованным излучением, включающее в себя зависимость от вектора  $\mathbf{k}$ , а также от всех остальных пространственных и спиновых переменных образующихся фотофрагментов в приближении "мгновенной" фотодиссоциации [21], было получено в работе [9]. Это выражение включает в себя кинематическую часть, характеризуемую векторами  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{k}$ , а также динамическую часть, характеризуемую динамическими функциями  $f_k(q, q')$ , где  $K$  — ранг поляризационного момента (неприводимого статистического тензора [22]) фотофрагмента;  $q, q'$  — индексы, обозначающие циклические проекции электрического дипольного момента молекулы на ее ось. В [9] показано, что кинематическая

часть для каждого поляризационного момента может быть представлена в универсальном виде, справедливом для быстрых процессов фотораспада малых молекул. В то же время значения динамических функций различны для различных молекул и различных условий эксперимента и могут быть определены теоретически в общем виде при решении соответствующей многоканальной задачи рассеяния (см., например, [21]). Возникающие при этом вычислительные трудности обычно весьма велики даже для простых молекул, поскольку необходимо принимать во внимание разнообразие физические процессы, происходящие на различных участках потенциальных поверхностей, таких как одновременное когерентное оптическое заселение двух или более возбужденных состояний молекулы из ее основного состояния, неадиабатические переходы между различными потенциальными поверхностями, вращение оси молекулы, взаимодействие между образовавшимися фотофрагментами на больших расстояниях между ними и другие.

Если излучение фотодиссоциации линейно поляризовано в направлении оси  $Z$ , а углы  $\Theta$ ,  $\phi$  характеризуют направление вылета фотофрагментов, угловое распределение для количества фотофрагментов (статистический тензор нулевого ранга [22]) может быть представлено в следующем виде [3]:

$$\rho_{00} = \frac{1}{4\pi\sqrt{2j+1}} [1 + \beta_0 P_2(\cos \Theta)], \quad (1)$$

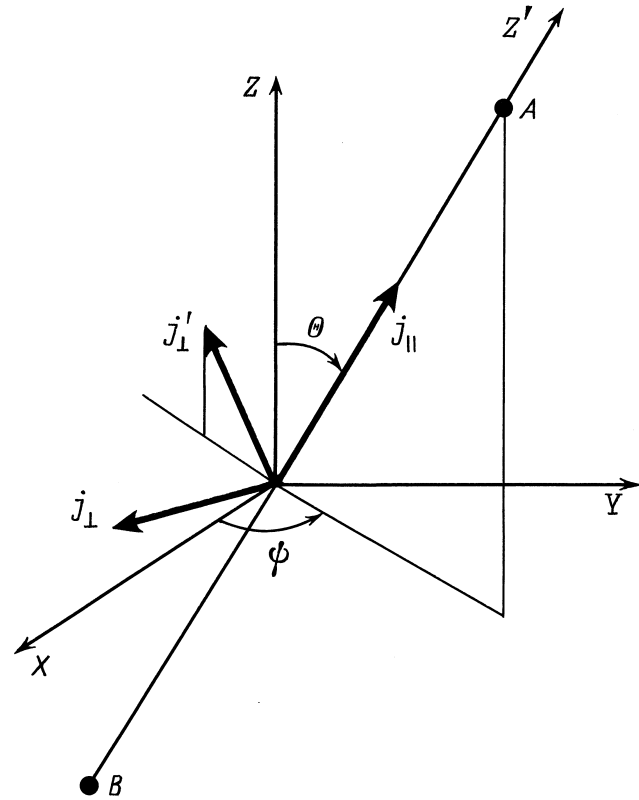
где  $j$  — полный угловой момент фотофрагмента;  $\beta_0$  — параметр анизотропии, принимающий значения в интервале  $\beta_0 = -1 \dots 2$  в зависимости от соотношения вероятностей поперечных и продольных оптических переходов в молекуле.

Угловое распределение для дипольного момента фотофрагментов (статистический тензор первого ранга  $\rho_{10}$  или ориентация [22]) может быть представлено в виде [9,15,23]

$$\rho_{10} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi\sqrt{2j+1}} \left[ \alpha_1 \cos^2 \Theta + \frac{\gamma_1}{2} \sin^2 \Theta \right], \quad (2a)$$

$$\rho_{11} = -\rho_{1-1}^* = -\frac{3\sqrt{3}}{4\pi\sqrt{2(2j+1)}} \times \exp(i\phi) \sin \Theta \cos \Theta \left[ \alpha_1 - \frac{\gamma_1}{2} - i\frac{\gamma_1'}{2} \right]. \quad (2b)$$

Здесь  $\rho_{10}$  — диагональный;  $\rho_{11}$ ,  $\rho_{1-1}$  — недиагональные элементы статистического тензора. При выводе выражений (2) предполагалось, что излучение фотодиссоциации поляризовано по правому кругу и распространяется вдоль оси  $Z$ . Три параметра ориентации  $\alpha_1$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_1'$  в (2b) представляют собой нормированные линейные комбинации динамических функций ранга  $K = 1$  с различными значениями индексов  $q$ ,  $q'$  [15]. Каждое из слагаемых в правой части выражений (2) соответствует определенному механизму образования ориентации



**Рис. 1.** Векторная модель ориентации угловых моментов фотофрагментов [9]. Компоненты полного углового момента фотофрагмента  $j_{||}$ ,  $j_{\perp}$  и  $j'_{\perp}$  взаимно перпендикулярны друг другу.

угловых моментов фотофрагментов в реакции фотодиссоциации. Так, параметр  $\alpha_1$  характеризует фотодиссоциацию, осуществляемую посредством перпендикулярных ( $\Sigma \rightarrow \Pi$ ) оптических переходов в молекуле, а параметр  $\gamma_1$  — фотодиссоциацию, осуществляемую посредством когерентного возбуждения одним фотоном двух состояний разной симметрии ( $\Sigma \rightarrow \Sigma, \Pi$ ). Отметим, что параллельные ( $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ) оптические переходы в молекуле не могут приводить к ориентации угловых моментов фотофрагментов [24]. Слагаемое, пропорциональное третьему параметру ориентации  $\gamma_1'$ , вносит вклад только в недиагональный элемент статистического тензора (2b) и также описывает диссоциацию, происходящую посредством когерентного возбуждения  $\Sigma$ - и  $\Pi$ -состояний в молекуле.

Вклады всех трех описанных механизмов в ориентацию углового момента фотофрагмента имеют простой физический смысл и могут быть наглядно интерпретированы с помощью векторной модели в системе координат молекулы, приведенной на рис. 1. Видно, что угловой момент фотофрагмента, образующегося посредством перпендикулярного перехода в молекуле, направлен вдоль оси разлета, в то время как угловые моменты, образующиеся в результате двух возможных механизмов когерентного возбуждения, направлены перпендикулярно

оси разлета и друг другу. Все три параметра ориентации могут быть определены непосредственно из эксперимента при исследовании угловых зависимостей ориентации электронных моментов фотофрагментов.

Угловое распределение для квадрупольного момента фотофрагментов (статистический тензор второго ранга  $\rho_{20}$  или выстраивание [22]) было получено в [9,16]. Например, для случая, когда излучение фотодиссоциации линейно поляризовано вдоль оси Z, выражение для диагонального компонента этого статистического тензора может быть представлено в виде

$$\rho_{20}(\Theta, \phi) = \frac{\sqrt{5}V(j)}{4\pi\sqrt{2j+1}} \left\{ P_2(\cos \Theta)[s_2 - 2\alpha_2 P_2(\cos \Theta)] - 3\gamma_2 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta - \frac{3}{4}\eta_2 \sin^4 \Theta \right\}, \quad (3)$$

где

$$V(j) = 5 \left[ \frac{j(j+1)}{(2j+3)(2j-1)} \right]^{1/2}.$$

Здесь величины  $s_2$ ,  $\alpha_2$ ,  $\gamma_2$  и  $\eta_2$  — четыре параметра выстраивания, которые представляют собой нормированные линейные комбинации динамических функций ранга  $K = 2$  с различными значениями индексов  $q$ ,  $q'$  [15]. Еще один (пятый) параметр выстраивания  $\gamma_2'$  входит только в выражение для недиагональных компонент статистического тензора. Каждое из четырех слагаемых в правой части (3) описывает определенный механизм образования выстраивания в реакции фотодиссоциации. Так, слагаемые с параметрами выстраивания  $s_2$  и  $\alpha_2$ , описывают вклад некогерентного оптического возбуждения молекулы посредством перпендикулярных и продольных переходов, а слагаемые с параметрами выстраивания  $\gamma_2$  и  $\eta_2$  — вклад когерентного возбуждения одновременно двух состояний разной симметрии  $\Sigma \rightarrow \Sigma, \Pi$  и одной симметрии  $\Sigma \rightarrow \Pi, \Pi$  соответственно. Все пять возможных параметров выстраивания могут быть определены из эксперимента при исследовании угловых зависимостей выстраивания электронных моментов фотофрагментов.

Теория также предсказывает существование в реакциях фотодиссоциации поляризационных моментов фотофрагментов высших порядков с рангами  $K > 2$ . Эти величины в принципе также могут быть определены в эксперименте, однако их вклад в полный сигнал всегда значительно меньше, чем вклад моментов низшего ранга. Как следствие, угловые зависимости поляризационных моментов высшего ранга до настоящего времени экспериментально не наблюдались. Совокупность параметров анизотропии с рангами от  $K = 0$  до  $K = 2j$  представляет собой полный набор физических наблюдаемых, характеризующих элементарный акт фотодиссоциации.

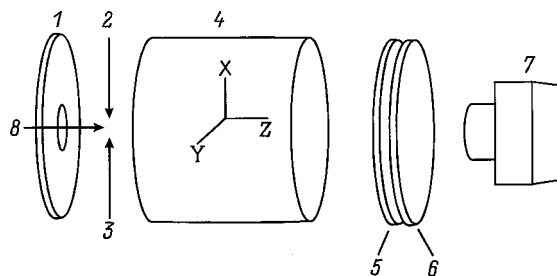
## Методика экспериментов и полученные результаты

С целью экспериментального исследования пространственных распределений ориентации, выстраивания и поляризационных моментов высшего ранга в реакциях фотодиссоциации в последнее время были предложены две модели, основанные на методе ИОИ [10,16] и методе СЛПС [11,14,15].

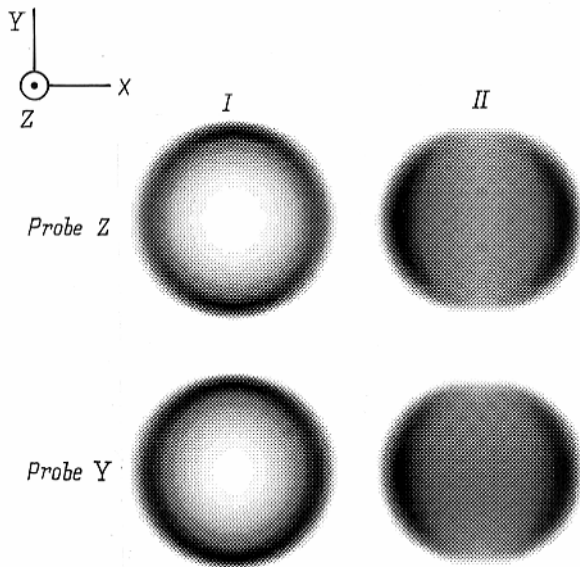
В типичной экспериментальной установке, использующей метод ИОИ для фотодиссоциации исследуемых молекул и регистрации образующихся фотофрагментов, применяются два перестраиваемых лазера, лучи которых направлены навстречу друг другу, как это показано на рис. 2 [16]. Детектирование фотофрагментов осуществляется посредством их многофотонной резонансной ионизации излучением пробного лазера с последующей масс-спектрометрической регистрацией образующихся ионов при помощи времяпролетного масс-спектрометра. После прохождения пространства дрейфа ионное облако визуализируется с помощью фотоприемника, состоящего из микроканального детектора (МКД), фосфорного экрана (ФЭ) и видеокамеры (ВК). Изменение поляризации излучения пробного лазера и лазера фотодиссоциации дает возможность определять угловые зависимости как для количества фотофрагментов, так и для их поляризационных моментов.

Один из экспериментальных сигналов, полученный по описанной методике в [17], представлен на рис. 3. В этой работе исследовалась фотодиссоциация молекулы хлора на атомы в основном  ${}^2P_{3/2}^0$ -состоянии под действием линейно поляризованного излучения с длиной волны 355 нм. Детектирование этих атомов осуществлялось линейно поляризованным излучением пробного лазера с длиной волны 234 нм посредством 2 + 1 резонансной ионизации через  ${}^2D_{3/2}^0$ -возбужденное состояние. Ось Z на рис. 3 направлена на масс-спектрометр, а четыре ионных изображения соответствуют четырем взаимным комбинациям направлений векторов поляризации излучения фотодиссоциации и пробного излучения.

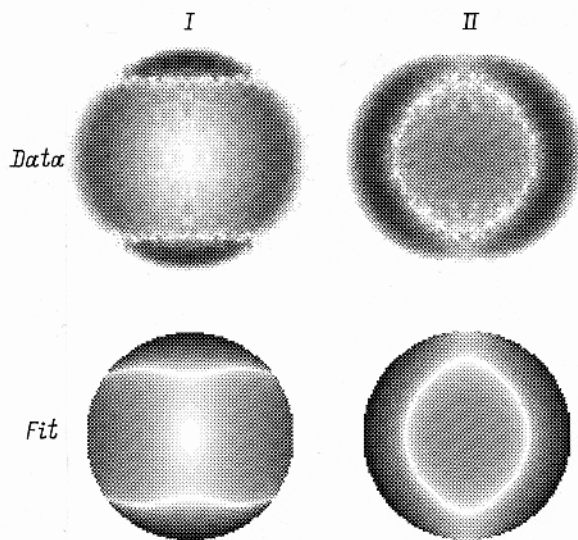
Как видно из рис. 3, разлет атомов хлора наблюдался преимущественно аксиально-симметрично относи-



**Рис. 2.** Типичная схема эксперимента по методу ИОИ: 1 — диафрагма, 2 — луч лазера фотодиссоциации, 3 — луч детектирующего лазера, 4 — пространство дрейфа ионов, 5 — МКД, 6 — ФЭ, 7 — ВК, 8 — пучок исследуемых молекул.



**Рис. 3.** Ионные изображения, полученные по ИОИ методике [17]: *I, II* — направление вектора поляризации излучения фотодиссоциации вдоль оси *Z* и вдоль оси *Y* соответственно; верхний и нижний ряды соответствуют указанным на рисунке направлениям вектора поляризации пробного излучения.



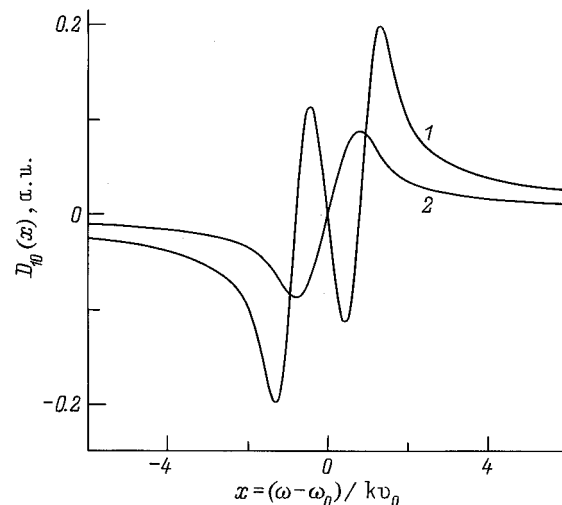
**Рис. 4.** Угловые зависимости выстраивания атомов хлора [17]: верхний ряд — эксперимент, нижний ряд — теория; *I, II* — то же, что и на рис. 3.

тельно вектора поляризации излучения фотодиссоциации и перпендикулярно к нему. Соответствующее угловое распределение может быть описано выражением (1) с параметром анизотропии  $\beta_0$ , близким к  $\beta_0 \approx -1$ , что характеризует перпендикулярный  $X^1\Sigma_{og} \rightarrow C^1\Pi_{1u}$  оптический переход в молекуле хлора.

Вместе с тем на рис. 3 видно различие между изображениями, соответствующими различным направлениям

поляризации излучения пробного лазера. Это различие обусловлено выстраиванием электронных угловых моментов атомов хлора. В работах [16,17] было предложено выделять вклад выстраивания в полный экспериментальный сигнал путем вычитания друг из друга изображений, приведенных в первом и во втором ряду на рис. 3. Соответствующие разностные изображения приведены на рис. 4, где в первом ряду представлены экспериментальные сигналы, а во втором — результаты теории. Анализ этих изображений позволил обнаружить существование двух различных механизмов фотодиссоциации молекул  $Cl_2$  и определить параметры анизотропии  $\alpha_2$  и  $\eta_2$ .

В методе СЛПС детектирование фотофрагментов осуществляется узкополосным перестраиваемым лазером, частота которого сканируется вдоль линии поглощения исследуемых фотофрагментов, а регистрируется полный сигнал дихроизма [11] или двулучепреломления [14,15] пробного излучения. Получаемая при этом информация об угловых зависимостях поляризационных моментов фотофрагментов в целом аналогична информации, получаемой методом ИОИ, однако для простых случаев метод СЛПС проще в реализации и может обеспечить лучшее соотношение сигнал/шум. В качестве примера возможной интерпретации получаемых сигналов на рис. 5 приводятся теоретические спектральные зависимости сигнала двулучепреломления пробного линейно поляризованного излучения, прошедшего через пар ориентированных по спину фотофрагментов для двух различных механизмов фотодиссоциации [15]. Как видно из этого рисунка, спектральная зависимость сигнала



**Рис. 5.** Спектральные зависимости сигнала двулучепреломления пробного излучения после прохождения паров ориентированных фотофрагментов [15]: *1* — некогерентное возбуждение  $\Sigma \rightarrow \Pi$  перехода в диссоциирующей молекуле, *2* — когерентное возбуждение двух состояний симметрии  $\Sigma$  и  $\Pi$ ;  $x$  — относительная расстройка частоты пробного излучения  $\omega$  относительно центра линии поглощения фотофрагментов  $\omega_0$ ,  $k$  — волновой вектор,  $v_0$  — модуль скорости разлета фотофрагментов.

ла двулучепреломления, обусловленного некогерентным поперечным возбуждением диссоциирующей молекулы, существенно отличается от спектральной зависимости сигнала, обусловленного когерентным возбуждением той же молекулы, что позволяет разделить эти механизмы в эксперименте.

Таким образом, в результате проведенных исследований в настоящее время предложены и апробированы новые методики исследования практически важных фотохимических реакций и получены новые данные о первичном акте фотодиссоциации малых молекул.

Работа выполнена при поддержке фонда CRDF, грант № RP1-223 и Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-02-18313.

## Список литературы

- [1] *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
- [2] *Правилов А.М.* Фотопроцессы в молекулярных газах. М., 1992. 350 с.
- [3] *Zare R.N., Herschbach D.R.* // Proc. IEEE. 1963. Vol. 51. P. 173–182.
- [4] *Van Brunt R.J., Zare R.N.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 4304–4308.
- [5] *Rothe E.W., Krause U., Duren R.* // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 72. P. 100–103.
- [6] *Васютинский О.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 457–459.
- [7] *Simons J.P.* // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 5378–5387.
- [8] *Houston P.L.* // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 5388–5397.
- [9] *Siebbeles L.D.A., Vasyutinskii O.S., Glass-Maujean M.* et al. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 3610–3623.
- [10] *Heck A.J.R., Chandler D.W.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1995. Vol. 46. P. 335–345.
- [11] *Wang Y., Look H.-P., Cao J., Qian C.X.W.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 808–814.
- [12] *Mo Y., Katayanagi H., Heaven M.C., Suzuki T.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 830–833.
- [13] *Suzuki T., Katayanagi H., Mo Y., Tonokura K.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 256. P. 90–95.
- [14] *Куприянов Д.В., Соколов И.М., Субботин С.В.* // Опт. и спектр. 1996. Вып. 80. С. 728–742.
- [15] *Picheyev B.V., Smolin A.G., Vasyutinskii O.S.* // J. Phys. Chem. 1997. Vol. A101. P. 7614–7626.
- [16] *Ahmed M., Peterk D.S., Vasyutinskii O.S., Suits A.G.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. P. 4115–4120.
- [17] *Bracker A.S., Wouters E.R., Suits A.G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 1626–1629.
- [18] *Eppink A.T.J.B., Parker D.H., Janssen M.H.M.* et al. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 1305–1308.
- [19] *Rakitzis T.P., Kandel S.A., Zare R.N.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 8291–8294.
- [20] *Rakitzis T.P., Kandel S.A., Alexander A.J.* et al. // Science. 1998. Vol. 281. P. 1346–1348.
- [21] *Balint-Kurti G.G., Shapiro M.* // Photodissociation and Photoionization / Ed. K.R. Lawley. John Wiley & Sons, 1985. P. 403.
- [22] *Александров Е.Б., Хвостенко Г.И., Чайка М.П.* Интерференция атомных состояний. М.: Наука, 1991. 255 с.
- [23] *Васютинский О.С.* // Опт. и спектр. 1983. Т. 54. Вып. 4. С. 885–887.
- [24] *Васютинский О.С.* // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. Вып. 5(11). С. 1608–1620.