

02

Внутренняя конверсия как основной механизм стабилизации долгоживущих молекулярных отрицательных ионов

© А.С. Воробьев,¹ С.А. Пшеничнюк,^{1,2} Н.Л. Асфандиаров,¹ Е.П. Нафикова¹

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vendas@list.ru

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2013 г.)

На статическом масс-спектрометре методом резонансного захвата электронов исследована температурная зависимость среднего времени жизни отрицательных молекулярных ионов азобензола Ph-N=N-Ph^- от энергии захваченных электронов. С погрешностью $\sim 2-10\%$ произведен расчет данного семейства экспериментальных зависимостей. Показано, что стабилизация молекулярных анионов в надтепловой области энергий электронов происходит путем внутренней конверсии: серии быстрых безызлучательных переходов без изменения мультиплетности.

Введение

Как известно, при тепловых энергиях электронов ($0 \leq \varepsilon \leq kT$) основным механизмом образования долгоживущих (более $1 \mu\text{s}$) отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) в газовой фазе является колебательно-возбужденный резонанс Фешбаха [1]. Время жизни ОМИ относительно автоотщепления электрона (τ_a) в этом случае напрямую зависит от величины избыточной колебательной энергии (E_i) молекулярного аниона [2], которая в свою очередь определяется суммой трех слагаемых: кинетической энергии налетающего электрона (ε), энергии адиабатического сродства к электрону (EA_a) и первоначального запаса колебательной энергии молекулы-мишени (E_v). Избыточная энергия, распределяясь по колебательным степеням свободы, создает механизм задержки автоотщепления электрона: должно пройти значительное время, чтобы достаточная энергия накопилась на степени свободы системы, ответственной как за образование автораспадного состояния, так и за его распад [1,3]. Общеизвестно, что именно по такому механизму, происходит образование долгоживущих ОМИ при захвате электронов в тепловой области энергий молекулами с положительным значением сродства к электрону.

В отличие от тепловой области энергий электрона, механизм образования долгоживущих ОМИ при захвате „надтепловых“ электронов ($\varepsilon \gg kT$) не столь очевиден. Действительно, все известные в этой области энергий типы резонансов являются короткоживущими. Время жизни резонансов формы определяется временем туннелирования электрона сквозь центробежный барьер и составляет величину $\sim 10^{-10} - 10^{-15}$ s [4], а время жизни электронно-возбужденных фешбаховских резонансов не может превышать характерного излучательного времени $\sim 10^{-8}$ s. Очевидно, что необходим быстрый ме-

ханизм релаксации первоначального короткоживущего состояния ОМИ в долгоживущее.

В литературе выдвинуты несколько гипотез такого механизма релаксации: а) захват электрона по механизму электронно-возбужденного резонанса Фешбаха (ЭВРФ) с последующей стабилизацией ОМИ путем безызлучательного перехода в основное электронное состояние [5,6]; б) захват электрона по механизму резонанса формы (РФ) также с последующей внутренней конверсией ОМИ в основное электронное состояние [7,8]; в) захват электрона по механизму ЭВРФ и трансформацией иона-дублета путем интеркомбинационной конверсии в ион-квартет [9] и г) захват электрона с возбуждением плазменных мод [10]. Гипотезы а), б) и в) объясняют существование долгоживущих ОМИ в нескольких (чаще двух) резонансных пиках в интервале энергий от 0 до ~ 4 eV. Гипотеза г) обосновывает чрезвычайно большой и практически непрерывный диапазон энергий электронов (0–15 eV), при котором в газовой фазе образуются долгоживущие ОМИ фуллеренов [11,12] и их замещенных аналогов [12,13]. Авторы работы [10] по сути говорят о новом типе резонанса в сечениях рассеяния электронов молекулами: налетающий электрон тратит на возбуждение плазменных колебаний (плазмонов) всю энергию и с близкой к нулю энергией сам захватывается молекулой. Однако очевидно, что этот механизм вовсе не гарантирует существование долгоживущих ОМИ, ведь время жизни плазмонов составляет величину $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ s [14]. К сожалению, авторы этой модели ничего не говорят о том, что происходит с анионами фуллерена после захвата электрона, но признают [15], что константа скорости автоотщепления электрона целиком определяется величиной избыточной энергией ОМИ. Последнее означает, что долгоживущим в анионах фуллерена (и его производных) все же является основное электронное состояние.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что как бы ни был важен механизм первоначального захвата электрона, за аномально большое время жизни молекулярных анионов в надтепловой области энергий ответственно не начальное, а конечное долгоживущее электронное состояние ОМИ. Большинство авторов сходится во мнении, что им является основное электронное состояние. Оно образуется из начального короткоживущего электронного состояния путем серии быстрых ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-14} с [16,17]) безызлучательных переходов без изменения мультиплетности (внутренняя конверсия). При этом не происходит потерь энергии на излучение, и вся избыточная энергия ОМИ преобразуется в колебательную энергию. Полученное таким образом состояние аналогично состоянию долгоживущих ОМИ, образующихся при захвате тепловых электронов по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха. Оно же подобно автоионизационному состоянию фрагментарных ионов с энергией колебательного возбуждения, превышающей средство радикалов к электрону [1].

Главный аргумент в пользу описанного выше механизма стабилизации ОМИ — монотонное и достаточно быстрое падение среднего времени жизни ОМИ в зависимости от энергии электронов [6,8]. Действительно, при отсутствии потерь энергии на излучение, избыточная энергия ОМИ увеличивается с ростом энергии захваченных электронов, что и должно привести к падению времени жизни. При этом единственное и существенное возражение против этого аргумента — это величина избыточной энергии. Например, для некоторых резонансных состояний анионов антрахинона она может достигать величины ~ 4 eV („эффективная“ колебательная температура [8] $T_{ve} \approx 1200$ K), а для ОМИ фуллеренов и их производных ~ 20 eV [11,12] ($T_{ve} \approx 1950$ K). Будут ли ОМИ с такой значительной избыточной колебательной энергией долгоживущими?

Для ответа на этот вопрос в настоящей работе были впервые получены экспериментально, а затем рассчитаны в рамках статистической модели Илленбергера-Смирнова-Компанейца (ИСК) [3,18–20] зависимости среднего времени жизни ОМИ азобензола от энергии захваченных электронов при различных температурах камеры столкновений. Цель работы — показать, что при механизме стабилизации ОМИ путем внутренней конверсии расчетное и экспериментальное семейства данных зависимостей практически совпадают друг с другом. Выбор в качестве объектов исследования молекул азобензола обусловлен двумя причинами. Во-первых, в литературе до сих пор нет единой точки зрения на механизм образования долгоживущих ОМИ данными молекулами [6,21]. Во-вторых, эти „классические“ объекты достаточно хорошо изучены другими физическими методами [21], что позволяет использовать их результаты как корректные параметры при расчетах времен жизни.

Методика эксперимента

Времена жизни ионов Ph-N=N-Ph^- были измерены на статическом масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для регистрации отрицательных ионов (ОИ) в режиме резонансного захвата электронов (РЗЭ). Схема экспериментальной установки и ее подробное описание приведены в работе [22]. Описание аналогичных экспериментов, известных как спектроскопия диссоциативного захвата электронов (Dissociative Electron Attachment Spectroscopy), можно найти в обзоре [23]. Вкратце, сфокусированный пучок квазимонохроматических электронов пропускаться через ячейку столкновений, заполненную газом исследуемого вещества при давлениях, отвечающих парным столкновениям. Токи образующихся отрицательных ионов регистрировались масс-спектрометрически (секторное магнитное поле) в зависимости от энергии налетающих электронов в диапазоне энергий 0–15 eV. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0.4–0.5 eV на полувысоте, ток электронов ~ 1 μA , ускоряющее напряжение — 4 kV. Калибровку шкалы энергии электронов проводили по максимумам кривых эффективного выхода (КЭВ) ионов SF_6^- из SF_6 (0 eV) и C_6H_5^- из C_6H_6 (8.0 eV).

Для измерения температурных эффектов ячейка столкновений прогревалась до требуемой температуры. Молекулы исследуемого вещества достигали теплового равновесия путем многократных столкновений со стенками ячейки. Методика измерения среднего времени жизни относительно автоотщепления многократно описана в литературе [12,18,19,22]. Она позволяет измерять времена τ_a в интервале от 1 до ~ 1000 μs и диапазоне температур камеры столкновений от 80 до 220 °C.

Квантово-химические расчеты проводились методом теории функционала плотности с помощью программного пакета Gaussian [24]. Оптимизация геометрии молекулы Ph-N=N-Ph и ее аниона, расчет их колебательных частот, силовых констант выполнялись с использованием функционала B3LYP и стандартного базисного набора 6-31G(d).

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены КЭВ отрицательных ионов Ph-N=N-Ph^- и соответствующей им нейтральной компоненты [12] при температурах камеры столкновений 363, 423 и 483 K.

Легко заметить, что молекулы азобензола захватывают электроны в двух областях энергии с максимумами при ~ 0 и ~ 0.85 eV. В работах [6,21] доказано, что последняя полоса состоит из трех близко расположенных резонансных состояний. В спектре проходящих электронов они проявляются в виде двух пиков при энергиях 0.88 и 1.29 eV [21]. Сравнение КЭВ и зависимостей $\tau_a(u)$ времени жизни анионов азобензола от

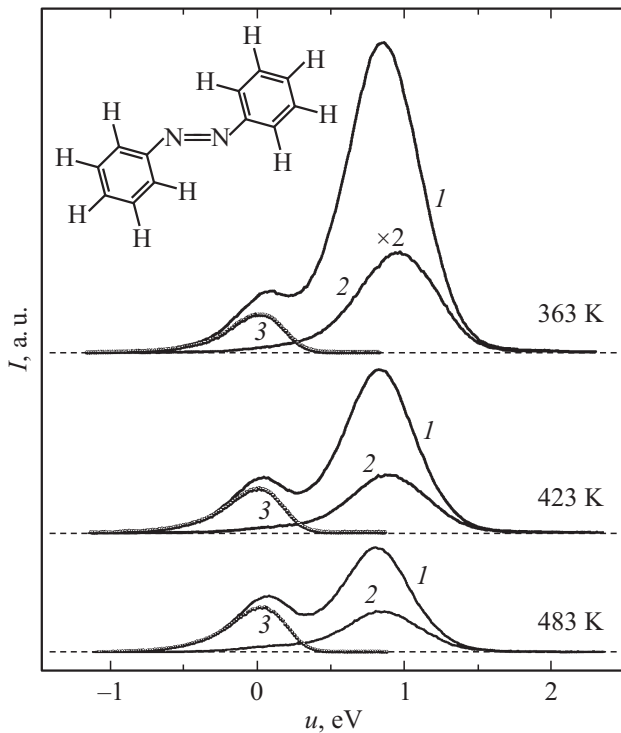


Рис. 1. Экспериментальные КЭВ при температурах ячейки столкновений 363, 423 и 483 К: 1 — зависимости $I(u)$ тока долгоживущих ОМИ азобензола Ph-N=N-Ph^- от энергии в максимуме кривой распределения электронов по энергии, 2 — зависимости $I(u)$ тока нейтральной составляющей Ph-N=N-Ph , 3 — зависимости $I(u)$ тока анионов гексафторида серы SF_6^- , отражающие форму распределения электронов по энергии (показаны для сравнения).

энергии электронов позволяет соотнести между собой указанные резонансы и их средние времена жизни (рис. 2 и табл. 1).

Обращает на себя внимание сразу несколько особенностей на семействе кривых $\tau_a(u)$. Во-первых, монотонное падение времени жизни в зависимости от энергии захваченных электронов при заданных температурах камеры столкновений. Во-вторых, постепенное исчезновение температурного эффекта $\tau_a(T)$ с увеличением энергии резонанса.¹ В-третьих, при энергиях выше максимума третьего резонанса, время жизни ОМИ азобензола практически перестает зависеть как от температуры камеры столкновений, так и от энергии захваченных электронов. В-четвертых, в максимуме первого резонанса при тепловых энергиях электрона температурный эффект неожиданно мал: в диапазоне температур 363–483 К его величина практически такая же, как и во втором резонансе $Pt \approx 0.13 \mu\text{s/K}$, а в диапазоне температур 363–423 К $Pt \approx 0$.

¹ Величину температурного эффекта при фиксированной энергии электронов ϵ в данном температурном интервале ΔT мы в дальнейшем будем характеризовать величиной $Pt = -\left(\frac{\Delta \tau}{\Delta T}\right)_{\epsilon=\text{const}}$, где $\Delta \tau$ — соответствующее изменение среднего времени жизни ОМИ.

Первые две особенности легко объясняются в рамках рассмотренного выше механизма стабилизации ОМИ посредством внутренней конверсии. С ростом энергии захваченного электрона ϵ , растет избыточная энергия резонанса $E_i = EA_a + E_v + \epsilon$, что и является причиной падения среднего времени жизни ОМИ. При этом в последнем выражении от температуры зависит только второе слагаемое — энергия колебательного возбуждения E_v молекулы-мишени. С ростом энергии электронов вклад этого слагаемого в общую сумму E_i уменьшается. Это приводит к постепенному уменьшению температурного эффекта вплоть до его полного исчезновения [19]. Третья и четвертая особенности не имеют простого объяснения. Эти эффекты являются более „тонкими“, требующими более детальных расчетов. Подобные расчеты были проведены ранее в работах [18–20]. Однако их точность не позволила сделать однозначных выводов о происхождении „хвоста“ на семействе кривых $\tau_a(u)$, практически независимого ни от температуры камеры столкновений, ни от энергии электронов, а незначительный температурный эффект при тепловых энергиях электрона вообще ранее нами не наблюдался.

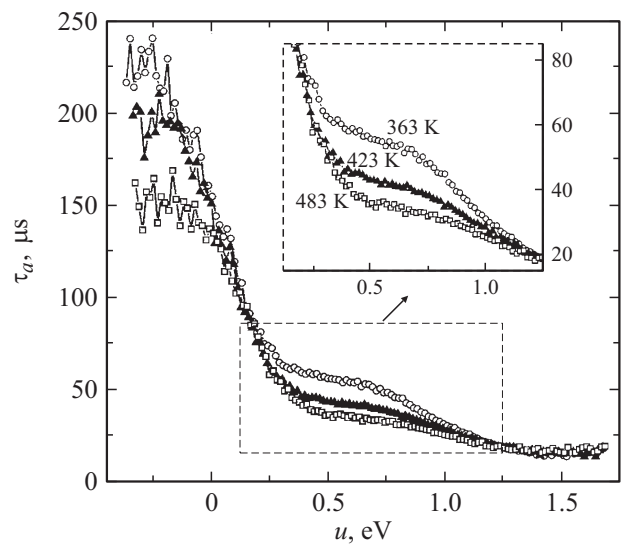


Рис. 2. Экспериментальные зависимости $\tau_a(u)$ времени жизни ОМИ азобензола от энергии налетающих электронов (в максимуме кривой распределения) при температурах ячейки столкновений 363, 423 и 483 К.

Таблица 1. Среднее время жизни ионов Ph-N=N-Ph^- τ_a в максимумах резонансных состояний ϵ_m (по данным спектроскопии проходящих электронов [21]) при различных температурах камеры столкновений

ϵ_m, eV	$\tau_a, \mu\text{s}$		
	363 К	423 К	483 К
0	150	150	134
0.88	42	36	30
1.29	17.5	17.5	17.5

Расчет среднего времени жизни молекулярных анионов азобензола

Времена жизни ОМИ были рассчитаны в рамках статистической модели ИСК [3]. Согласно этой модели, время жизни ОМИ относительно автоотщепления электрона определяется выражением

$$\tau_a = \tau_0 \frac{n(R^-)}{n(R_m)}, \quad (1)$$

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).

Все основные параметры модели (характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, число колебательных состояний ОМИ и молекулы-мишени в зависимости от колебательного состояния мишени) в ее наиболее простом варианте определены нами в работе [18]. С помощью этой модели было показано, что распад ОМИ носит многоэкспоненциальный характер, а измеряемое время жизни ОМИ зависит от температуры камеры столкновений, а также от размера и границ „временного окна“ (другими словами, от времени наблюдения), в котором производится эксперимент. Основные причины многоэкспоненциального распада: наличие больцмановского распределения нейтральных молекул-мишеней по колебательным состояниям [18] и аппаратной функции распределения электронов по энергиям в ионном источнике. Последняя причина была впервые учтена в работах [19,20].

В настоящей работе модель ИСК использовалась в существенно усовершенствованном виде. Число колебательных состояний молекулы и иона $W(E)$ с энергиями вплоть до E определялось методом прямого подсчета [25] на компьютере в среде программы Mathcad. Для сокращения времени расчета использовался метод аппроксимации. На начальном этапе для малого количества осцилляторов число колебательных состояний $W(E)$ рассчитывалось точно, на каждом дальнейшем шаге по мере вовлечения в расчет следующего осциллятора $W(E)$ аппроксимировалось функцией вида

$$W(E) = \exp \left[y_0 + A_1 \exp \left(-\frac{E}{t_1} \right) + A_2 \exp \left(-\frac{E}{t_2} \right) + A_3 \exp \left(-\frac{E}{t_3} \right) \right], \quad (2)$$

где $y_0, A_1, t_1, A_2, t_2, A_3, t_3$ — независимые от энергии параметры аппроксимирующей функции.

Необходимая точность расчета ($\leq 0.1\%$) контролировалась на каждом шаге вычислений, при этом точность конечного результата проверялась двумя способами:

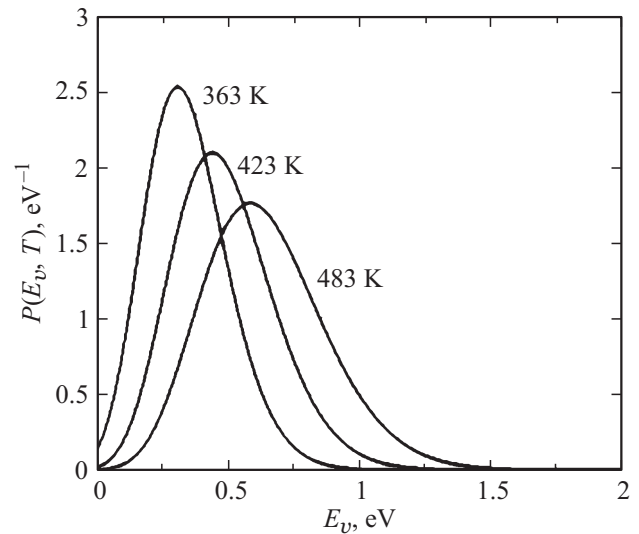


Рис. 3. Первоначальное больцмановское распределение $P(E_v, T)$ молекул-мишеней азобензола по суммарной колебательной энергии при разных температурах ячейки столкновений.

сравнением с контрольными точками при относительно малых энергиях E (для них еще возможен точный расчет) и сравнением с аналогичными вычислениями по менее точному ($\sim 1\%$) алгоритму Виттена–Рабиновича [25]. Все это позволило выразить число колебательных состояний молекулы и иона через функцию плотности $\rho_n(E)$ и $\rho_i(E)$ соответствующих энергетических состояний и использовать основную формулу модели ИСК в форме

$$\tau_a(E_v, \varepsilon) = \tau_0 \frac{\rho_i(EA_a + E_v + \varepsilon)}{\rho_n(E_v + \varepsilon)}. \quad (3)$$

Она по-прежнему предполагает [18], что вне зависимости от энергии захваченного электрона автоотщепление электрона происходит практически с нулевой энергией. Первоначальное больцмановское распределение молекул-мишеней по колебательной энергии (рис. 3) рассчитывалось по формуле

$$P(E_v, T) = \frac{\rho_n(E_v) \exp \left(-\frac{E_v}{kT} \right)}{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - \exp \left[-\frac{hc\omega_i}{kT} \right] \right)^{-1}}, \quad (4)$$

где N — число атомов в молекуле, ω_i — частота (в cm^{-1}) i -го колебания в молекуле, h — постоянная Планка, c — скорость света, k — константа Больцмана.

Для расчета измеряемого (усредненного) времени жизни, помимо функций $\tau_a(E_v, \varepsilon)$ и $P(E_v, T)$, необходимо знать сечения образования ОМИ. Строго говоря, сечение захвата электронов $\sigma(\varepsilon, E_{v1}, E_{v2}, \dots, E_{vn})$ является функцией многих переменных: энергии электрона ε и энергий $n = 3N - 6$ нормальных колебаний молекулы. При этом количество образующихся молекулярных

анионов N_i пропорционально произведению

$$N_i \propto \sigma(\varepsilon, E_{v1}, E_{v2}, \dots, E_{vn}) \times P(E_{v1}, E_{v2}, \dots, E_{vn}, T), \quad (5)$$

где $P(E_{v1}, E_{v2}, \dots, E_{vn}, T)$ — функция Больцмановского распределения по колебательным состояниям, которая в общем случае также является функцией многих переменных: энергий нормальных колебаний молекулы и температуры. Вести расчет времен жизни ОМИ в таком „многомерном“ представлении на сегодняшний день невозможно. В настоящей работе произведение (5) представлено в виде

$$N_i \propto \sigma(\varepsilon) \times P(E_v, T), \quad (6)$$

где $\sigma(\varepsilon)$ — зависимость сечения захвата от энергии электрона, $P(E_v, T)$ — Больцмановское распределение молекул по суммарной колебательной энергии $E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} E_{vi}$. Вид функций $\sigma(\varepsilon)$, $P(E_v, T)$ зависит от механизма первоначального захвата электронов и поэтому по-разному определялся в тепловой и надтепловой области энергий электронов.

В тепловой области, как мы предполагаем, зависимость $P(E_v, T)$ от E_v в общем случае носит пороговый характер: $P(E_v, T) = 0$ при $0 \leq E_v \leq E_{vt}$. В приближении (6) это является своеобразным проявлением скрытой зависимости σ от E_v . Расчеты колебательных частот (B3LYP/6-31G(d)) показывают, что оптимальные геометрии молекулы и ОМИ азобензола принадлежат к одной же точечной группе симметрии C_{2h} и имеют практически одинаковые частоты нормальных гармонических колебаний ω_i и соответствующие нормальные координаты Q_i . На рис. 4 для примера приведены типичные сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) ОМИ и молекулы азобензола вдоль двух из них: Q_1 (полносимметричное колебание) и Q_2 (неполносимметричное колебание).

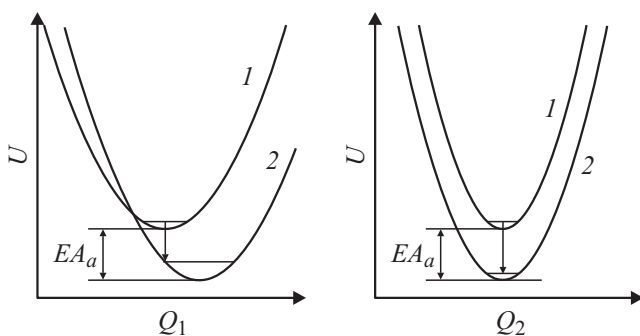


Рис. 4. Типичные сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) ОМИ и молекулы азобензола вдоль соответствующих нормальных координат: Q_1 (полносимметричное колебание) и Q_2 (неполносимметричное колебание): 1 — ППЭ молекулы, 2 — ППЭ ОМИ, E_{Aa} — адиабатическое сродство молекулы к электрону. Стрелками отмечен процесс вертикального захвата теплового электрона молекулой азобензола, находящейся в основном колебательном состоянии.

Они построены с использованием расчетных силовых констант, адиабатического сродства молекулы азобензола к электрону (E_{Aa}) и представляют собой обычные параболы. Как видно из рис. 4, после захвата электрона в ОМИ по сравнению с молекулой происходит сдвиг положения равновесия нормальных полносимметричных колебаний (координата Q_1). Равновесные положения ядер неполносимметричных колебаний (координата Q_2) при этом остаются неизменными. По закону сохранения энергии захват электрона с близкой к нулю энергией должен привести к увеличению энергии E_v в ОМИ по сравнению с молекулой на величину энергии E_{Aa} . Согласно принципу Франка–Кондона, для неполносимметричных колебаний наиболее вероятными будут переходы без изменения колебательного квантового числа v , а для полносимметричных — с изменением v . Последнее означает, что необходимый рост колебательной энергии при вертикальном захвате теплового электрона могут обеспечить лишь полносимметричные колебания. Более того, величина этого роста явно зависит от величины первоначальной колебательной энергии молекулы. Например, при захвате теплового электрона молекулой азобензола, находящейся в основном колебательном состоянии, энергия E_v увеличивается всего лишь на 0.21 eV. Для азобензола $E_{Aa} = 1.378$ eV, и поэтому указанный процесс возможен лишь при неvertикальном захвате, вероятность которого достаточно быстро падает с изменением колебательного квантового числа v . Рассмотренный пример подтверждает наше предположение о существовании отличной от нуля пороговой энергии E_{vt} колебательного возбуждения молекулы азобензола. Построенные сечения ППЭ иона и молекулы вдоль всех нормальных координат позволили оценить величину E_{vt} для молекулы азобензола как лежащую в пределах 0.2–0.5 eV.² Уточненное значение E_{vt} и вид зависимости $P(E_v, T)$ при $E_v > E_{vt}$ определялись исходя из функции первоначального Больцмановского распределения молекул-мишеней путем варьирования параметров β и $E_{v \max}$, где $E_{v \max}$ — энергия максимума кривой $\beta P(E_v, T)$, β — коэффициент сжатия. Как уже упоминалось выше, сечение захвата тепловых электронов $\sigma(\varepsilon)$ с большой степенью точности можно представить δ -функцией. Поэтому в данной области энергий $\sigma(\varepsilon)$ моделировалось нормированной прямоугольной функцией шириной $\sim 10^{-5}$ eV („псевдо“ δ -функция).

В надтепловой области энергий захват электрона молекулами азобензола происходит по механизму резонанса формы [21]. Добавочный электрон временно удерживается молекулой за счет действия комбинации

² Если пороговая энергия E_{vt} достаточно велика (смещение ППЭ ОМИ относительно ППЭ молекул очень мало), то захват тепловых электронов будет невозможен даже при очень высоких температурах молекул-мишеней. По-видимому, по этой причине некоторые молекулы, обладающие большим положительным сродством к электрону, не захватывают тепловых электронов. Хорошо известный пример такого поведения — молекулы пара-бензохинона ($E_{Aa} = 1.89$ eV) [8].

Таблица 2. Расчетные параметры и способ их определения

Расчетные параметры					Способ определения
Колебательные частоты молекулы и аниона азобензола					Gaussian [24], метод B3LYP/6-31G(d), шкалирование [26] по ИК-спектру [27]
$EA_a = 1.378 \text{ eV}$					Экспериментальные данные по фотоэлектронной спектроскопии анионов Ph-N=N-Ph ⁻ [28]
$t_1 = 27.9 \mu\text{s}, t_2 = 6.7 \mu\text{s}$					Калибровка по ионам SF ₆ ⁻ [29]
$f(\varepsilon, u)$					Моделируется по экспериментальной КЭВ ионов SF ₆ ⁻ [19,20]
Сечение захвата электронов $\sigma(\varepsilon)$ в надтепловой области энергий					Моделируется суммой гауссовых кривых по спектру проходящих электронов [21]
σ_{max} , а.е.	4.07	3.325	5.077	2.0	
ε_{max} , eV	0.8	0.98	1.24	1.98	
FWHM, eV	0.231	0.283	0.518	0.471	
$\rho_i(E), \rho_n(E)$					Рассчитываются прямым методом [25] на компьютере
$P(E_v, T)$	Тепловая область энергий				Исходя из функции $P(E_v, T)$ первоначального болцмановского распределения молекул-мишеней путем варьирования параметров β и $E_{v \text{ max}}$, где $E_{v \text{ max}}$ — энергия максимума кривой $\beta P(E_v, T)$, β — коэффициент сжатия
	Надтепловая область энергий				Рассчитывается по формуле (4)
$\tau_0 = 444.8 \text{ fs}$					Оценивается как усредненное по всем частотам время одного колебания в ОМИ [18]. Варьируемый параметр
$\alpha = 1$					α — варьируемый параметр

сил притяжения (поляризация и обменное взаимодействие) и центробежного отталкивания [1]. В этом случае, как мы предполагаем, первоначальное колебательное возбуждение молекулы-мишени не оказывает существенного влияния на сечение образования ОМИ, и поэтому вид зависимости $P(E_v, T)$ совпадает с функцией первоначального болцмановского распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям. Сечение захвата электронов $\sigma(\varepsilon)$ в данной области энергии моделировалось суммой гауссовых кривых по спектру проходящих электронов [21]. Полученные значения сечений σ_{max} и энергий ε_{max} в максимумах соответствующих резонансов вместе с их полуширинами FWHM приведены в табл. 2.

Для учета возможной конкуренции процессов автоотщепления электрона и внутренней конверсии в надтепловой области энергий (с момента образования ОМИ до момента его перехода в основное электронное состояние) был введен параметр α . С помощью параметра α учитывалась доля анионов, „доживших“ до перехода в основное электронное состояние (при условии, что указанные конкурирующие каналы независимы). С учетом вышесказанного итоговые формулы для расчета измеряемого (среднего) времени жизни ОМИ имеют

следующий вид:

$$N_{i2}(T, u) = \int_0^{\varepsilon_i} \int_{E_{vt}}^{\infty} N_0 j f(\varepsilon, u) \sigma(\varepsilon) P(E_v, T) \times \exp\left(\frac{-t_1}{\tau_a(E_v, \varepsilon)}\right) dE_v d\varepsilon + \alpha \int_{\varepsilon_i}^{\infty} \int_0^{\infty} N_0 j f(\varepsilon, u) \sigma(\varepsilon) P(E_v, T) \times \exp\left(\frac{-t_1}{\tau_a(E_v, \varepsilon)}\right) dE_v d\varepsilon, \quad (7)$$

$$N_{i1}(T, u) = \int_0^{\varepsilon_i} \int_{E_{vt}}^{\infty} N_0 j f(\varepsilon, u) \sigma(\varepsilon) P(E_v, T) \times \exp\left(\frac{-(t_1 - t_2)}{\tau_a(E_v, \varepsilon)}\right) dE_v d\varepsilon + \alpha \int_{\varepsilon_i}^{\infty} \int_0^{\infty} N_0 j f(\varepsilon, u) \sigma(\varepsilon) P(E_v, T) \times \exp\left(\frac{-(t_1 - t_2)}{\tau_a(E_v, \varepsilon)}\right) dE_v d\varepsilon, \quad (8)$$

$$t(T, u) = \frac{t_2}{\ln\left(\frac{N_{i1}}{N_{i2}}\right)}. \quad (9)$$

В формулах (6)–(8) t_1, t_2 — время пролета ионов до системы регистрации и в области дрейфа (бесполовая область перед детектором ионов [22]), ε_t — верхняя энергетическая граница для захвата тепловых электронов, $f(\varepsilon, u)$ — максвелло-гауссовская аппаратная функция распределения электронов по энергиям в зависимости от энергии захватываемого электрона и энергии в максимуме распределения [19–20], N_0, j — число молекул-мишеней в области вытягивания ионов и плотность потока электронов (задаются произвольно и не влияют на результаты расчета), $N_{i2}(T, u)$ — количество ионов, регистрируемых детектором в зависимости от температуры камеры столкновений и энергии в максимуме аппаратной функции распределения электронов по энергии, $N_{i1}(T, u)$ — количество ионов на входе в область дрейфа, $t(T, u)$ — измеряемое время жизни молекулярных анионов.

Сравнение экспериментальных результатов и данных расчета

На рис. 5, *a* показана расчетная зависимость $\tau_a(u)$ среднего времени жизни молекулярных анионов Ph–N=N–Ph[−] от энергии захваченных электронов при температуре ячейки столкновений, равной 423 К. КЭВ $I(u)$ анионов Ph–N=N–Ph[−] и нейтральной компоненты Ph–N=N–Ph при той же температуре приведены на рис. 5, *b*. Здесь же (рис. 5, *a, b*) для сравнения показаны соответствующие экспериментальные кривые. Все параметры, использованные в расчетах с указанием способа их определения, сведены в табл. 2

Сравнение между собой расчетных и экспериментальных кривых $\tau_a(u), I(u)$ выявило их совпадение с погрешностью ~ 2–10%. Максимальная погрешность (~ 10%) приходится на концевые участки кривых, где относительная экспериментальная ошибка примерно такая же. Погрешность расчета на серединном интервале энергий электрона ($u \sim 0–1.25$ eV) также не выходит за рамки экспериментальной и составляет величину ~ 2–5%. Такая достаточно высокая точность расчетов при тех же параметрах сохраняется и для других исследованных температур ячейки столкновений (363 и 483 К). Она позволяет с уверенностью интерпретировать все особенности на наблюдаемом семействе зависимостей $I(u)$ и $\tau_a(u)$ (рис. 1, 2).

Незначительный температурный эффект на временах жизни в тепловой области энергий электронов можно качественно объяснить исходя из полученного при расчетах распределения $P(E_v, T)$ молекул азобензола по колебательным состояниям (рис. 6).

Оно, как и предполагалось, носит явно пороговый характер ($E_{vt} \approx 0.3–0.35$ eV). Для оценки величины P_t

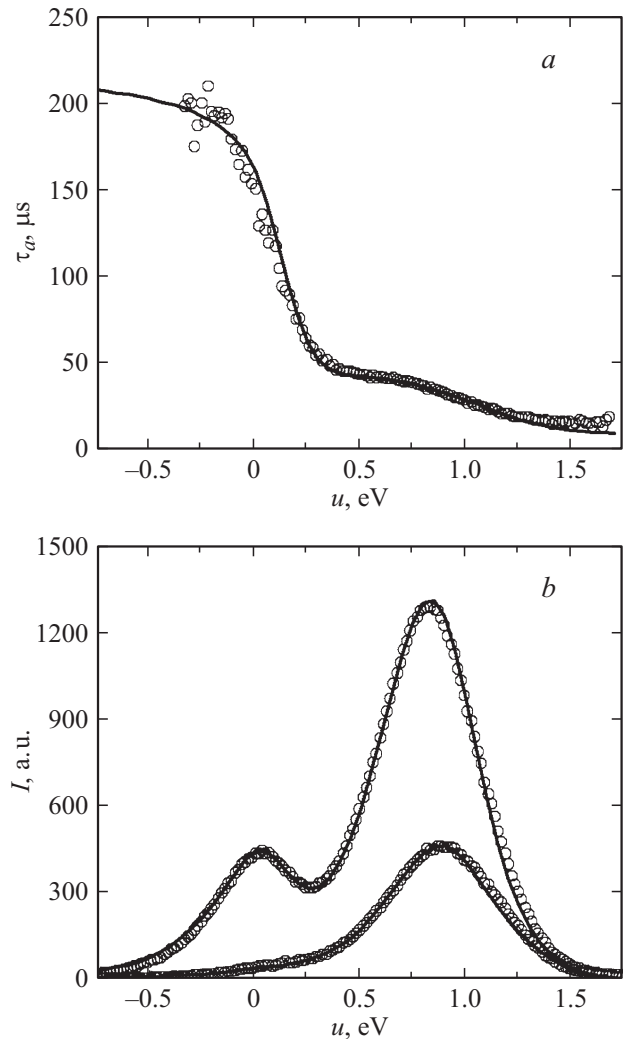


Рис. 5. Зависимость $\tau_a(u)$ (*a*) среднего времени жизни анионов Ph–N=N–Ph[−] от энергии захваченных электронов, КЭВ ОМИ Ph–N=N–Ph[−] и соответствующей нейтральной компоненты Ph–N=N–Ph (*b*) при температуре ячейки столкновений равной 423 К: сплошные линии — расчет, полые кружки — эксперимент.

достаточно рассчитать среднюю колебательную энергию молекул азобензола:

$$\bar{E}_v(T) = \frac{\int_{E_{vt}}^{\infty} E_v P(E_v, T) dE_v}{\int_{E_{vt}}^{\infty} P(E_v, T) dE_v}.$$

При температурах 363, 423 и 483 К она составляет 0.80, 0.85 и 0.92 eV. Согласно формуле (3), при $\varepsilon = 0$ время жизни ОМИ зависит только от E_{vt} . Поэтому в диапазоне температур 363–423 К величина температурного эффекта $P_t \approx 0$, а в диапазоне температур 363–483 К достаточно мала ($P_t \sim 0.13 \mu\text{s/K}$). Если бы „тепловые“ электроны захватывали молекулы с любым колебательным возбуждением, энергия \bar{E}_v при тех же температурах

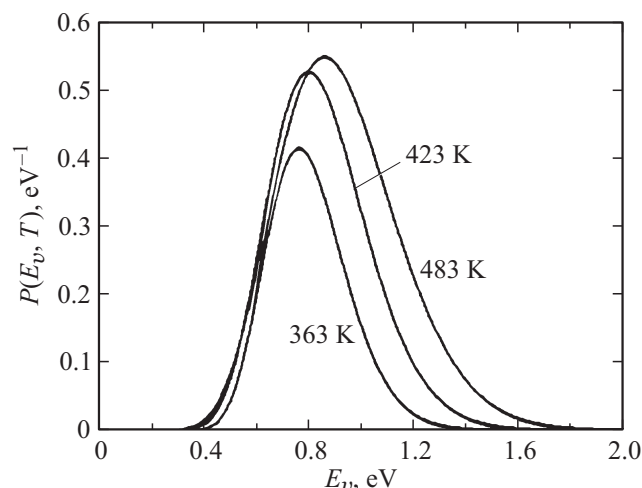


Рис. 6. Распределение $P(E_v, T)$ по колебательным состояниям молекул-мишеней азобензола, ответственных за захват тепловых электронов при разных температурах ячейки столкновений.

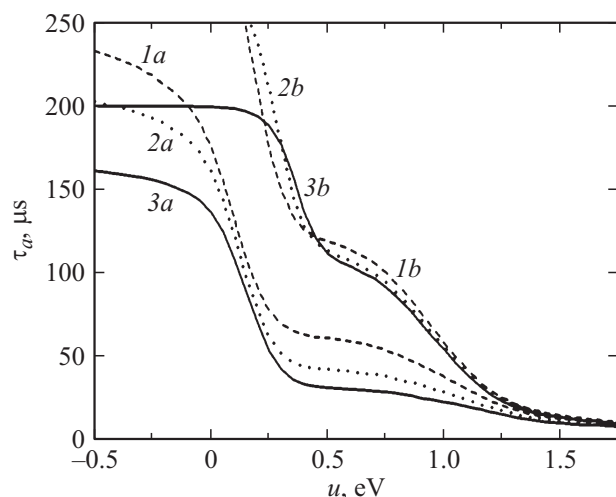


Рис. 7. Интерпретация эффекта „хвоста“ на экспериментальных температурных зависимостях $\tau_a(u)$. Кривые 1a, 2a, 3a и 1b, 2b, 3b — расчетные зависимости $\tau_a(u)$ соответственно без исключения и с исключением из расчета молекул с колебательным возбуждением > 0.25 eV: штриховые линии 1a и 1b — 363 К, точки 2a и 2b — 423 К, сплошные линии 3a и 3b — 483 К.

была бы равна 0.35, 0.49, 0.645 eV. При этом величина Pt в диапазоне температур 363–483 К по нашим оценкам возросла бы почти на три порядка ($Pt \sim 70 \mu\text{s}/\text{K}$). Такой „яркий“ температурный эффект, по-видимому, наблюдался нами ранее для анионов антрахинона [19].

Происхождение и физический смысл „хвоста“ на семействе кривых $\tau_a(u)$, практически независящего ни от температуры камеры столкновений, ни от энергии электронов, легко понять, если из расчета времен жизни исключить молекулы с колебательным возбуждением > 0.25 eV (рис. 7).

„Хвост“ на кривых $\tau_a(u)$, рассчитанных с этим условием совпадает с экспериментально наблюдаемым „хвостом“. Последнее означает, что на „хвосте“ основной вклад в измеряемое время жизни вносят молекулы-мишени, имеющие незначительную колебательную энергию в интервале $0 \leq E_v \leq 0.25$ eV.

Заключение

Проведенные исследования показали, что расчетное семейство зависимостей $\tau_a(u)$ и КЭВ ОМИ азобензола при температурах камеры столкновений 363, 423, 483 К с погрешностью ~ 2 –10% воспроизводит аналогичные экспериментальные данные. Подобная точность расчетов позволяет с уверенностью предположить, что и основные принципы, на которых они базируются, являются верными. К ним относятся основные положения статистической модели ИСК и предположение, что стабилизация ОМИ при захвате надтепловых электронов происходит путем внутренней конверсии: серии быстрых ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-14} s) безызлучательных переходов без изменения мультиплетности. Образующийся таким образом молекулярный анион обладает значительным запасом избыточной колебательной энергии E_i . Она распределяется по многочисленным колебательным степеням свободы и „удержит“ ли ОМИ электрон в течение времени $\geq 1 \mu\text{s}$, зависит в основном от величины E_i и числа ее колебательных степеней свободы. Очевидно, для каждого ОМИ существует своя критическая энергия, при которой время жизни относительно автоотщепления становится меньше $1 \mu\text{s}$. При этом значение этой критической энергии более информативно определять в расчете на одну колебательную степень свободы. Это позволяет более корректно сравнивать стабильность различных молекулярных анионов друг с другом. По нашим расчетам для анионов азобензола она составляет величину ~ 0.05 eV (для сравнения аналогичная величина для анионов фуллерена ~ 0.1 eV, антрахинона ~ 0.07 eV).

Авторы признательны А. Моделли (Alberto Modelli, Università di Bologna) за обсуждение экспериментальных данных.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00223-а) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант СПбГУ ИАС: 11.38.219.2014).

Список литературы

- [1] Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 160 с.
- [2] Compton R.N., Christophorou L.G., Huerst G.C., Reinhardt P.W. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. N 12. P. 4634–4639.
- [3] Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // УФН. 1998. Т. 168. С. 731–766.
- [4] Christophorou L.G. // Adv. Electron. El. Phys. 1978. Vol. 46. P. 56–125.

- [5] Collins P.M., Christophorou L.G., Chaney E.L., Carter J.G. // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 4. N 10. P. 646–650.
- [6] Васильев Ю.В., Мазунов В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 3. С. 129–131.
- [7] Cooper C.D., Naff W.T., Compton R.N. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. N 6. P. 2752–2757.
- [8] Pshenichnyuk S.A., Lomakin G.S., Fokin A.I., Pshenichnyuk I.A., Asfandiarov N.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. Vol. 20. P. 383–386.
- [9] Khvostenko O.G., Tuimedov G.M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. Vol. 20. P. 3699–3708.
- [10] Туктаров Р.Ф., Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С., Лебедев Ю.А., Мазунов В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. Вып. 4. С. 207–211.
- [11] Vasil'ev Yu.V., Tuktarov R.F., Mazunov V.A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. Vol. 11. P. 757–761.
- [12] Туктаров Р.Ф., Хатымов Р.В., Шукин П.В., Муфтахов М.В., Марков В.Ю., Соломец О.А. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. Вып. 7. С. 564–568.
- [13] Vasil'ev Yu.V., Boltalina O.V., Tuktarov R.F., Mazunov V.A., Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectrom. 1998. Vol. 173. P. 113–125.
- [14] Ипатов А.Н. Коллективные электронные возбуждения в атомных кластерах и молекулах. Канд. дис. СПб.: СПбГПУ, 2010. 294 с.
- [15] Vasil'ev Y.V., Abzalimov R.R., Nasibullaev S.K., Drewello T. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2004. Vol. 12. N 1. P. 229–234.
- [16] Медведев Э.С., Ошеров В.И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. 280 с.
- [17] Ермолаев В.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. Вып. 6. С. 539–561.
- [18] Воробьев А.С., Асфандиаров Н.Л., Лукин В.Г., Ломакин Г.С. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 11–19.
- [19] Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. P. 244 313.
- [20] Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 135. P. 184 301.
- [21] Modelli A. Burrow Paul D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. P. 8448–8455.
- [22] Пишеничнюк С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Асфандиаров Н.Л. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 11. С. 82–96.
- [23] Allan M. // J. Elec. Spec. Relat. Phen. 1989. Vol. 48. P. 219–351.
- [24] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09. Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.
- [26] Rauhut G., Pulay P. // J. Phys.Chem. 1995. Vol. 99. N 10. P. 3093–3100.
- [27] Data from NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook.
- [28] Chen Edward C.M., Herder C., Chen Edward S. // Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 440. P. 180–186.
- [29] Лукин В.Г., Воробьев А.С., Ломакин Г.С. // ПТЭ. 2009. № 4. С. 121–126.