

## Глава 8. Фемтохимия.

Реакции и движение составляющих систему частиц (атомов и электронов) имеют характеристические времена, изменяющиеся в широких пределах.

На рис. 1 реакция Норриша I представляет собой фотодиссоциацию (преддиссоциацию) под действием кванта света:  $RCOR' \rightarrow R' + R'C'O$ . Реакция Норриша II – фотохимический отрыв атома  $H$  от карбонильного соединения и образующийся бирадикал распадается на олефин и енол, изомеризующийся в кетон. Изучение переноса электрона – пока перспектива для аттохимии.



рис. 1

Чаще всего реакции имеют достаточно большую величину характеристического времени и их можно изучать обычными методами (с секундомером в руке). Изучение быстрых процессов требует специальных методов: используют при значении характеристического времени (величина, обратная значению константы скорости)  $10^{-3}$  с – метод остановленной струи,  $10^{-6}$  с – метод флэш фотолиза, измерение времени релаксации,  $10^{-9}$  с – методы лазерной спектроскопии, измерение флуоресценции, эффекта Керра,  $10^{-11}$  с – импульсный радиолиз. А некоторые реакции протекают всего за десятки и сотни фемтосекунд: пример, разрыв связи в электронновозбужденных молекулах проходит за 100-20 фс. Если же мы хотим узнать, как собственно происходит химическое превращение на атомном уровне, то следует учитывать, что время жизни АК (переходного состояния) составляет  $10^{-12-13}$  с, а смещение атомов в молекуле на  $0,1 \text{ \AA}$  в процессе колебания за

$10^{-14-15}$ с.

До недавнего времени единственным способом представить перемещения атомов в молекулах, образующих активированный комплекс, и оценить его свойства (геометрию, распределение заряда) было проведение квантовомеханических расчетов. Для непосредственных измерений требовались источники воздействия и методы регистрации с соответствующим разрешением. Это стало возможным в 1980-90-х годах, после того как развитие лазерной спектроскопии позволило уменьшить длительность импульса излучения до нескольких фемтосекунд (фс). За развитие метода А. Зевайлю присуждена Нобелевская премия.

Использование коротких импульсов излучения позволяет изучать молекулы в процессе колебаний составляющих атомов. Таким методом получаем разнообразную информацию. Рассмотрим здесь примеры его использования для исследования когерентных процессов, построения поверхности потенциальной энергии и изучения динамики сольватации.

Когерентность – взаимосвязанное, согласованное протекание во времени и пространстве нескольких случайных колебательных или волновых процессов. Первоначально это понятие возникло в оптике, а сейчас его используют к волновым процессам любой природы, в том числе и к химическим колебаниям. В этом случае когерентность - свойство химических систем формировать колебательные режимы реакции. Когерентность проявляется в периодическом изменении скорости реакции и проявляется как периодическое изменение концентраций промежуточных веществ или продуктов.

Химическая когерентность существует на двух уровнях - квантовом и макроскопическом. В первом случае когерентность относится к реакционной способности импульсно приготовленного ансамбля реагирующих частиц. Такой ансамбль колеблется между состояниями с разной реакционной способностью. Примером макроскопической когерентности является реакция Белоусова-Жаботинского.

Когерентность вносит такие новые понятия как волновой пакет, фаза, по-

теря когерентности (дефазирование), интерференция, бифуркации и бифуркационные диаграммы, фазовый портрет, странный аттрактор, фазовая турбулентность. Подробное рассмотрение всех этих понятий и явлений не может быть проведено в рамках общего курса физической химии. Поэтому ограничимся сейчас только понятиями волнового пакета и бифуркации.

Часто понятие волнового пакета используют для описания двух систем: сложной молекулы, в которой согласованно колеблются все атомы, или ансамбля молекул, в котором согласовано движение молекул. Понятие бифуркации означает приобретение динамической системой, в том числе и химической, нового качества движения при малом изменении ее параметров.

Принципиальная схема опытов представлена на рис. 2: короткий лазерный импульс длительностью  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с (его длительность меньше периода колебаний атомов) "возбуждает" мо-

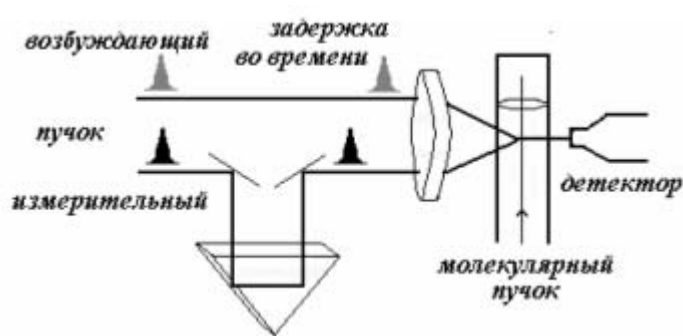


рис. 2

лекулу и "помещает" ее в новый потенциал. С задержкой в несколько фс на образец (молекулярный пучок или твердая пластина) направляется измерительный лазерный импульс. Короткий лазерный импульс длительностью  $10^{-14}$  –  $10^{-13}$  с (его длительность меньше периода колебаний атомов) "возбуждает" молекулу и "помещает" ее в новый потенциал. В этом новом потенциале ансамбль молекул, приготовленный лазерным импульсом, ведет себя когерентно, т.е. колебания атомов всех членов ансамбля синхронизованы, а сам ансамбль является волновым пакетом. При этом за счет принципа неопределенности ( $\Delta E \Delta t \geq h$ ) для фемтосекундных импульсов неопределенность в значении энергии волнового пакета может быть достаточно велика. При движении по потенциальной поверхности волновой пакет может рассыпаться на ряд других пакетов (с другой амплитудой и фазой колебаний); часть их может дефазироваться (потерять когерентность) и исчезнуть, часть может интерферировать и частично восста-

новить исходный пакет и т. д.

Наиболее известным примером когерентного поведения волнового пакета является ансамбль молекул  $NaI$ . Возбужденные коротким ( $\sim 50$  фс) импульсом молекулы  $NaI$  "переносятся" с поверхности потенциальной энергии основного (ионного) состояния на поверхность возбужденного (ковалентного) состояния (рис. 3); так создается волновой пакет, локализованный на новой потенциальной поверхности (рис. 4). Этот волновой пакет скользит в адиабатическом потенциале, осциллируя между ковалентным и ионным состояниями и периодически проходя область квазипересечения (при межатомном расстоянии  $6,93 \text{ \AA}$ ) ионного и ковалентного термов.

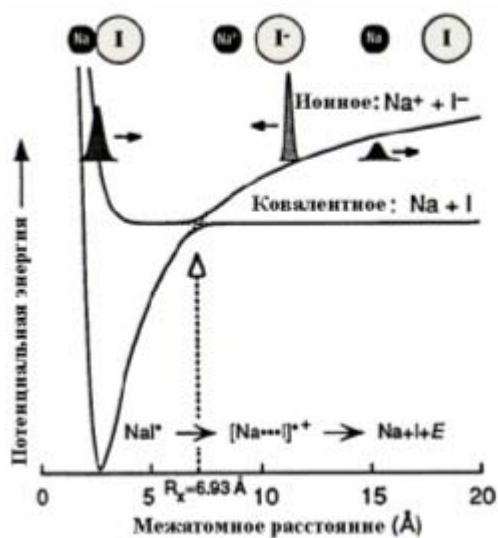


рис. 3

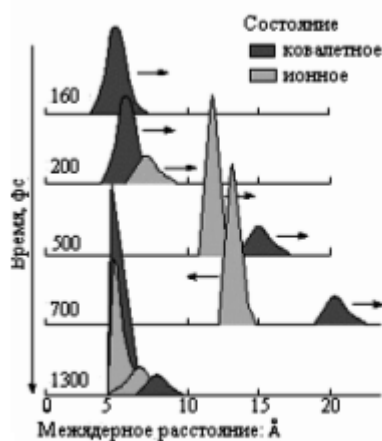


рис. 4

Из-за неадиабатической связи двух термов имеется конечная вероятность просачивания пакета с верхней кривой на нижнюю. При этом часть "просочившегося" пакета распадается, рождая атомы  $Na$ , а другая часть становится новым волновым пакетом, который движется когерентно в нижней долине (рис. 3).

Точка квазипересечения ионного и ковалентного термов (точка контакта двух потенциальных кривых - верхней и нижней) есть точка бифуркации, где волновой пакет распадается на два пакета, один из которых частично необратимо распадается (рис. 4). В принципе ясно, что пакет с нижней потенциальной кривой через ту же точку бифуркации может вернуться на верхнюю потенци-

альную кривую, восстановив исходный пакет (интерференция), хотя для данной системы случае эта вероятность мала. В других случаях, где характер поверхности потенциальной энергии иной, такая вероятность может быть значительной, и интерференция пакетов происходит.

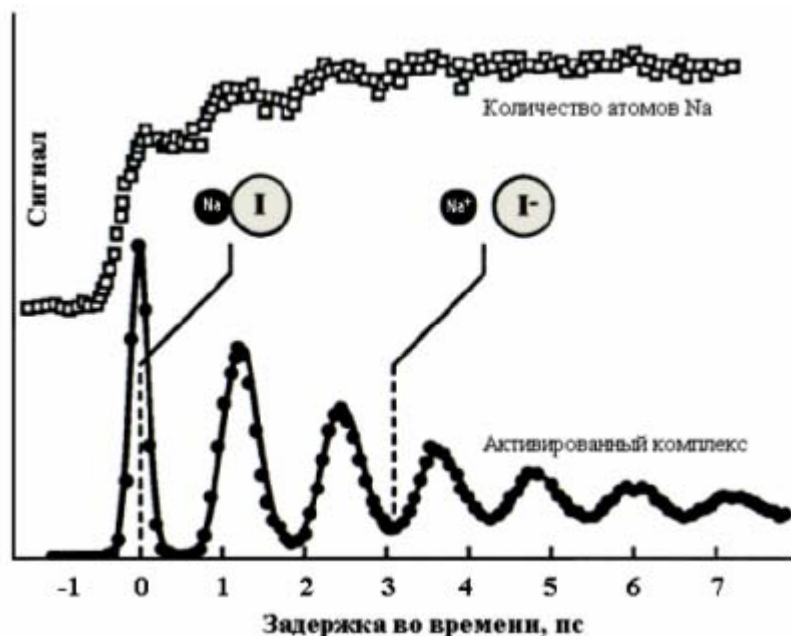


рис. 5

Количественно вероятность распада пакета в точке бифуркации можно рассчитать по формуле Ландау-Зинера для неадиабатических переходов.

Когерентное движение пакета в верхней долине рождает в точке бифуркации поток атомов *Na* (продукта реакции, рис. 5), плотность которого осциллирует во времени с частотой колебаний пакета в верхней долине, а амплитуда плотности затухает из-за распада пакета, дефазирования и сброса в глубокую нижнюю долину. Созданная на старте когерентность сохраняется в реакциях и переносится в продукты. Это - свидетельство коллективного, синхронного, согласованного по фазе химического превращения молекулярного ансамбля.

Такая когерентность обнаруживается не только в простых реакциях, но и в сложных системах. Например, фото превращение родопсина и его аналогов осуществляется одновременно по когерентному и некогерентному механизмам. Превращение по некогерентному каналу означает термализацию, т.е. потерю энергии возбужденного состояния тепловым путем в отличие от испускания

квантов излучения.

Другим примером применения фемтохимии является установление химизма распада молекулы циклобутана. Возможными путями превращения могут быть одновременный разрыв двух связей в молекуле или стадийный разрыв с образованием относительно устойчивого промежуточного продукта. Было установлено, что реакция протекает преимущественно стадийно и промежуточное соединение существует примерно 700 фс (ямка на вершине энергетического барьера, составляет примерно 16 кДж/моль). Точно также при разрыве связи в молекуле  $IF_2C-CF_2I$  связи  $C-I$  рвутся поочередно.

В качестве примера изучения динамики сольватации ниже приведены результаты изучения поведения молекулы  $I_2$  в бензоле (рис. 6).

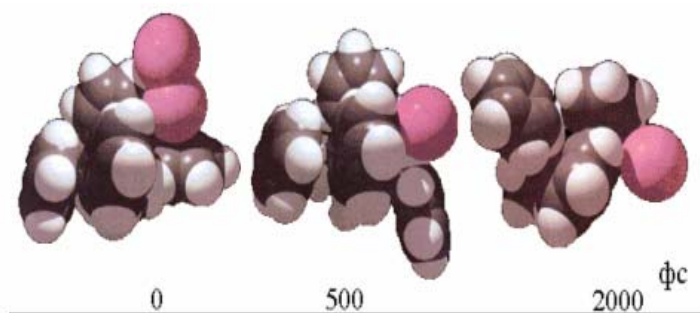


рис. 6

Таким образом, с помощью фемтоспектроскопии в настоящее время становится возможным изучать и свойства активированного комплекса.

В конце XX века группа ученых (Австрия, Канада) провела опыты с разрешением в аттосекунды. Они облучали неон видимым или ближним инфракрасным светом (650 нм) длительностью около 7 фс. Под воздействием лазера атомы газа ионизировались, на короткое время выбивался электрон и при возвращении его в прежнее положение генерировалось УФ или мягкое рентгеновское излучение. Взаимодействие иона и электрона (испускание УФ и рентгеновских лучей) длилось 650 ас. Отметим, что за 3 ас свет проходит расстояние в 1 нанометр. Пока это скорее перспектива изучения процессов с таким временным разрешением, но дальнейшее развитие аттосекундной спектроскопии обе-

щает возможность следить за перемещением электронов в молекулах.