

Многоэкспоненциальный распад отрицательных молекулярных ионов как следствие распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям

© А.С. Воробьев, Н.Л. Асфандиаров, В.Г. Лукин, Г.С. Ломакин

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
450075, Уфа, Россия
e-mail: vendas@list.ru

(Поступило в Редакцию 14 октября 2008 г.)

На статическом масс-спектрометре измерено время жизни долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) SF_6^- , $C_6H_5NO_2^-$ и $C_6F_6^-$. Большой разброс имеющихся литературных данных по измерению указанных значений времени жизни объяснен в рамках многоэкспоненциального характера распада молекулярных анионов. С помощью простой статистической модели Илленбергера–Смирнова–Компанейца исследовано влияние на время жизни ОМИ бальцмановского распределения нейтральных молекул-мишеней по колебательным состояниям. Показано фундаментальное воздействие этого фактора на многоэкспоненциальный характер распада молекулярных анионов и, как следствие, на величину измеряемого времени жизни ОМИ на масс-спектрометрах различного типа.

PACS: 33.15.Ta, 33.15.Vb

Введение

Процесс захвата тепловых электронов многоатомными молекулами на протяжении более 40 лет является объектом пристального внимания многих исследовательских групп, работающих в области электронно-молекулярных взаимодействий [1–18]. Основной физический параметр, измеряемый во многих исследованиях и одновременно предмет постоянного теоретического осмысления — время жизни отрицательных молекулярных ионов (ОМИ).

Как известно, автораспадное состояние ОМИ, образованное в результате захвата теплового электрона, нестабильно. Характер его разрушения определяется следующими каналами: выбросом электрона (автоотщепление) и диссоциацией по одному или нескольким направлениям с образованием фрагментарных отрицательных ионов (диссоциативный захват электронов, или ДЗЭ). Данные конкурирующие каналы характеризуются соответствующими временами — временем жизни относительно автоотщепления τ_a и относительно диссоциации τ_d . Эти времена определяют эволюцию временно живущего ОМИ, и позволяют судить о механизме перераспределения избыточной энергии в ОМИ после его образования. К сожалению, невозможно одновременно измерить экспериментально τ_a и τ_d . В большинстве случаев следует говорить о времени разрушения автораспадного состояния τ , связанном с константой распада ОМИ k согласно формуле $\tau = 1/k$.

Подавляющее большинство экспериментальных данных о времени жизни ОМИ получено на времяпролетных (метод Эдельсона [4]) и статических (метод Хвостенко [1]) масс-спектрометрах. В основе этих методов лежит предположение, что ОМИ после своего образования в камере столкновений распадаются по

экспоненциальному закону. Справедливость этого утверждения поначалу ни у кого не вызывала сомнений. Однако по мере накопления экспериментальных данных стало непонятно, почему значения времени жизни одних и тех же ОМИ (безусловный лидер здесь — ионы SF_6^-), измеренные на масс-спектрометрах различного типа, имеют разброс более чем в два порядка. Часть авторов [1,5–7] такую большую разницу в величинах τ объясняют разными условиями эксперимента, не подвергая сомнению сам экспоненциальный характер распада ОМИ. Авторы работ [8,9], ссылаясь на работу Клотса [19], обсуждают еще один возможный источник экспериментальных разногласий уже с точки зрения квазиравновесной теории (КРТ) [5]. Молекулярные анионы, если даже они образуются вследствие захвата моноэнергетичных электронов, будут охватывать диапазон энергий, отражающий тепловое распределение исходных нейтральных молекул. В результате в ионном источнике будут образовываться ОМИ с разной избыточной энергией, а значит, и с различными временами жизни. Очевидно, что в этом случае распад ОМИ будет носить явно неэкспоненциальный (точнее — многоэкспоненциальный) характер, а измеряемое время τ будет зависеть от времени пролета ионов до детектора и температуры камеры столкновений.

Вскоре после работ [4–11] неэкспоненциальность распада ионов SF_6^- была впервые экспериментально обнаружена Одом и др. [14]. На масс-спектрометре ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) в зависимости от времени наблюдения соответствующие значения времени $\tau(SF_6^-)$ изменялись от $50\mu s$ до $10ms$. Аналогичный результат для ионов SF_6^- , $C_6F_6^-$ был получен совсем недавно при изучении реакций переноса ридберговских высоковозбужденных электронов [15,16], в экспериментах с электростатическим круговым накопителем ионов

ELISA [17]. В работе [13] это же явление было обнаружено для молекулярных анионов о-корборана-12 на статическом масс-спектрометре. Эти исследования фактически подтвердили гипотезу Клотса [19] о необходимости учета теплового распределения нейтральных молекул-мишеней по энергиям для корректного описания распада ОМИ в рамках КРТ [5,19] и статистической теории RRKM [20,21].

В настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние бальмановского распределения нейтральных молекул-мишеней по колебательным состояниям на время жизни ОМИ. Цель работы — на основе нового экспериментального материала и простой теоретической модели показать фундаментальное воздействие этого фактора на многоэкспоненциальный характер распада молекулярных анионов и, как следствие — на величину измеряемого времени жизни ОМИ на масс-спектрометрах различного типа.

Эксперимент

Значения времени жизни ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ и C_6F_6^- были измерены на статическом масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для регистрации отрицательных ионов (ОИ) в режиме резонансного захвата электронов (РЗЭ) [1,22]. Ширина распределения электронов по энергии составляла 0.3–0.4 eV на полувысоте, ток электронов $\sim 1 \mu\text{A}$, ускоряющее напряжение — 4 kV. Калибровку шкалы энергии электронов проводили по максимумам кривых эффективного выхода (КЭВ) ионов SF_6^- из SF_6 (0) и C_6H_5^- из C_6H_6 (8.0 eV).

Методика измерения среднего времени относительно автоотщепления подробно описана в работах [1,23]. Она позволяет оценивать время τ_a порядка нескольких микросекунд при использовании известных величин — времени пролета в бесполовой области (для ионов SF_6^- — 6 μs) и стандарта времени жизни $\tau_a(\text{SF}_6^-) = 68 \mu\text{s}$, выбранного согласно данным работы [9]. С учетом вышесказанного очевидно, что использование такого стандарта может привести к появлению значительной систематической погрешности. С целью ее исключения нами были внесены существенные изменения в систему регистрации ОМИ. Вместо усилителя постоянного тока был использован импульсный усилитель. Это позволило вести запись КЭВ в режиме счета импульсов так же, как это делалось в работах [4–10].

Квантово-химические расчеты частот колебаний нейтральных молекул SF_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и C_6F_6 и соответствующих им молекулярных анионов выполнены полуэмпирическим методом AM1 из стандартного пакета квантово-химических программ NucleusChem версии 7. Данные расчеты подтвердили близость частот колебаний нейтральных молекул и ионов. Среднегеометрическая частота, используемая нами при расчетах времени жизни ОМИ, совпадала для молекул и анионов в пределах $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены КЭВ ОМИ SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ и C_6F_6^- при 70°С. Там же показана зависимость от энергии электронов соответствующей нейтральной компоненты. Обращает на себя внимание тот факт, что форма пика ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ и C_6F_6^- практически повторяет форму КЭВ ионов SF_6^- .

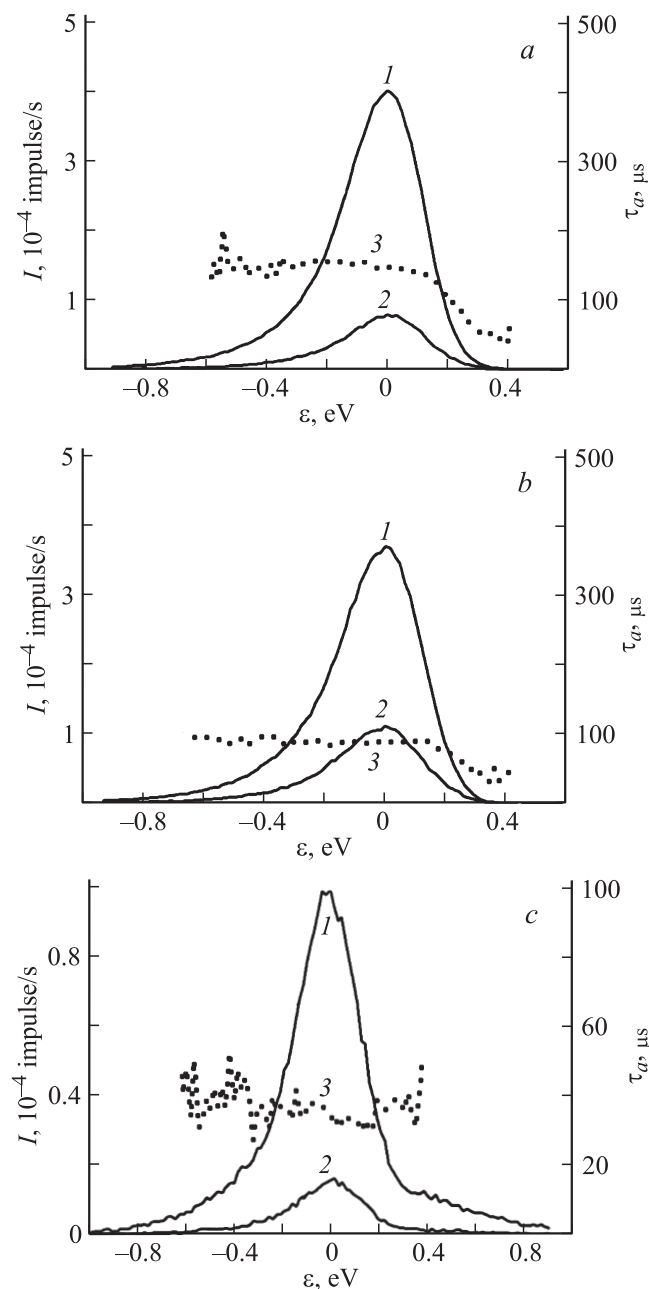


Рис. 1. Кривые: 1 — зависимость $I(\epsilon)$ интенсивности тока ионов SF_6^- (a), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ (b), C_6F_6^- (c) от энергии электронов; 2 — зависимость $I(\epsilon)$ интенсивности тока нейтралей SF_6 (a), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (b), C_6F_6 (c) от энергии электронов; 3 — зависимость $\tau_a(\epsilon)$ времени жизни ионов SF_6^- (a), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ (b), C_6F_6^- (c) от энергии электронов.

Таблица 1. Экспериментальные значения времени жизни τ_a ОМИ (границы временного окна на статических и времяпролетных масс-спектрометрах приведены при ускоряющем напряжении 4 кВ)

ОМИ	τ_a μ s	Ссылка	Тип масс-спектрометра	Границы временного окна, μ s	
				нижняя	верхняя
SF ₆ ⁻	150	Данная работа	Статический масс-спектрометр МИ-1201	24	30
	10	Edelson D. et al. [4]	Специально сконструированный времяпролетный масс-спектрометр	~ 1	~ 6
	25	Compton B.E. et al. [5]	Времяпролетный масс-спектрометр Vebdix (модель 14-206)	~ 1	~ 9
	25.8	Stockdale J.A.D. et al. [6]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	~ 9
	32	Christophorou L.G. [7]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	~ 9
	70	Harland P.W., Thynne J.C.J. [8]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	68	Harland P.W., Thynne J.C.J. [9]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	67	Harland P.W., Thynne J.C.J. [10]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	500	Henis J.M.S., Mabie C.A. [11]	ИЦР	~ 1	~ 1000
	50–10 ⁴	Odom R.W. et al. [14]	ИЦР	~ 1	~ 10 ⁴
C ₆ H ₅ NO ₂ ⁻	90	Данная работа	Статический масс-спектрометр МИ-1201	22.5	27.5
	47.3	Harland P.W., Thynne J.C.J. [9]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	~ 26
	17.5	Haff W.T. et al. [2]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	~ 8
C ₆ F ₆ ⁻	35	Данная работа	Статический масс-спектрометр МИ-1201	27.2	33.9
	12	Haff W.T. et al. [12]	Времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	10

Это позволяет предположить, что молекулы C₆H₅NO₂ и C₆F₆, так же как и молекулы шестифтористой серы, захватывают тепловые электроны в очень узком диапазоне энергий электронов [24] и поэтому их естественную форму КЭВ можно приближенно аппроксимировать δ -функцией [1]. При этом экспериментально наблюдаемая форма КЭВ ионов SF₆⁻, C₆H₅NO₂⁻ и C₆F₆⁻ соответствует

зеркальному отражению распределения электронов по энергии в камере столкновений.

Отсутствие фрагментарных и метастабильных пиков ионов при тепловых энергиях электронов позволяет пренебречь каналами диссоциации ОМИ SF₆⁻, C₆H₅NO₂⁻, C₆F₆⁻. Следовательно, в представленном случае единственным каналом распада рассматриваемых ОМИ в

данной области энергий можно считать канал автоотщепления электрона. Зависимости времени жизни $\tau_a(\varepsilon)$ от энергии электрона (в пределах резонанса) для ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$, C_6F_6^- приведены на рис. 1, $a-c$ соответственно. Они показывают, что $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{F}_6^-)$ практически не зависят от энергии электрона.

В табл. 1 значения $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{F}_6^-)$ указаны в максимумах КЭВ и там же для сравнения приведены известные литературные данные.

Из табл. 1 видно, что измеренные нами величины времени жизни ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$, C_6F_6^- значительно отличаются от соответствующих значений, полученных на масс-спектрометрах ИЦР и времяпролетного типа. С учетом результатов настоящей работы разброс в ряду значений $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ составляет уже порядок величины и более, даже без включения в этот ряд данных масс-спектрометрии ИЦР. С позиций экспоненциального закона распада такую большую разницу в значениях τ_a невозможно объяснить, не ссылаясь на различные условия эксперимента. К последним обычно относят фокусирующие свойства нейтральных и заряженных частиц, условия в источнике ионов (температура, давление, распределение электронов по энергиям), эффективность детектирования заряженных и нейтральных частиц [5,8,9]. Безусловно, все эти факторы способны привести к различным систематическим ошибкам при измерении τ_a на разных типах приборов. Вызывает сомнение лишь величина этой систематической погрешности (вплоть до 1000%), тем более что условия образования и детектирования анионов во всех времяпролетных и статических масс-спектрометрах являются сходными.

Вместе с тем есть еще одна возможность возникновения значительной систематической ошибки, но уже с позиций многоэкспоненциального характера распада ОМИ. В этом случае все ОМИ, образующиеся в ионном источнике, распределены по группам различной численности, имеющим значительный разброс по времени τ_a . Очевидно, что измеряемое значение τ_a будет сильно зависеть от размера и границ временного окна, в котором производится эксперимент. Чем больше размеры этого временного окна, и чем дальше его границы от момента образования ОМИ в источнике ионов, тем более долгоживущие ОМИ детектируются системой регистрации. Возвращаясь к табл. 1, легко заметить, что последний вывод не противоречит экспериментальным данным. Однако для окончательного выбора в пользу многоэкспоненциального характера распада ОМИ необходимо количественно оценить его влияние на измеряемое время жизни. Для этого фактически надо знать функцию распределения молекулярных анионов по временам жизни.

Расчет распределения молекулярных анионов по временам жизни

Как известно, процесс захвата тепловых электронов многоатомными молекулами происходит по механиз-

му колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса [1]. Время жизни такого резонанса напрямую зависит от величины избыточной колебательной энергии (E_i) молекулярного аниона [5], которая, в свою очередь, определяется суммой трех слагаемых: кинетической энергии налетающего электрона (ε), энергии адиабатического электронного сродства (ЕА) и первоначального запаса колебательной энергии молекулы-мишени (E_{vib}). Для тепловых электронов $\varepsilon \cong 0$, поэтому в нашем случае $E_i = EA + E_{\text{vib}}$ и функция первоначального распределения ОМИ по величине избыточной внутренней энергии, по сути, определяется функцией первоначального распределения молекул-мишеней по величине колебательной энергии. Далее, следуя идее Клотса [19], учтем тепловое распределение нейтральных молекул-мишеней по колебательным состояниям (оно устанавливается при напуске исследуемого вещества путем многократных столкновений молекул-мишеней со стенками камеры столкновений). Для этого воспользуемся квантовым приближением и статистикой Больцмана. В нелинейной молекуле, состоящей из n атомов, происходит $3n-6$ разных колебаний, каждое — со своей частотой ω_i (в cm^{-1}), поэтому колебательная сумма по состояниям молекулы равна произведению сумм по состояниям для каждого из этих колебаний:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \left(1 - \exp \left[-\frac{hc\omega_i}{kT} \right] \right)^{-1}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света; k — константа Больцмана.

В рамках приближения независимых гармонических осцилляторов относительную заселенность отдельных колебательных состояний определим по закону распределения Больцмана:

$$\frac{N_{v_1 v_2 \dots v_n}}{N} = \prod_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{\exp \left[-v_i \frac{hc\omega_i}{kT} \right]}{\left(1 - \exp \left[-\frac{hc\omega_i}{kT} \right] \right)^{-1}} \right), \quad (2)$$

где v_i — колебательное число i -го колебания с частотой ω_i ; $N_{v_1 v_2 \dots v_n}$ — число молекул в колебательном состоянии ($v_1 v_2 \dots v_n$); N — суммарное число молекул. Расчет по формуле (2) при температуре $T = 343$ К (температура камеры столкновений) показал, что относительная заселенность основного колебательного состояния $(0, 0, \dots, 0)$ молекул SF_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и C_6F_6 составляет соответственно 3.3, 2.6 и 0.3%. Это означает, что еще до захвата электрона большинство молекул находится в разных колебательно-возбужденных состояниях. Взаимодействие такого статистического ансамбля с тепловыми электронами приведет к образованию молекулярных анионов, распределенных по величине избыточной энергии и соответственно — по величине времен жизни τ_a .

Для количественной оценки времен жизни ОМИ в зависимости от колебательного возбуждения молекулы-мишени воспользуемся простой статистической моделью Илленбергер-Смирнова-Компанейца [25]. Согласно

этой модели, время жизни ОМИ относительно автоотщепления определяется выражением

$$\tau_a = \tau_0 \frac{n(R^-)}{n(R_m)}, \quad (3)$$

где τ_0 — характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, $n(R_m)$ и $n(R^-)$ — число колебательных состояний при конфигурации ядер, ответственной за захват электрона и конфигурации ядер, соответствующей максимальной энергии связи электрона (другими словами, число колебательных состояний молекулы и иона соответственно). Модель является частным следствием статистической теории RRKM в форме [21], основана на приближении Борна–Оппенгеймера и на предположении, что избыточная энергия отрицательного иона полностью перешла в его колебательную энергию. Статистика движения ядер рассматривается в рамках теории Компанейца, когда все колебательные частоты молекулы одинаковы и равны ω (в cm^{-1}). В таком случае полное число колебательных возбуждений ОМИ равно $p_E = E/hc\omega$, где E — избыточная энергия ОМИ. Полное число вариантов распределения энергии E по колебательным степеням свободы определяется формулой:¹

$$n = \frac{(p_E + s - 1)!}{p_E!(s - 1)!}, \quad (4)$$

где s — полное число колебательных степеней свободы молекулярного аниона.

Все основные параметры модели Иллинбергера–Смирнова–Компанейца (характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, число колебательных состояний ОМИ и молекулы-мишени в зависимости от колебательного состояния мишени) определены нами по следующим формулам:

$$\tau_0 = \frac{\sum_{i=1}^s \frac{1}{c\omega_i}}{s}, \quad (5)$$

$$n(R^-) = \frac{(p + v + s - 1)!}{(p + v)!(s - 1)!}, \quad (6)$$

$$n(R_m) = \frac{(v + s - 1)!}{(v)!(s - 1)!}. \quad (7)$$

Здесь $v = \sum_{i=1}^s v_i$ — суммарное колебательное число ОМИ; $p = \frac{EA}{hc\omega_0}$ — полное число колебательных возбуждений молекулярного аниона при $v = 0$; τ_0 — время одного колебания, усредненное по всем колебательным частотам молекулы; $\omega_0 = \frac{1}{c\tau_0}$ — характерная частота колебаний молекулы в cm^{-1} .

¹ Эта формула комбинаторики для числа сочетаний с возвращением p элементов из s . Она определяет число способов, которыми можно, например, распределить p_E одинаковых шаров по s различным ящикам.

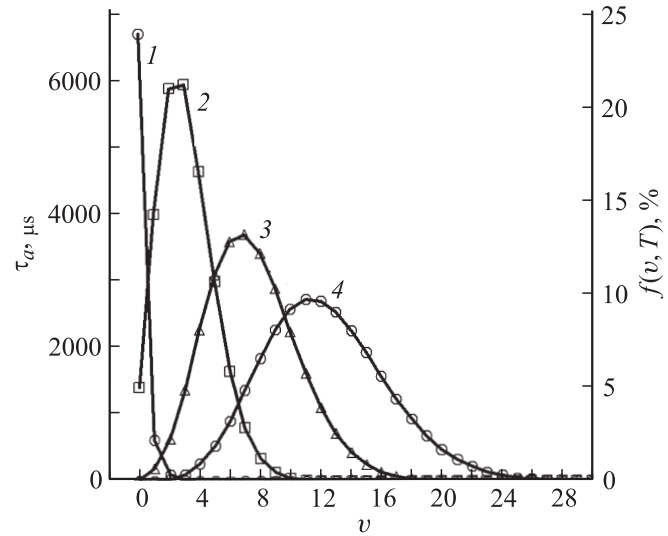


Рис. 2. Кривая 1 — зависимость $\tau_a(v)$ времени жизни анионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от суммарного колебательного числа молекулы-мишени; 2, 3, 4 — заселенности колебательных состояний $f(v, T)$ молекул-мишеней при $T = 343, 500$ и 650 К соответственно.

Расчет первоначального распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям проведем по формуле (2) при условии $\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_n = \omega_0$. В этом случае относительная заселенность (или доля) молекул с суммарным колебательным числом v будет определяться следующим выражением:

$$\frac{N_v}{N} = f(v, T) = \frac{\exp\left[-v \frac{hc\omega_0}{kT}\right]}{\left(1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_0}{kT}\right]\right)^{-s}} \frac{(v + s - 1)!}{(v)!(s - 1)!}. \quad (8)$$

Очевидно, что

$$\sum_{v=0}^{\infty} f(v, T) = 1,$$

однако для практических расчетов с большим запасом можно ограничиться суммами от $v = 0$ до 50. Доля молекул с более высоким суммарным колебательным числом ничтожно мала (табл. 2).

В табл. 2, для примера, приведены результаты расчета функции $f(v, T)$ при $T = 343$ К и зависимость времени жизни τ_a от колебательного числа v для молекул и анионов нитробензола соответственно.

На рис. 2 этот материал представлен в виде соответствующих кривых, дополнительно представлены графики функций $f(v, T)$ при $T = 500$ и 650 К. Легко видеть, что с увеличением суммарного колебательного числа от $v = 0$ до 9 время жизни ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ уменьшается почти на пять порядков — от 6744.6 до 0.1 μs . При этом максимум заселенности колебательных состояний приходится на значение $v = 3$. С ростом температуры график функции $f(v, T)$ размывается: при неизменной площади под кривой $f(v, T)$ ее полуширина увеличивается, а максимум смещается в область более высоких

Таблица 2. Результаты расчета функции $f(v, T)$ при $T = 343$ К для молекул $C_6H_5NO_2$ и зависимость времени жизни τ_a от колебательного числа v для анионов $C_6H_5NO_2^-$

v	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\tau_a(v), \mu s$	6744.6	632.3	110.2	26.9	8.2	2.9	1.2	0.5	0.3	0.1
$f(v, 343 \text{ К}), \%$	5.0	14.4	21.1	21.3	16.7	10.7	5.9	2.9	1.3	0.5

значений v . Таким образом, с ростом температуры увеличивается доля молекул-мишеней с более высоким значением колебательного числа v , что, очевидно, должно привести к уменьшению измеряемого времени жизни ОМИ. Этот вывод полностью подтверждается проведенными ниже расчетами (см. далее рис. 5).

Расчет измеряемого времени жизни на статическом и времяпролетном масс-спектрометрах

С экспериментальной точки зрения измерить зависимость τ_a от колебательного возбуждения молекулы-мишени не представляется возможным. Для каждого типа масс-спектрометра доступно свое временное окно (время наблюдения), которое и определяет измеряемое время жизни при данной температуре камеры столкновений. Так как подавляющее большинство экспериментальных данных о времени жизни ОМИ получено на времяпролетных и статических масс-спектрометрах, то важно знать количественную оценку измеренных τ_a исходя из многоэкспоненциального характера распада ОМИ.

Ниже приведены формулы (9)–(11) для расчета измеряемого времени жизни ОМИ для статического масс-спектрометра (рис. 3) и аналогичные формулы (12)–(14) для времяпролетного спектрометра (рис. 4):

$$N_i(T) = \sum_{v=0}^{50} N_0 f(v, T) P(v) \exp\left(-\frac{t_{13}}{\tau_a(v)}\right), \quad (9)$$

$$N_n(T) = \sum_{v=0}^{50} \left[N_0 f(v, T) P(v) \exp\left(-\frac{t_{13} - t_{23}}{\tau_a(v)}\right) - N_0 f(v, T) P(v) \exp\left(-\frac{t_{13}}{\tau_a(v)}\right) \right], \quad (10)$$

$$t(T) = \frac{t_{23}}{\ln\left(\frac{N_i(T) + N_n(T)}{N_i(T)}\right)}, \quad (11)$$

$$N_i(T) = \sum_{v=0}^{50} N_0 f(v, T) P(v) \exp\left(-\frac{t_{12}}{\tau_a(v)}\right), \quad (12)$$

$$N_n(T) = \sum_{v=0}^{50} \left[N_0 f(v, T) P(v) - N_0 f(v, T) P(v) \exp\left(-\frac{t_{12}}{\tau_a(v)}\right) \right], \quad (13)$$

$$t(T) = \frac{t_{12}}{\ln\left(\frac{N_i(T) + N_n(T)}{N_i(T)}\right)}. \quad (14)$$

В формулах (9)–(14): t_{13}, t_{23} — время пролета ионов на участках траектории 1–3 и 2–3 соответственно (см. рис. 3); t_{12} — время пролета ионов на участке траектории 1–2 (см. рис. 4); $P(v)$ — вероятность захвата теплового электрона в зависимости от колебательного

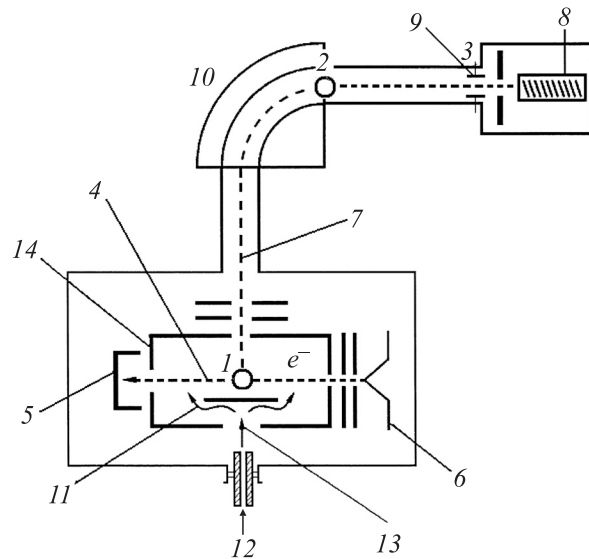


Рис. 3. Схематическое изображение статического масс-спектрометра МИ-1201 [22], 4 — электронный пучок, 5 — коллектор электронов, 6 — катод, 7 — ионный луч, 8 — вторичный электронный умножитель, 9 — отклоняющие пластины, 10 — 90-градусный секторный магнитный анализатор, 11 — выталкивающий электрод, 12 — исследуемое вещество, 13 — молекулярный пучок, 14 — камера столкновений.

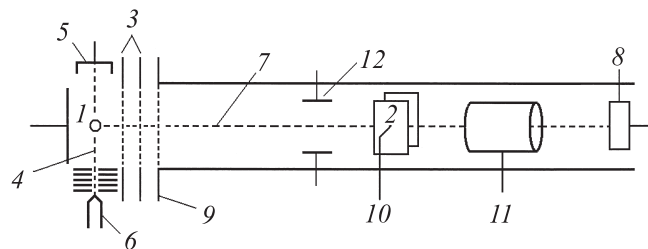


Рис. 4. Схематическое изображение времяпролетного масс-спектрометра Vendix (модель 14-206) [18], 3 — ионные фокусирующие сетки, 4–8 — то же, что на рис. 3, 9 — ускоряющая сетка, 10 — горизонтальные отклоняющие пластины, 11 — ионная линза, 12 — вертикальные отклоняющие пластины.

Таблица 3. Расчетные данные для времени жизни ОМИ

ОМИ	EA, eV	ω_0, cm^{-1}	Время пролета ионов при ускоряющем напряжении в 4 kV, μs			$\tau_a, \mu\text{s}$					
			t_{13}	t_{23}	t_{12}	статический масс-спектрометр МИ-1201			времяпролетный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)		
						$P(v)$			$P(v)$		
						1	2	3	1	2	3
SF_6^-	1.49 [26] 1.07 [27]	379.6	30	6	9.5	93.2 44.0	64.7 32.3	29.6 24.1	20.9 5.6	12.8 3.8	1.6 1.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$	1.0 [28]	568.1	27.5	5.5	8.1	75.9	53.4	29.2	16.7	10.5	2.2
C_6F_6^-	0.52 [29]	431.7	33.9	6.8	10	35.4	28.4	25.1	1.9	1.6	0.6

Примечание. Цифрами 1, 2, 3 обозначены функции $P(v) = \text{const}$, $P(v) = A(v + 1)$ и $P(v) = B \exp(v)$ соответственно.

возбуждения молекулы-мишени; N_0 — число молекул-мишеней, находящихся в камере столкновений в области вытягивания ионов в единицу времени; $N_i(T)$ — количество ионов, регистрируемых умножителем в зависимости от температуры камеры столкновений; $N_n(T)$ — количество нейтралей, регистрируемых умножителем в зависимости от температуры камеры столкновений; $t(T)$ — измеряемое время жизни молекулярных анионов в зависимости от температуры камеры столкновений.

Результаты расчетов по формулам (3), (5)–(14) при $T = 343 \text{ K}$ представлены в табл. 3, а на рис. 5 приведены графики зависимости времени жизни ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от температуры камеры столкновений. Заметим, что единственным неизвестным параметром в формулах

(9)–(10) и (12)–(13) является функция зависимости вероятности захвата теплового электрона $P(v)$ (она пропорциональна сечению захвата электрона) от колебательного возбуждения молекулы-мишени. К сожалению, на сегодняшний день отсутствуют какие-либо количественные сведения о сечениях захвата тепловых электронов колебательно-возбужденными многоатомными молекулами. С достоверностью можно лишь сказать, что с ростом колебательного числа вероятность захвата также возрастает. Сложность проблемы усиливается еще и тем, что, строго говоря, сечение захвата теплового электрона зависит от значений колебательных чисел всех частот молекулы, т.е. является функцией многих переменных.

В рамках „равночастотного“ приближения Илленберга–Смирнова–Компанейца использовались три вида функций $P(v)$ для расчета времени жизни $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{F}_6^-)$: $P(v) = \text{const}$, $P(v) = A(v + 1)$ и $P(v) = B \exp(v)$, где A и B — постоянные, не зависящие от v . При переходе от функции $P(v) = \text{const}$ к функциям $P(v) = A(v + 1)$ и $P(v) = B \exp(v)$ расчетные значения времени τ_a достаточно умеренно уменьшаются и такой переход не оказывает какого-либо существенного влияния на поведение τ_a в ряду анионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$, C_6F_6^- (см. табл. 3).

В целом расчетные данные, приведенные в табл. 3, по порядку величины достаточно близки к экспериментальным результатам (см. табл. 1) и отражают все основные качественные закономерности по измерению $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{F}_6^-)$ на статических и времяпролетных масс-спектрометрах. Они подтверждают, что при многоэкспоненциальном распаде измеряемое по методу Эдельсона время жизни молекулярных анионов напрямую зависит от размера и границ временного окна (t_0, t), в котором производится эксперимент, а также от температуры камеры столкновений. С увеличением размеров $\Delta t = t - t_0$ и границ t_0, t этого временного окна увеличивается и измеряемое время τ_a . Например, на времяпролетном масс-спектрометре Bendix (модель 14-206) границы временного окна для ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ и

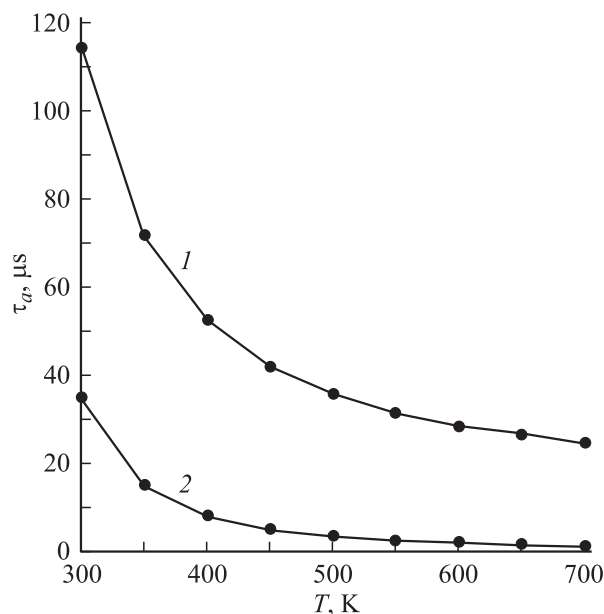


Рис. 5. Расчетные зависимости времени жизни ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от температуры камеры столкновений для статического масс-спектрометра МИ-1201 (1) и времяпролетного масс-спектрометра Bendix (модель 14-206) (2).

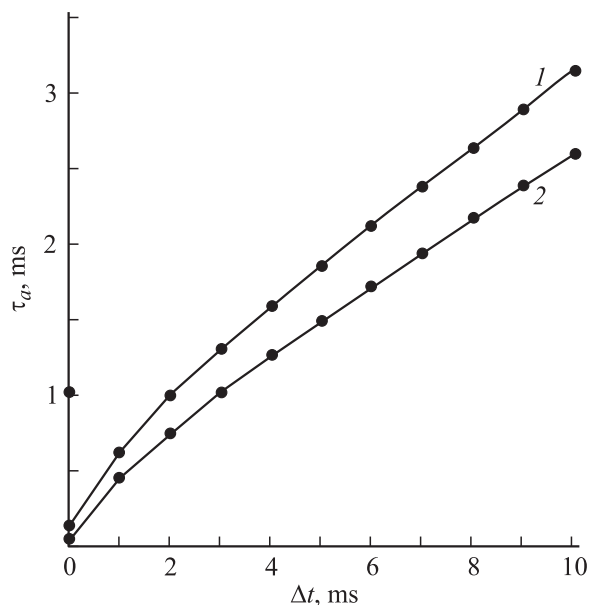


Рис. 6. Расчетные зависимости времени жизни ионов SF_6^- от размеров временного окна в экспериментах на статическом масс-спектрометре МИ-1201 (1) и на времяпролетном масс-спектрометре Vendix (модель 14-206) (2).

C_6F_6^- простираются от 0 до 8–10 μs , а на статическом МИ-1201 — от 22–27 до 30–34 μs и соответственно $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, $\tau_a(\text{C}_6\text{F}_6^-)$ на статическом масс-спектрометре в 4–10 раз больше, чем на времяпролетном. В этой связи интересны расчетные зависимости, полученные нами для времени жизни $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ в зависимости от размеров временного окна Δt (рис. 6).

На статическом масс-спектрометре $\Delta t = t_{23}$ (рис. 3), а на времяпролетном $\Delta t = t_{12}$ (см. рис. 4). Из рис. 6 следует, что с ростом значений времени t_{23} и t_{12} (такой рост Δt в эксперименте равен удлинению соответствующих участков траектории полета ионов) время $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ также увеличивается и при $\Delta t = 10$ ms достигает значений 3.1 и 2.6 ms соответственно. Данная закономерность в поведении кривой $\tau_a(\Delta t)$ хорошо воспроизводит результаты по измерению значений времени жизни ионов SF_6^- на масс-спектрометре ИЦР [14], где в зависимости от времени наблюдения (аналог Δt) соответствующее время $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ изменялось от 50 μs до 10 ms.

Заключение

Проведенные исследования показали, что основной причиной многоэкспоненциального характера распада ОМИ, образующихся при захвате тепловых электронов, является наличие максвелловского распределения нейтральных молекул по колебательным состояниям. Такое распределение устанавливается при напуске путем многократных столкновений молекул исследуемого вещества со стенками камеры. В результате после взаимодействия молекул-мишеней с электронами образующиеся

молекулярные анионы также распределены по величине избыточной колебательной энергии, а значит — и по величине времени жизни относительно автоотщепления электрона. Следствие такого многоэкспоненциального распада — зависимость измеряемого времени жизни ОМИ от температуры камеры столкновений, а также от размера и границ временного окна (другими словами, от времени наблюдения), в котором производится эксперимент. Имеющиеся литературные данные по значениям времени жизни одних и тех же ОМИ, полученных на масс-спектрометрах различного типа, полностью подтверждают последний вывод.

Важно отметить, что при многоэкспоненциальном распаде измеряемое время жизни τ_a уже не является характеристикой собственно отрицательного иона, а отражает эволюционные свойства целого статического ансамбля ионов. При использовании экспериментального параметра τ_a для корректного анализа этих свойств требуются знания о способе получения молекулярных анионов, размерах и границах временного окна при измерении τ_a , температуры камеры столкновений. Безусловно, на величину τ_a влияют и другие экспериментальные условия, о которых упоминалось выше, хотя, по нашим данным, влияние этих факторов не так велико, как ожидалось.

Авторы выражают благодарность В.С. Фалько за множество ценных замечаний, касающихся проведения экспериментальных измерений и интерпретации полученных данных.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32059-а).

Список литературы

- [1] Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. С. 160.
- [2] Naff W.T., Compton R.N., Cooper C.D. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. N 1. P. 212–222.
- [3] Christophorou L.G., Gant K.S., Anderson V.E. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1977. Vol. 73. P. 804–811.
- [4] Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. N 4. P. 917–918.
- [5] Compton B.E., Christophorou L.G., Huerst G.C., Reinhardt P.W. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. N 12. P. 4634–4639.
- [6] Stockdale J.A.D., Compton R.N., Schweinler H.C. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. N 4. P. 1502–1507.
- [7] Christophorou L.G. Atomic and Molecular Radiation Physics. London: Wiley-Interscience, 1971. 672 p.
- [8] Harland P.W., Thynne J.C.J. // Inorgan. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7. N 1. P. 29–31.
- [9] Harland P.W., Thynne J.C.J. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. N 23. P. 3517–3523.
- [10] Thynne J.C.J., Harland P.W. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 1973. Vol. 11. P. 137–147.
- [11] Henis J.M.S., Mabie C.A. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. N 8. P. 2999–3013.

- [12] *Naff W.T., Cooper C.D., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 6. P. 2784–2788.
- [13] *Шукин П.В., Муфтахов М.В., Мазунов В.А.* // XXII Всероссийск. шк.-симп. молодых ученых по химической кинетике. Программа и тезисы. Хим. фак. МГУ. 2004. С. 29.
- [14] *Odom R.W., Smith D.L., Futrel G.H.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1975. Vol. 8. N 8. P. 1349–1366.
- [15] *Cannon M., Liu Y., Suess L., Dunning F.B., Steil J.D. and Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. N 6. P. 064314 (10).
- [16] *Liu Y., Suess L., and Dunning F.B.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. N 21. P. 214313 (6).
- [17] *Rajput J., Lammich L., and Andersen L.H.* // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100. P. 153001 (4).
- [18] *Christophorou L.G.* // Advances in Electronics and Electron Physics. NY: Academic Press, 1978. Vol. 46. P. 56–125.
- [19] *Klots C.E.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 3. P. 1197–1199.
- [20] *J.C. Lorquet* // Mass-Spectrom. Rev. 1994. Vol. 13. N 3. P. 233–257.
- [21] *Robinson P.J., Holbrook K.A.* Unimolecular Reactions. London–NY: Wiley–Interscience, 1972.
- [22] *Пиеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Кухто А.В.* // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 5–13.
- [23] *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fokin A.I., Nafikova E.P.* // Chem. Phys. 2004. Vol. 298. P. 263–266.
- [24] *Fox R.E., Hickam W.M.* // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. N 4. P. 642–647.
- [25] *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 731–766.
- [26] *Berri R.S.* // Chem. Rev. 1969. Vol. 69. P. 533–542.
- [27] *Chen E.C.M., Wiley J.R., Batten C.F., Wentworth W.E.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 88–94.
- [28] *Desfrancois C., Periquet V., Lyapustina S.A., Lippa T.P., Robinson D.W., Bowen K.H., Nonaka H., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. N 10. P. 4569–4576.
- [29] *Dillow G.W., Kebarle P.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 5592–5596.