

# ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ АТОМОВ Cl( $^2P_{3/2, 1/2}$ ) ПО СКОРОСТЯМ ПРИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ ИЗБРАННЫХ ХЛОРИДОВ

© 2006 г. А. И. Чичинин, Т. Эйнфельд, К. Мауль, К.-Х. Герике

Представлено академиком Ю.Д. Цветковым 12.05.2005 г.

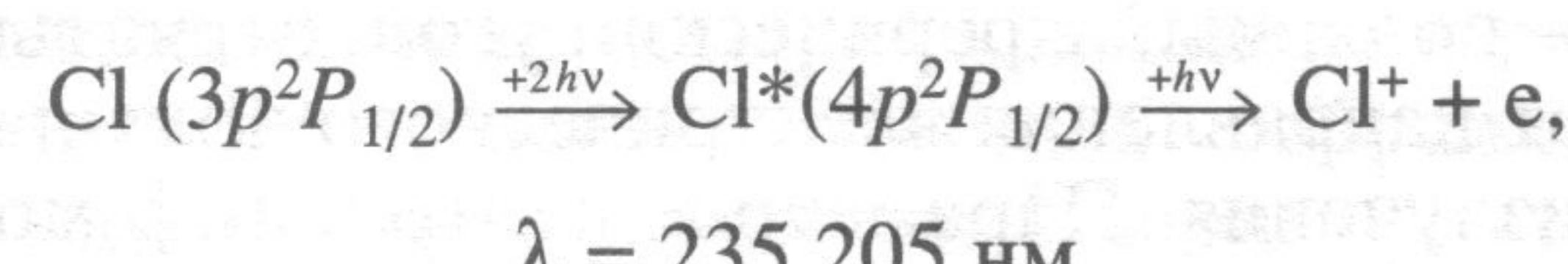
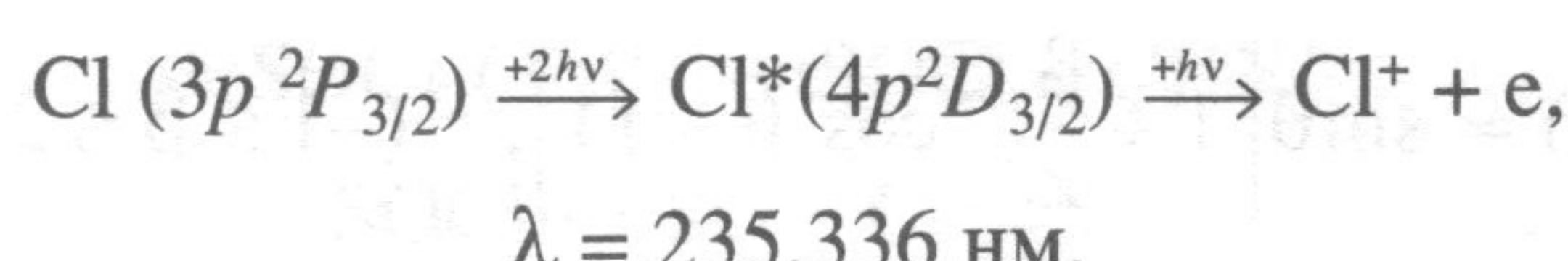
Поступило 26.05.2005 г.

В последнее время прорыв в развитии методов исследования молекулярной динамики связан с появлением техники визуализации пространственных распределений продуктов фотодиссоциации или химической реакции [1], и в частности усовершенствованного варианта этого метода, названного “картографией скоростей” (1997 г.) [2]. При использовании этой техники продукты ионизуются с помощью резонансно-усиленной многофотонной ионизации (РУМФИ), затем ионы ускоряются электрическим полем и регистрируются по вспышкам на фосфоресцирующем экране. Недавно нами предложена новая версия техники визуализации [3], альтернативная “картографии скоростей”. Главное отличие от “картографии скоростей” состоит в том, что вместо фосфоресцирующего экрана используется позиционно-чувствительный детектор на основе линий задержки (ДЛЗ) [4], обладающий высоким временным разрешением. ДЛЗ – это керамическая рамка, на которую вдоль осей  $X$  и  $Y$  намотаны две проволоки, являющиеся линиями задержки. Заряд, появившийся где-нибудь на линии задержки, распространяется в обоих направлениях к концам линии, где регистрируется время прихода сигнала. Каждый ион порождает две пары времен: ( $X_1, X_2$ ) и ( $Y_1, Y_2$ ) на линиях задержки вдоль осей  $X$  и  $Y$  соответственно. Координаты  $X$  и  $Y$  этого “события” во временных единицах можно рассчитать как ( $X_1 - X_2, Y_1 - Y_2$ ), а время “события”, которое является  $Z$ -координатой, можно рассчитать как  $\frac{1}{4}(X_1 + X_2 + Y_1 + Y_2)$ . Таким образом,

ДЛЗ выдает три координаты “события”, исходя из четырех измеренных времен. Поперечные компоненты скорости  $v_x$  и  $v_y$  определяются из координат

$X$  и  $Y$  столкновения ионов с поверхностью детектора, а из времени столкновения рассчитывается продольная компонента  $v_z$ . Этот метод позволяет измерять  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ , тогда как “картография скоростей” – только  $v_x$  и  $v_y$ . В результате появляется возможность получать новые виды информации, в частности, зависящие от скорости параметры анизотропии  $\beta(v)$ . Знание  $\beta(v)$  оказывается очень полезным, особенно для анализа сложных систем. В данной работе подобраны такие сложные системы, как хлориды  $COCl_2$ ,  $CSCl_2$ ,  $S_2Cl_2$  и  $SOCl_2$ .

Установка описана в [3], она состоит из времяпролетного масс-спектрометра, в середине которого пересекаются сверхзвуковой непрерывный молекулярный пучок (вдоль оси  $Y$ ) и лазерный луч (вдоль оси  $X$ ). Масс-спектрометр – это высоковакуумная камера с однородным электрическим полем (вдоль оси  $Z$ ), которое ускоряет созданные с помощью РУМФИ положительно заряженные фотоионы по направлению к ДЛЗ-детектору. В камере реализуются бесстолкновительные условия. Использовали лазер на красителе, накачиваемый Nd:YAG-лазером, частота которого удваивалась с помощью ВВО-кристалла и затем фокусировалась линзой ( $f = 20$  см) в камеру масс-спектрометра. Одно и то же излучение использовано и для фотодиссоциации хлоридов, и для регистрации атомов хлора. Энергия лазерного излучения была очень низкой, такой, чтобы зарегистрировать в среднем один ион за десять лазерных импульсов. Атомы  $Cl(^2P_{3/2})$  и  $Cl(^2P_{1/2})$  регистрировали методом РУМФИ по схемам [5]



состоящим из резонансного двухфотонного возбуждения с последующей нерезонансной однофотонной ионизацией. Для подгонки эксперименталь-

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск

Институт теоретической и физической химии  
технического университета,  
Брауншвейг, Германия

**Таблица 1.** Результаты изучения фотодиссоциации хлоридов

Хлорид ( $\sigma_{235}$ , см $^2$ )	Канал <sup>a</sup> распада	P <sup>b</sup> , %	$\beta$	$E_{\max}^{\text{в}}$ , кДж/моль
$S_2Cl_2$ ( $6 \cdot 10^{-18}$ )	(2)	11.2	$0.45 \pm 0.12$	123.0
	(3)	27.4	$-0.25 \pm 0.07$	53.6
	(4)	26.4	$0 \pm 0.05$	16.8
	(2)*	13.2	$0.24 \pm 0.12^{\text{г}}$	124.9 <sup>г</sup>
	(3)*	6.3	$0.24 \pm 0.12^{\text{г}}$	124.9 <sup>г</sup>
	(3)*	7.8	$-0.25 \pm 0.07$	51.2
	(4)*	7.7	$0 \pm 0.05$	18.6
$COCl_2$ ( $9 \cdot 10^{-20}$ )	(6)	47	0	10
	(5)	31	$0.7 \pm 0.1$	36
	(6)*	3	0	6.6
	(5)*	19	$0.6 \pm 0.1$	45
	(7)	28.3	$0.85 \pm 0.08$	113.0
	(8)	17.2	$0.10 \pm 0.13$	57.4
	(9)	19.5 <sup>д</sup>	$0.10 \pm 0.12$	20.2
$SOCl_2$ ( $7 \cdot 10^{-18}$ )	(10)	19.5 <sup>е</sup>	$0.00 \pm 0.07$	11.2
	(7)*	19.2	$0.68 \pm 0.07$	113
	(8)*	12.6	$0.10 \pm 0.13$	57
	(9)*	3.2 <sup>д</sup>	$0.10 \pm 0.12$	20
	(10)*	3.2 <sup>д</sup>	$0.00 \pm 0.06$	11
	(11)	2	$0.2 \pm 0.07$	116.6
	(12)	32	$0.03 \pm 0.05$	47.4
$SCl_2$ ( $4 \cdot 10^{-18}$ )	(13)	19	$-0.07 \pm 0.06$	12.5
	(11)*	3.5	$0.08 \pm 0.07$	121.5
	(12)*	33.5	$0.03 \pm 0.06$	54.2
	(13)*	10	$0.15 \pm 0.08$	21.5

Примечание. <sup>a</sup> Ссылки со знаком \* указывают на путь, ведущий к  $Cl(2P_{1/2})$ , без звездочки – к  $Cl(2P_{3/2})$ ; <sup>b</sup> вероятность данного канала; <sup>в</sup> положение максимума для данного канала; <sup>г</sup> параметры для пика, соответствующего комбинации каналов (2)\*, (3)\*; <sup>д</sup> суммарная вероятность для каналов (9), (10).

для углового распределения фотопродуктов:

$$I(\theta) \approx \sin \theta \left[ 1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right], \quad (-1 \leq \beta \leq 2),$$

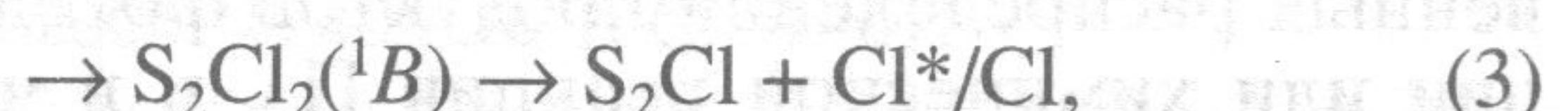
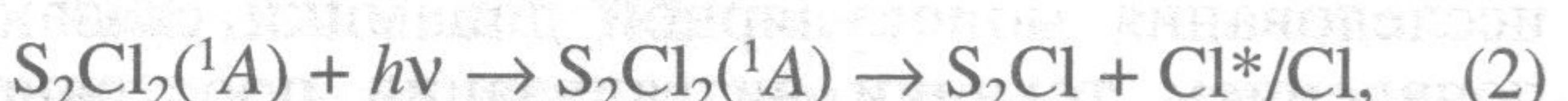
где  $\theta$  – полярный сферический угол, отсчитываемый от направления электрического поля лазерного излучения. Параметр анизотропии  $\beta$  можно рассчитать в приближении мгновенного распада [6, 7]

$$\beta = 3 \cos^2 \chi - 1, \quad (1)$$

где  $\chi$  – угол между направлением дипольного момента перехода в молекуле  $\mu$  и направлением вылета фотофрагмента.

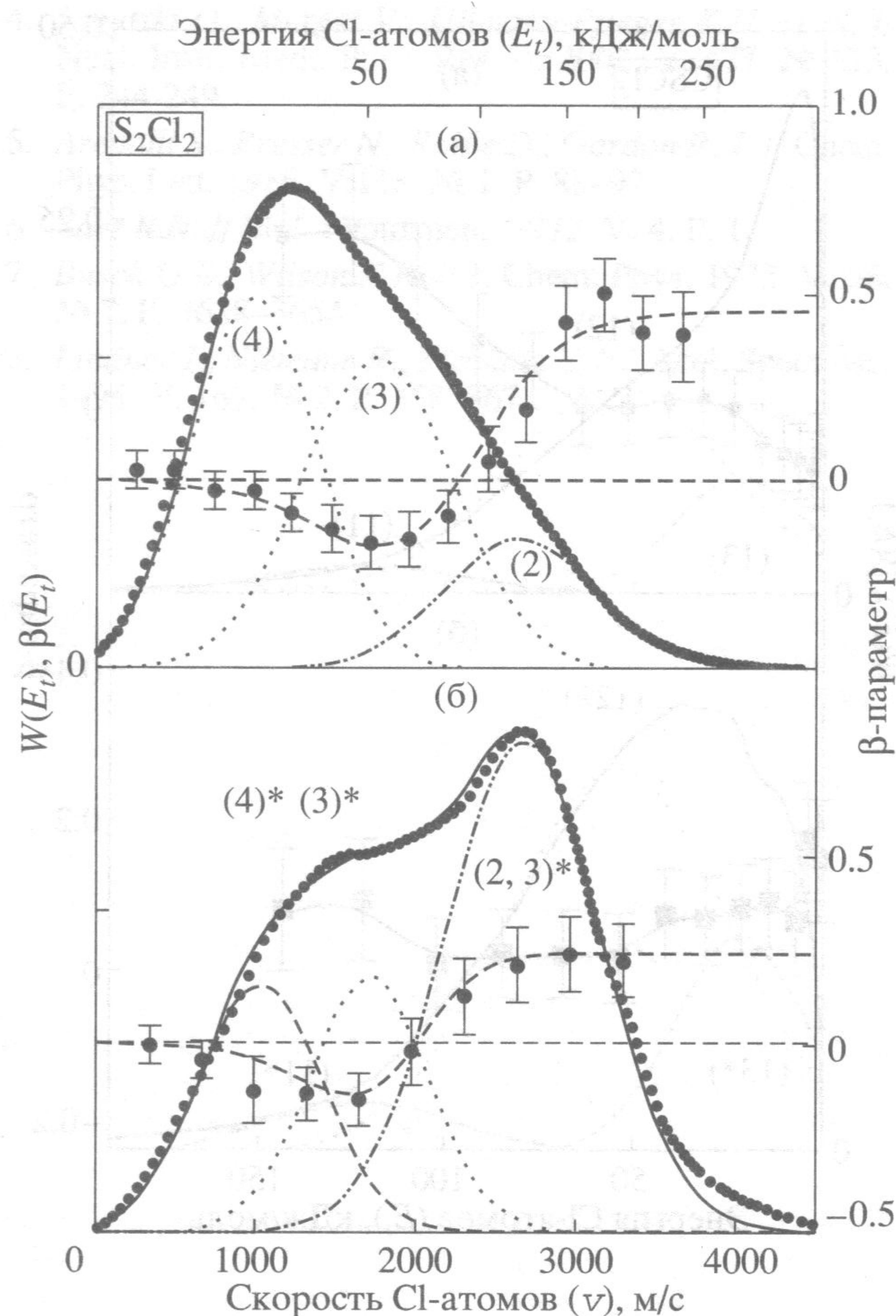
Количественные результаты анализа представлены в табл. 1, распределения атомов хлора по скоростям  $W(v)$  (или по энергиям  $W(E_t)$ ), а также зависимости  $\beta(v)$  представлены на рис. 1–4. Для иллюстрации приведем анализ динамики фотодиссоциации  $S_2Cl_2$  и совсем кратко – для остальных трех случаев.

1. У молекулы  $S_2Cl_2$  (=Cl–S–S–Cl, симметрия  $C_2$ ) основное состояние имеет симметрию  ${}^1A$ . При поглощении одного фотона энергетически возможны процессы [8, 9]



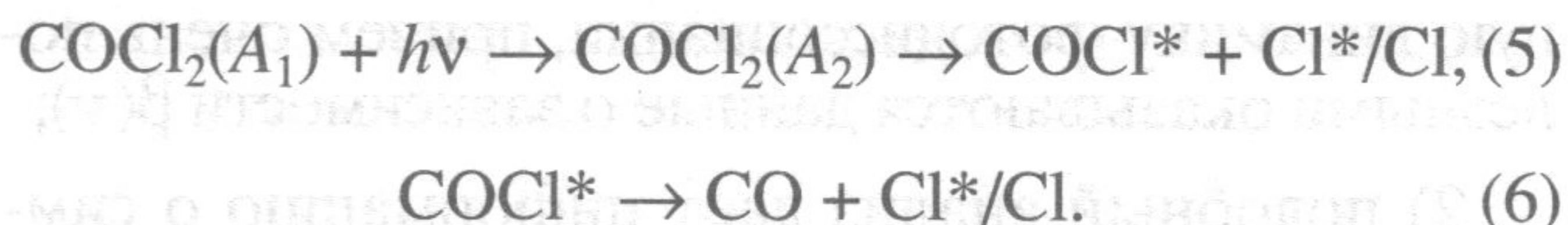
при этом о существовании возбужденного состояния  ${}^1A$  известно в литературе, а существование состояния  ${}^1B$  только предполагается [9], но оно должно быть выше по энергии, чем состояние  ${}^1A$ . Каналу (2) соответствует оптический переход  ${}^1A \rightarrow {}^1A$ , и значит  $\mu \parallel C_2$ , здесь  $C_2$  – ось симметрии. В этом случае  $\chi$  – это угол между осью симметрии и связью S–Cl; с помощью формулы (1) находим  $\beta_2 = 0.48$ . Каналу (3) соответствует оптический переход  ${}^1A \rightarrow {}^1B$  и значит  $\mu \perp C_2$  и согласно формуле (1)  $-0.71 \leq \beta_3 \leq 0.37$ . Из литературы известно, что при фотолизе  $S_2Cl_2$  на 193 нм получаются атомы хлора, имеющие параметр анизотропии  $-0.3$  [9]. Поэтому естественно думать, что каналу (3) соответствует  $\beta_3 \leq -0.3$ . Для канала (4) предсказать  $\beta$ -параметр трудно, но очевидно, что отлет первого атома хлора приводит к значительной смене ориентации фрагмента  $S_2Cl$  в пространстве, и логично ожидать, что для этого канала угловое распределение изотропно и поэтому  $\beta_4 = 0$ . Как видно из рис. 1, для “быстрых” атомов  $Cl(2P_{3/2})$  и  $Cl(2P_{1/2})$  параметры анизотропии равны 0.45 и 0.24 соответственно. Это означает, что атомы  $Cl(2P_{3/2})$  образуются в процессе (2), а  $Cl(2P_{1/2})$  – в основном в (2), но частично и в (3). Для “медленных” и “средних” атомов хлора  $\beta \approx 0$  и  $\beta \approx -0.25$  соответственно. Следовательно за эти интервалы скоростей отвечают каналы (3) и (4) соответственно. Разложение распределений  $W(v)$  на три компоненты изображено на рис. 1, результаты разложения представлены в табл. 1.

2. Несколько проще динамика фотодиссоциации молекулы  $COCl_2$ , имеющей группу симметрии

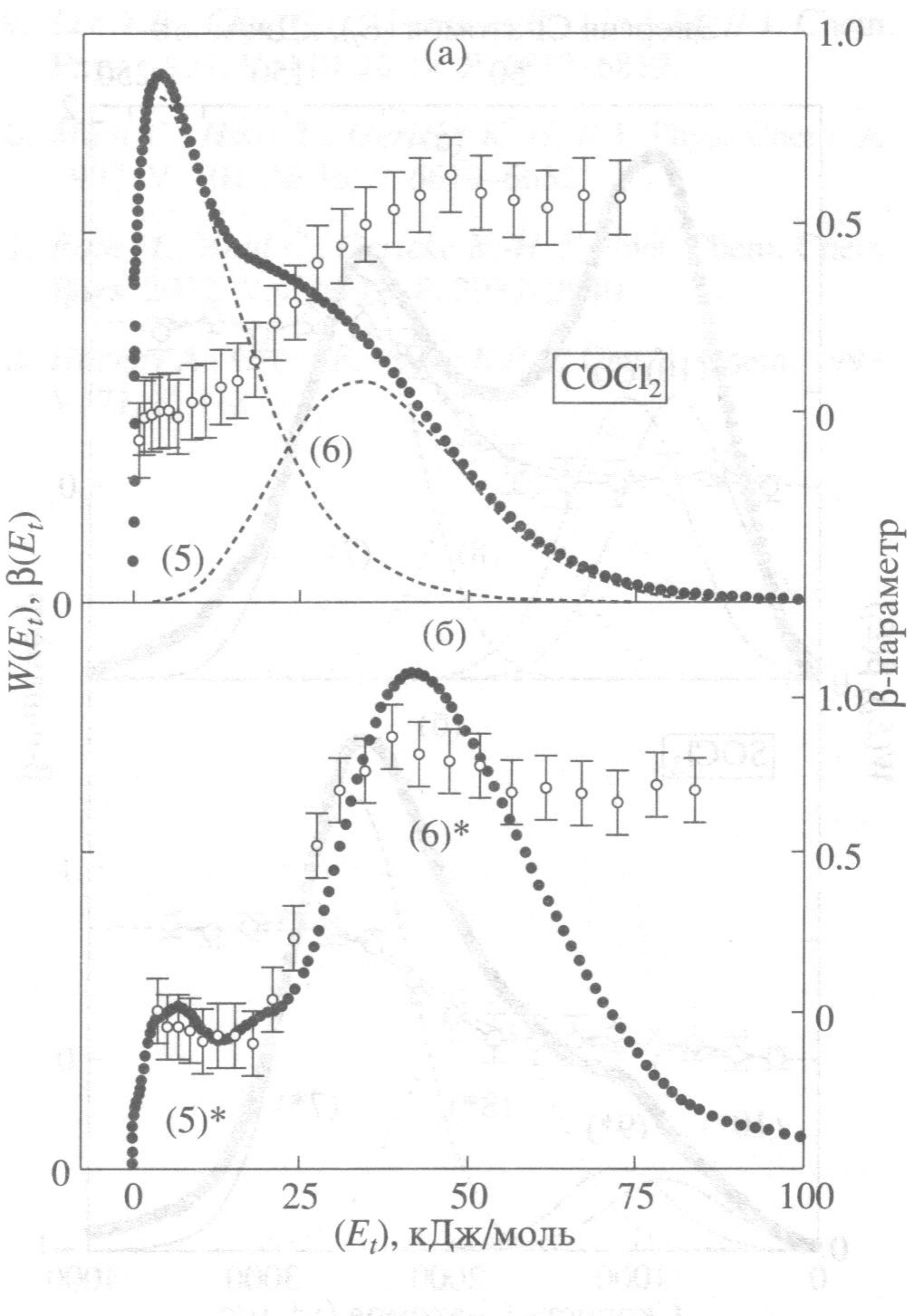


**Рис. 1.** Фотолиз  $S_2Cl_2$ . а –  $Cl(^2P_{3/2})$ , б –  $Cl^*(^2P_{1/2})$ . Кривые  $W(v)$ : распределение атомов хлора по скорости  $v$ . Здесь и на рис. 2, 3, 4 точки – соответствующие  $\beta$ -параметры (шкала справа). Пунктиром показано разложение скоростного распределения на три компоненты.

имеющие квадратичные спектры для зон спиральных состояний симметрии  $C_{2v}$ . При поглощении одного фотона происходит распад на три частицы [10]



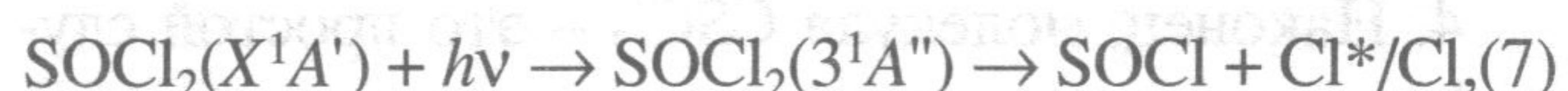
Распределения  $W(E_t)$  были разложены на две компоненты (рис. 2), и результаты разложения представлены в табл. 1. Из энергетики очевидно, что “быстрые” атомы хлора образуются в процессе (5), а медленные – в процессе (6). Если в формуле (1) использовать значение угла  $\text{ClCCl} = \chi = 111.3^\circ$ , то для процесса (5) получится  $\beta = 1.04$ , что несколько больше экспериментально полученных значений  $\beta = 0.6–0.7$ . Согласно нашим расчетам, это различие объясняется вращением молекулы  $\text{COCl}_2$  и время жизни возбужденной молекулы  $\text{COCl}_2^*$  равно  $\approx 230$  фс. Для канала (6) угловое распределение фотопродуктов почти изотропно,



**Рис. 2.** Фотолиз  $\text{COCl}_2$ . а –  $Cl(^2P_{3/2})$ , б –  $Cl^*(^2P_{1/2})$ . Кривые  $W(E_t)$ : распределение атомов хлора по кинетической энергии  $E_t$ . Пунктиром показано разложение скоростного распределения на две компоненты.

что объясняется большим, по сравнению с периодом вращения, временем жизни фрагмента  $\text{COCl}^*$ .

3. Возбужденные состояния молекулы  $\text{SOCl}_2$  были проанализированы с помощью квантово-механических расчетов. Оказалось, что учитывать следует только два возбужденных состояния молекулы  $\text{SOCl}_2$  и одно возбужденное состояние фрагмента  $\text{SOCl}$ :



Существование четырех компонент в распределениях  $W(v)$  следует из общих соображений и предыдущих экспериментов. Например, существование канала (10) следует из наблюдения колебательно и поступательно “холодных” радикалов  $\text{SO}$  в работе [11]. “Быстрые” атомы хлора получаются вследствие оптического перехода ( $A' \rightarrow A''$ ),

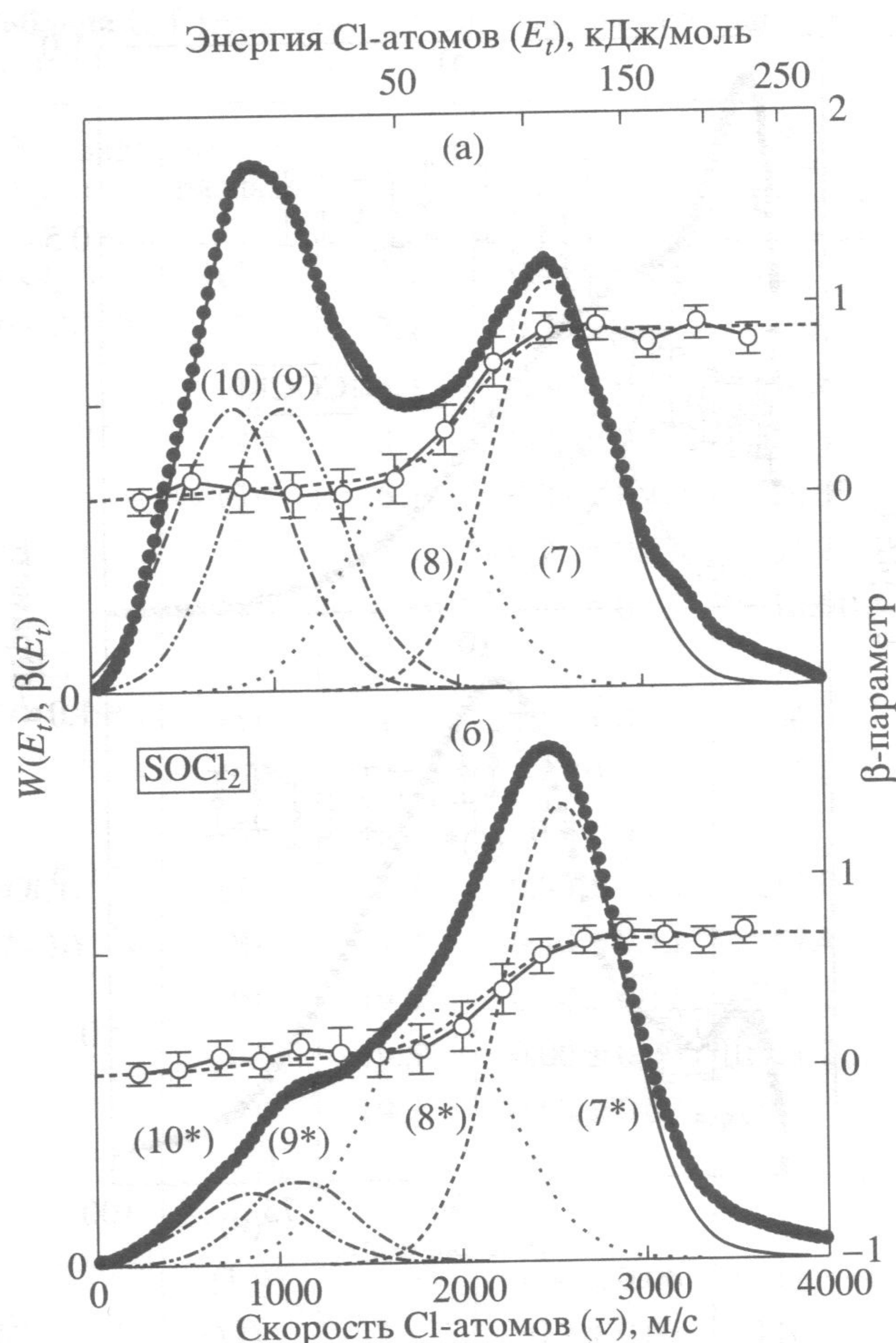


Рис. 3. Фотолиз  $\text{SOCl}_2$ . а –  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ , б –  $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ . Кривые  $W(v)$ : распределение атомов хлора по скорости  $v$ . Пунктиром показано разложение скоростного распределения на четыре компоненты.

для которого рассчитанный и экспериментальный  $\beta$ -параметры почти совпадают и равны  $\approx 0.8$ . Переход ( $A' \rightarrow A'$ ) дает  $\beta \approx 0.2$ , а для канала (10) мы предполагаем  $\beta \approx 0$ . И хотя на рис. 3 показано разложение  $W(v)$  на четыре компоненты, достоверно разделить две низкоскоростные компоненты очевидно невозможно.

4. Наконец, молекула  $\text{CSCl}_2$  – это простой случай, в котором возможен только распад на две частицы, при этом радикал  $\text{CSCl}$  может быть в различных электронных состояниях ( $E(\tilde{X}) = 0$ ,  $E(\tilde{A}) = 77$  и  $E(\tilde{B}) = 178$  кДж/моль [12]):

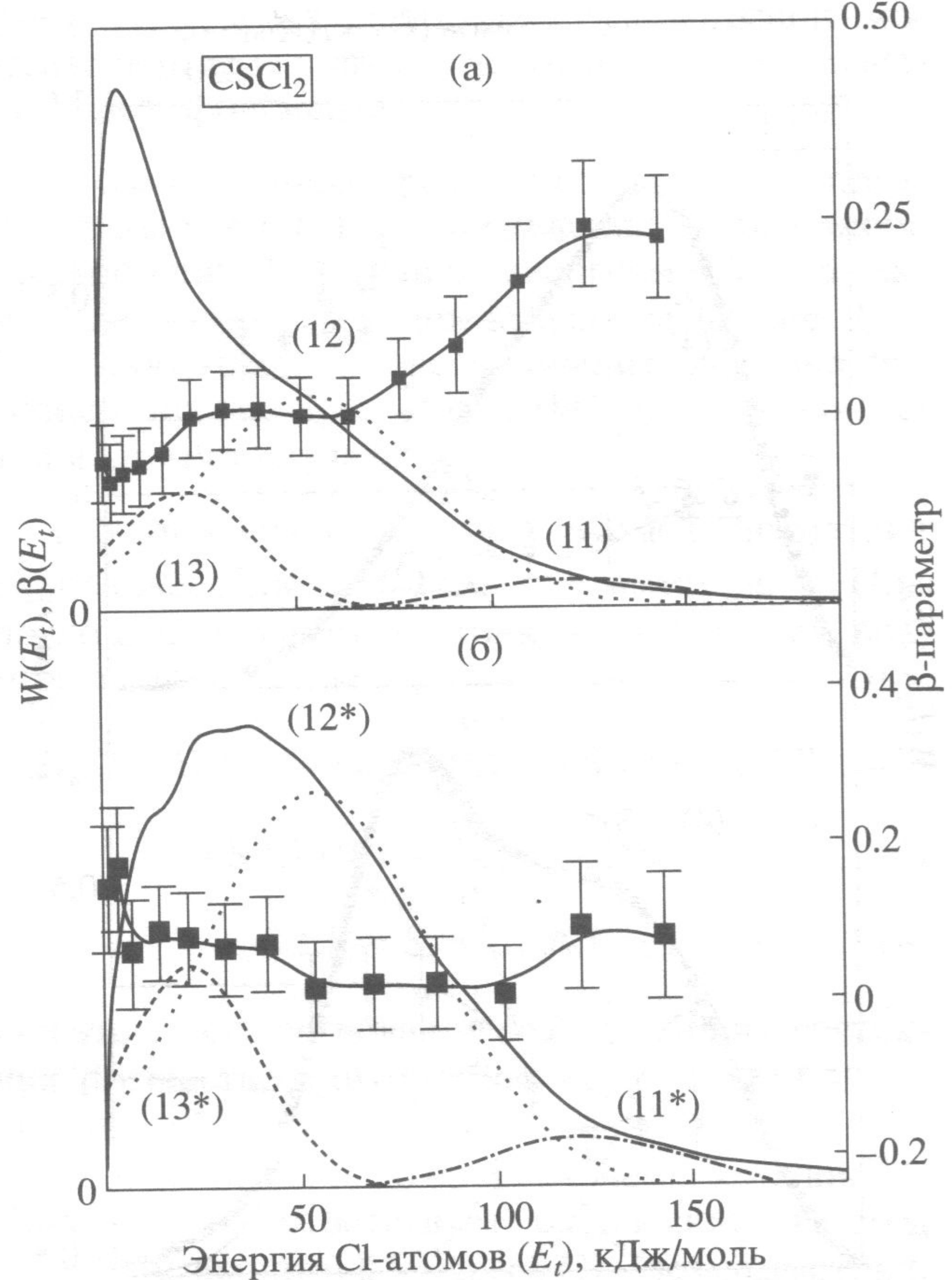
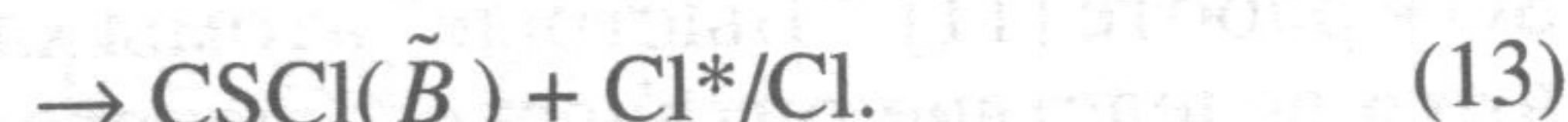


Рис. 4. Фотолиз  $\text{CSCl}_2$ . а –  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ , б –  $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ . Кривые  $W(E_r)$ : распределение атомов хлора по кинетической энергии  $E_r$ . Пунктиром показано разложение скоростного распределения на три компоненты.

Все эти три канала наблюдаются экспериментально (рис. 4). Приведенные примеры показывают, что:

- 1) наша техника позволяет анализировать сложную динамику фотодиссоциации, причем очень полезными оказываются данные о зависимости  $\beta(v)$ ;
- 2) подобный анализ дает информацию о симметрии и энергии состояний возбужденной молекулы;
- 3) динамика атомов  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$  и  $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$  очень различается, что требует дальнейшего изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandler D.W., Houston P.L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 2. P. 1445–1447.
2. Eppink A.T.J.B., Parker D.H. // Rev. Sci. Instr. 1997. V. 68. № 9. P. 3477–3484.
3. Чичинин А.И., Эйнфельд Т., Мауль К., Герике К.-Х. // ДАН. 2005. Т. 402. № 5. С. 633–638.

4. Jagutzki O., Mergel V., Ullmann-Pfleger K.U. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 477. № 113. P. 244-249.
  5. Arepalli S., Presser N., Robie D., Gordon R. J. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. № 1. P. 88-92.
  6. Zare R.N. // Mol. Photochem. 1972. V. 4. P. 1.
  7. Busch G.E., Wilson K.R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3638-3654.
  8. Lindner J., Niemann R., Tiemann E. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165. № 2. P. 358-367.
  9. Lee Y.R., Chiu C.L., Tiemann E., Lin S.M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 14. P. 6812-6819.
  10. Maul C., Haas T., Gericke K.-H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 36. P. 6619-6632.
  11. Roth M., Maul C., Gericke K.-H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 13. P. 2932-2940.
  12. Hachey A., Grein F., Steer R.P. // Can. J. Chem. 1993. V. 71. P. 112.