

Л. М. Чикишев^{1,2}, А. В. Бакланов^{1,2}, Г. А. Богданчиков^{1,2},
С. А. Кочубей³, Е. В. Пестряков⁴, В. И. Трунов⁴

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

⁴ Институт лазерной физики СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13/3, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: baklanov@kinetics.nsc.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЫ ТРИЭТИЛАМИНА В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ *

Исследована фемтосекундная динамика молекулы триэтиламина после фотовозбуждения в первые два синглетных электронно-возбужденных состояниях S_1 и S_2 . Использовалась двухимпульсная схема возбуждения-зондирования (pump-probe). В качестве возбуждающего и зондирующего излучения использовались излучение на основной частоте фемтосекундного лазера на титан-сапфире (длина волны 800 нм) и его вторая и третья гармоники (400 и 266 нм соответственно). Возбуждение в состояние S_1 осуществлялось при поглощении кванта с длиной волны 266 нм, а в состояние S_2 – при двухквантовом возбуждении излучением с длиной волны 400 нм. Зондирующее излучение на 800 нм обеспечивало ионизацию возбужденных молекул триэтиламина. Измерено время внутримолекулярной колебательной релаксации к равновесной геометрии в состояниях S_1 , которое составило 18 ± 6 фс. Обнаружено, что при возбуждении в состояние S_2 процессы колебательной релаксации и внутренней конверсии в состояние S_1 не разделены во времени и детектируются как единый процесс с характерным временем 71 ± 12 фс. Квантово-химически рассчитана структура и энергетика молекулы триэтиламина в состояниях S_1 и S_2 .

Ключевые слова: триэтиламин, фотовозбуждение, Ридберговские синглетные состояния, внутренняя конверсия, фемтосекундная динамика.

Введение

Фотовозбуждение молекул сопровождается рядом быстропротекающих процессов, таких как внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии, внутренняя конверсия (переход между электронными состояниями) и диссоциация. Эти процессы часто происходят на временах порядка пикосекунд и короче, поэтому для детального их исследования требуется фемтосекундное разрешение.

Большой интерес представляет исследование фотопротектов, протекающих в молекулах, содержащих аминами- и замещенные ами-

ногруппы, которые входят в состав большого количества молекул, представляющих практический интерес, таких как аминокислоты, органические красители и т. д. В качестве модельной системы мы выбрали молекулу триэтиламина (ТЭА). Целью настоящей работы было исследование внутримолекулярных процессов перераспределения энергии, сопровождающих возбуждение этой молекулы в первые два электронно-возбужденных состояния, и протекающих в фемтосекундном временном диапазоне.

Возбуждение первых электронно-возбужденных состояний молекулы ТЭА осуществляется излучением ультрафиолетового

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32542) и Сибирского отделения Российской академии наук (междисциплинарный грант № 62).

диапазона. Обзор результатов исследования спектроскопии ТЭА в ультрафиолетовой области был сделан М. Робином [1]. В этой области имеется полоса поглощения с максимумом в районе 210 нм. Профиль поглощения является суперпозицией двух полос, соответствующих переходам электрона $n_N \rightarrow 3s$ ($S_0 \rightarrow S_1$) и $n_N \rightarrow 3p$ ($S_0 \rightarrow S_2$) из неподеленной электронной пары на атоме азота на $3s$ и $3p$ Ридберговские орбитали с вертикальной энергией 42 000 и 47 200 см^{-1} , которые отвечают центрам полос поглощения около 240 и 210 нм соответственно. Основной вклад в интенсивность обеспечивается $n_N \rightarrow 3p$ переходом. Полосы поглощения ТЭА не имеют структуры, но У. Матсуми и К. Оби удалось наблюдать слабую структуру для триметиламина (ТМА) [2]. Слабая колебательная структура с интервалами порядка 380 см^{-1} , наблюдавшаяся при поглощении в первой полосе для ТМА [2], была интерпретирована как переход к более плоской структуре аминов в Ридберговском состоянии по сравнению с основным. Расстояние между колебательными полосами 380 см^{-1} очень близко к колебательному волновому числу 365 см^{-1} , которое соответствует симметричному изгибному колебанию C-N-C в основном состоянии ТМА. Возбуждение аминов в ультрафиолетовой области ведет к их последующей флуоресценции и диссоциации, причем соотношение этих процессов зависит от длины волны возбуждающего излучения. Флуоресценция ТЭА как и других третичных аминов была хорошо изучена К. Фримэнном с соавторами [3]. Они наблюдали, что спектры флуоресценции, полученные при возбуждении на длинах волн 206,2 и 253,7 нм, неразличимы. Такая же идентичность была позднее обнаружена Матсуми и Оби для ТМА, и они заключили, что флуоресценция происходит из синглетного Ридберговского состояния S_1 независимо оттого, какое состояние (S_1 или S_2) возбуждается. Эти результаты были интерпретированы как процесс быстрой внутренней конверсии из состояния S_2 в S_1 , которая происходит на временах короче наносекунды. Аналогичное заключение было получено Дж. Мэтисом и Р. Комптоном, которые применяли фотоэлектронную спектроскопию для изучения фотоионизации триэтиламина [4]. В экспериментах по многофотонной ионизации, которые провели эти авторы, оба состояния S_1 и S_2 могли возбуж-

даться на различных длинах волн, но энергетический спектр фотоэлектронов всегда показывал, что ионизация происходит из состояния S_1 . Это подтверждает быструю внутреннюю конверсию из S_2 в S_1 на субнаносекундном уровне. Согласно А. Халперну [5] и К. Куретону с соавторами [6], возбуждение ТЭА на относительно больших длинах волн (240–260 нм) соответствует возбуждению в состояние S_1 , из которого наблюдается флуоресценция с квантовым выходом, близким к единице, и временем флуоресценции около 60 нс. Уменьшение длины волны возбуждающего излучения приводит к уменьшению квантового выхода и укорочению времени флуоресценции, что обусловлено появлением безызлучательной конверсии в основное электронное состояние и диссоциации по C-N связи [6]. Похожее поведение наблюдали Матсуми и Оби для триметиламина [2]. К. Касатани с соавторами [7] изучали природу возбужденных электронных состояний ТЭА при помощи исследования спектра двухфотонно возбуждаемой флуоресценции. Они нашли, что спектры флуоресценции при облучении на длине волны 450–525 нм совершенно аналогичны спектрам в одноквантовых экспериментах. Количественное сравнение интенсивности флуоресценции, измеренной при линейной и круговой поляризации возбуждающего излучения, позволило этим авторам заключить, что переходы связаны с возбуждением зонтичного инверсного колебательного движения (упоминавшееся выше симметричное C-N-C изгибное колебание). Двухфотонное возбуждение состояний S_1 и S_2 также можно проследить из спектра многофотонной ионизации третичных аминов, описанной Д. Паркером и Д. Тэйлором с соавторами [8; 9].

Приведенный выше обзор предыдущих исследований по спектроскопии и фотоиницированным процессам в ТЭА и других третичных аминах показывает важность внутримолекулярных процессов перераспределения энергии для фотофизики и фотохимии этих молекул. В то же время до настоящего времени отсутствовали времяразрешенные измерения динамики этих процессов. В представленной работе для исследования этих процессов в электронно-возбужденных состояниях S_1 и S_2 мы использовали двухимпульсную схему возбуждения-зондирования (рис. 1). Первый, возбуждающий,

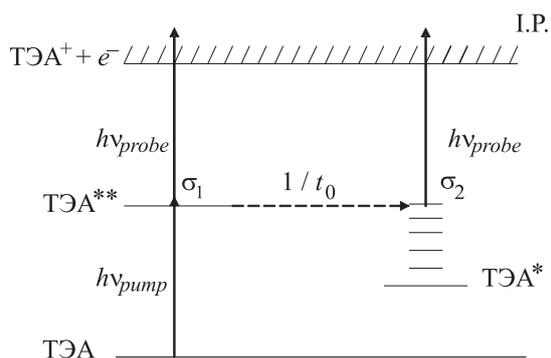


Рис. 1. Принципиальная схема наблюдения фемтосекундной динамики

импульс переводит молекулу из основного в возбужденное состояние ТЭА**. В результате внутримолекулярной конверсии с характерным временем t_0 молекула переходит в нижележащее электронное состояние ТЭА* с сохранением полной энергии. Зондирующее излучение ионизует молекулу, причем сечения ионизации σ_1 и σ_2 для этих двух состояний отличаются. Начальное и конечное состояния могут быть как разными электронными состояниями, так и разными колебательными состояниями для одного электронного состояния. Если поверхность потенциальной энергии в нейтральной молекуле и в ионизованном состоянии отличаются, что, как правило, и имеет место, то во всех этих случаях спектры фотоионизации, а соответственно и сечения фотоионизации σ_1 и σ_2 на частоте зондирующего излучения для начального и конечного состояний будут различны. Поэтому при изменении задержки между импульсами сигнал ионизации, пропорциональный концентрации заряженных частиц, меняется и определяется отношением заселенностей двух состояний молекулы ТЭА в момент действия зондирующего импульса. В результате измеренная зависимость сигнала ионизации от задержки между импульсами позволяет измерить время t_0 .

Для интерпретации природы наблюдаемых процессов были также использованы результаты проведенного нами квантово-химического расчета геометрии и энергетических характеристик электронных состояний молекулы ТЭА.

Экспериментальная часть

Использовался фемтосекундный лазер на титан-сапфире (Ti : S) Института лазерной физики СО РАН (рис. 2). Лазерный импульс

имел параметры: длина волны 800 нм, спектральная ширина около 30 нм на полувысоте, энергия 2 мДж, длительность импульса около 40 фс. Лазерный пучок делился на две примерно равные по интенсивности части. Одна часть (возбуждающее излучение) использовалась для получения второй и третьей гармоник (400 и 266 нм соответственно) с использованием тонких нелинейных кристаллов бетабората бария ВВО. Коллимированный возбуждающий пучок направлялся в ионизационную ячейку с парами ТЭА. Другая часть основной гармоники (зондирующее излучение) отводилась через линию регулируемой задержки, которая представляла собой уголкового отражателя, расположенный на подвижной платформе, перемещаемой с помощью микрометрического винта. Задержка контролировалась при помощи электронного измерителя перемещений с точностью до 1 мкм. Перемещение платформы на 1 мкм соответствовало изменению задержки между импульсами на 6,7 фс. Оба пучка – возбуждающий и зондирующий, перекрывались и направлялись в ионизационную ячейку с помощью дихроичного зеркала, прозрачного на основной частоте и отражающего на частоте третьей гармоники. Используемая ионизационная ячейка является модификацией ячейки, описанной ранее [10]. Ионизационная ячейка работала в режиме пропорционального счетчика. На центральный электрод ячейки диаметром 1 мм подавалось напряжение +100÷300 В. Сигнал ионизации снимался с внешнего электрода ячейки и регистрировался цифровым осциллографом. В первой схеме возбуждения молекул мы использовали излучение с длиной волны 266 нм, а во второй – 400 нм. Во второй конфигурации применялось другое дихроичное зеркало, прозрачное для излучения на основной частоте и отражающее на частоте второй гармоники (400 нм), и отсутствовал кристалл ВВО2.

Ионизационная ячейка была соединена с ампулой, содержащей образец ТЭА. Ампула помещалась в низкотемпературную баню с хлороформом в точке плавления ($-63,5$ °С). Это позволяло фиксировать давление паров ТЭА в ионизационной ячейке на уровне 0,2 Торр.

Измерения при каждом значении задержки между оптическими импульсами осуществлялись путем усреднения ионизационного сигнала.

Результаты и обсуждение

На рис. 3, а показан сигнал ионизации паров ТЭА как функция задержки между возбуждающим ($\lambda = 266$ нм; $h\nu = 4,66$ эВ) и зондирующим ($\lambda = 800$ нм; $h\nu = 1,55$ эВ) импульсами. Аналогичный сигнал для возбуждающего ($\lambda = 400$ нм; $h\nu = 3,1$ эВ) и зондирующего ($\lambda = 800$ нм; $h\nu = 1,55$ эВ) импульсов показан на рис. 3, б. В отсутствие возбуждающего излучения сигнал исчезал, т. е. он соответствовал ионизации молекул, возбужденных УФ излучением. Потенциал ионизации

молекулы ТЭА равен 7,50 эВ [11]. Для того чтобы ионизовать молекулу ТЭА, поглотившую квант с $\lambda = 266$ нм ($h\nu = 4,66$ эВ), достаточно двух квантов зондирующего излучения ($\lambda = 800$ нм; $h\nu = 1,55$ эВ). При возбуждении молекулы двумя квантами излучения на длине волны $\lambda = 400$ нм ($h\nu = 3,1$ эВ) ионизация возбужденной молекулы ТЭА ($E = 6,2$ эВ) может обеспечиваться и одним квантом пробного излучения с длиной волны 800 нм.

Наряду с экспериментальными точками показана найденная методом наименьших квадратов кривая, описывающая дина-

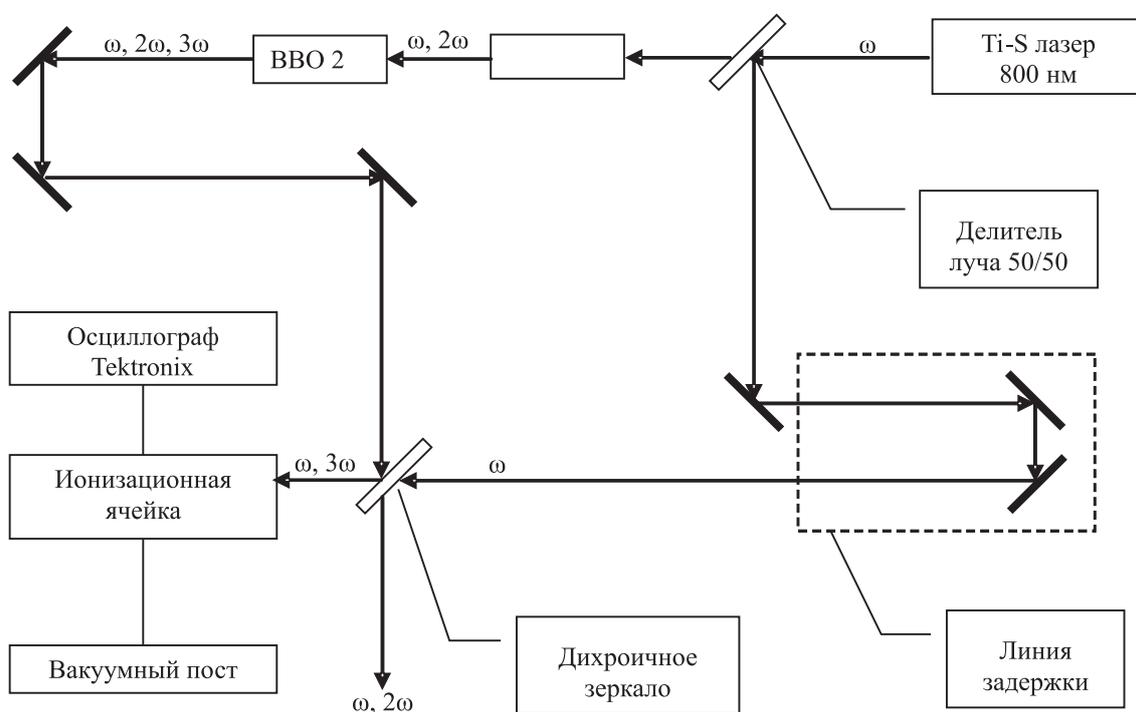


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

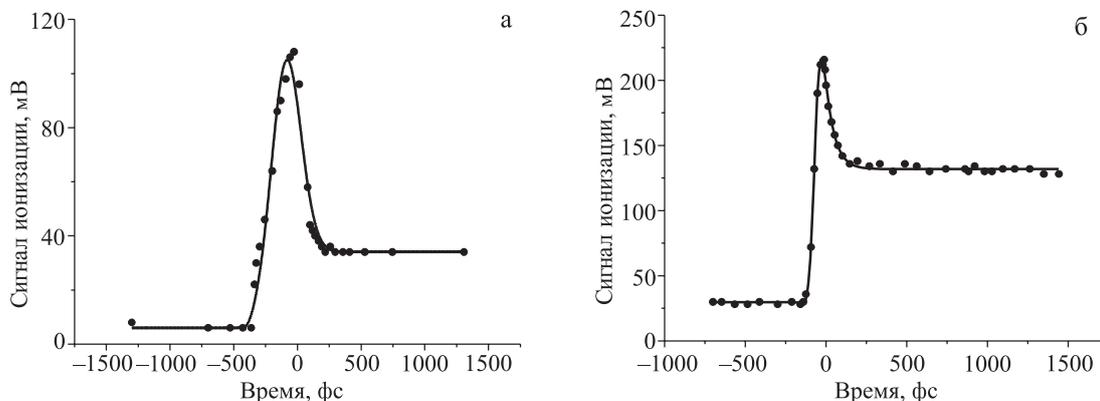


Рис. 3. Экспериментально измеренные зависимости сигнала ионизации ТЭА при двух схемах возбуждения: а – одноквантовое возбуждение излучением с $\lambda = 266$ нм; б – двухквантовое возбуждение излучением с $\lambda = 400$ нм. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией – подгоночные кривые, полученные методом наименьших квадратов

мику релаксации возбужденной молекулы (см. рис. 3). Вид кривой получен в результате свертки гауссовой кросс-корреляционной функции возбуждающего и зондирующего импульсов с экспоненциальной кинетикой релаксации. Время релаксации t_0 , как и ширина кросс-корреляционной функции, определялось методом наименьших квадратов по результатам наилучшего соответствия экспериментальным данным. Время, дающее наилучший результат описания эксперимента, составило $t_0 = 18 \pm 6$ фс при возбуждении квантом с длиной волны 266 нм и $t_0 = 71 \pm 12$ фс при двухквантовом возбуждении на длине волны 400 нм. Для каждой схемы возбуждения были проведены несколько серий измерений, и приведенные выше значения t_0 являются средними по всей совокупности измеренных зависимостей.

Рассмотрим процессы, происходящие при одноквантовом возбуждении молекулы ТЭА на 266 нм. Из литературы известно, что поглощение кванта на этой длине волны приводит к возбуждению первого возбужденного синглетного состояния S_1 . Как описано выше, также известно, что возбуждение состояния S_1 сопровождается флуоресценцией (с характерным временем около 60 нс) из этого же состояния. Следовательно, наблюдаемая релаксация соответствует перераспределению энергии в пределах одного электронного состояния S_1 , т. е. соответствует колебательной релаксации. На рис. 4 показана структура основного состояния молекулы ТЭА, полученная в результате квантово-химического расчета. Расчет проводился с использованием метода MP2/6-31+G* и пакета

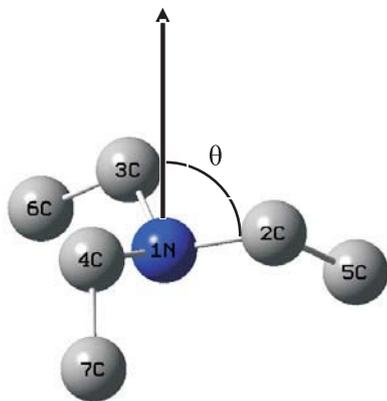


Рис. 4. Структура молекулы триэтиламина в основном электронном состоянии. Показаны атомы углерода и азота, направление оси симметрии третьего порядка и угол θ между этой осью и связью C-N

программ Gaussian 03 [12]. Симметрия молекулы в этом состоянии соответствует группе симметрии C_3 . Конфигурация из атома азота и трех связанных с ним атомов углерода является неплоской: угол между осью симметрии и связями C-N составляет $73,2^\circ$. В то же время такая геометрия не является равновесной в возбужденном состоянии S_1 . Как показали результаты проведенных нами квантово-химических расчетов в рамках метода CAS(2,5)/DZP+Rydberg, равновесная геометрия в состоянии S_1 является плоской с углом $90,4^\circ$. Согласно принципу Франка – Кондона, переход между электронными состояниями является «вертикальным», т. е. не сопровождается изменением геометрии молекулы. Это означает, что после поглощения возбуждающего кванта молекула в состоянии S_1 получается колебательно возбужденной с возбуждением зонтичного деформационного колебания, отвечающего изменению угла θ . В результате перераспределения колебательной энергии с этого колебания на другие колебательные степени свободы этой молекулы (общее число колебательных степеней свободы равно 60) происходит релаксация геометрии молекулы к плоской конфигурации, соответствующей минимуму потенциальной энергии в состоянии S_1 . Как показывают результаты наших измерений, этот процесс происходит очень быстро, с характерным временем около 20 фс.

Двухквантовое возбуждение излучением с длиной волны 400 нм переводит молекулу ТЭА в дважды вырожденное состояние S_2 , соответствующее переносу электрона неподеленной пары на атоме азота на свободную молекулярную орбиталь, локализованную преимущественно на атоме азота ($3p_x$, p_y орбиталь). Как показывают рассмотренные выше литературные данные, в результате возбуждения состояния S_2 происходит внутренняя конверсия в состояние S_1 , из которого далее молекула флуоресцирует или диссоциирует по C-N связи. Как показывают результаты нашего квантово-химического расчета, равновесная конфигурация молекулы ТЭА в состоянии S_2 так же, как и для состояния S_1 , является плоской. Поэтому после «вертикального» оптического перехода в состояние S_2 молекула также образуется колебательно возбужденной, и мы должны наблюдать процесс колебательной релаксации, аналогичный наблюдаемому

для состояния S_1 . Поскольку мы наблюдаем одно время спада сигнала, то это значит, что процессы колебательной релаксации и внутренней конверсии ($S_2 \rightarrow S_1$) протекают с близкими характерными временами и детектируются как один процесс с характерным временем около 70 фс.

Различие в ширине аппаратных функций на рис. 3, *a* и *b* обусловлено наличием дополнительного нелинейного кристалла при генерации третьей гармоники (266 нм, рис. 3, *a*) и более существенным расплыванием коротковолнового импульса при прохождении оптических элементов системы.

Список литературы

1. Robin M. R. Higher Excited States of Polyatomic Molecules // Academic. 1974. Vol. 1. P. 374.
2. Matsumi Y., Obi K. Relaxation Processes of Electronically Excited Trimethylamine. I. Energy Dependence of Intramolecular Processes in Isolated Molecule // Chem. Phys. 1980. Vol. 49. No. 1. P. 87–93.
3. Freeman C. G., McEven M. J., Claridge R. F. C. et al. Fluorescence of Aliphatic Amines // Chem. Phys. Lett. 1971. Vol. 8. No 1. P. 77–78.
4. Mathis J. E., Compton R. N. Single and Multiple Photon Ionization of Triethylamine // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. No 21. P. 8341–8347.
5. Halpern A. M. Fluorescent Properties of Saturated Systems: Hydrocarbons and Amines // Mol. Photochem. 1973. Vol. 5. No. 4. P. 517–535.
6. Cureton C. G., Hara K., O'Connor D. V. et al. The Photophysics of Tertiary Aliphatic Amines // Chem. Phys. 1981. Vol. 63. P. 31–49.
7. Kasatani K., Kawasaki M., Sato H. et al. Two-photon Fluorescence Excitation Spectra of Trialkylamines // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. No. 6. P. 3164–3166.
8. Parker D. H., Bernstein R. B., Lichtin D. A. Multiphoton Ionization-fragmentation Patterns of Tertiary Amines // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. No. 6. P. 2577–2582.
9. Taylor D. P., Dion C. F., Bernstein E. R. On The Electronic States and Photochemistry of Simple Alkyl Amines // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. No. 9. P. 3512–3518.
10. Baklanov A. V., Aldener M., Lindgren B. et al. Time-resolved k(E*) measurements for dissociation of allyl iodide vibrationally excited via C-H overtones ($\nu=6$) // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. No. 14. P. 6649–6655.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 77th Edition / Ed. by R. David Lide: CRC Press, 1996–1997.
12. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004.

Материал поступил в редколлегию 10.05.2007