

На правах рукописи

ТУЙМЕДОВ ГЕОРГИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ПРИ НАДТЕПЛОВЫХ  
ЭНЕРГИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2007

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Хвостенко Ольга Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Краузе Александр Сергеевич

доктор химических наук  
Фурлей Иван Иванович.

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова, РАН

Защита диссертации состоится 31 мая 2007 года в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.099.01 Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу 450075, г. Уфа, пр. Октября, 71; телефон, факс (347) 2359522.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ РАН, диссертационный совет Д 002.099.01

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ РАН

Автореферат разослан                      апреля 2007 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ломакин Г. С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Интересный, сложный, многоканальный процесс резонансного захвата электронов молекулами, протекающий с образованием отрицательных молекулярных ионов, играет важную роль в физике, химии, биологии и технике, как в газовой, так и в конденсированной средах, например, в астрофизике (спектры излучения), аэрономии (ионно-молекулярные реакции), физике лазеров (газовые лазеры), физико-химии поверхности (индуцирование химических процессов), низкотемпературной плазме (газовые изоляторы и др.), электрохимии (перенос заряда), радиационной химии (образование радикалов), аналитике (идентификация частиц, обнаружение примесей и др.), биологии (электронный транспорт).

Представленная работа обращена к таким классическим проблемам химической физики, как пространственное и электронное строение отрицательных ионов, их спектроскопическое описание (включая возбужденные состояния) и методы идентификации в газовой фазе. Она принадлежит к области естествознания, в которой исследуются несольватированные (находящиеся в газовой фазе) отрицательные ионы, их резонансное образование, временная и энергетическая динамика, эволюция, время жизни, стабильность и модоселективность распада.

Характерной чертой взаимодействия электронов с различными по структуре молекулярными объектами является резонансный характер этого процесса и образование автораспадного состояния метастабильной системы. Интерпретация процесса рассеяния электронов на молекуле по кривым эффективного выхода и по масс-спектру отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (часто в сочетании с другими методами) включает в себя определение электронного состояния отрицательного иона, информацию о занятых и вакантных молекулярных орбиталях, участвующих в процессе захвата электрона молекулой, о механизмах, ответственных за формирование отрицательных ионов и многое другое.

Об образовании метастабильного состояния отрицательного молекулярного иона свидетельствует временная задержка электрона около молекулы-мишени, по сравнению со временем свободного пролета области молекулы. Величина этой задержки – особая характеристика отрицательного иона, которая носит название времени жизни отрицательного молекулярного иона относительно автоотщепления электрона ( $\tau$ ). В разных соединениях время жизни ионов варьируется в очень широких пределах, с разбросом в 15 и более порядков. И в подавляющем большинстве случаев причины такого разброса имеют хорошее объяснение с точки зрения теории. Но иногда теория «не работает». Это происходит, когда ионы, образующиеся в некоторых соединениях при надтепловых энергиях электронов (присоединением к молекуле добавочного электрона с кинетической энергией в  $\sim 1 - 2$  эВ) в газовой фазе, в глубоком вакууме (т.е. в условиях однократных столкновений), и которые должны быть короткоживущими ( $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$  с), обладают аномально большим временем жизни

( $\tau \sim 10^{-6}$  с). Ион такого типа должен быть короткоживущим в силу того, что образуется по энергии выше «своей» материнской молекулы (на величину той самой кинетической энергии), и это положение он сохраняет в течение всего времени своего существования, так как в условиях однократных столкновений не имеет возможности отдать куда-либо свой «излишек» энергии. А будучи выше молекулы по энергии, он может легко «свалиться» в нее («вниз» по шкале энергии), претерпев при этом автоотщепление электрона, который будет выброшен из иона с той же кинетической энергией, какую имел в момент захвата. И ничто не должно помешать реализоваться этому процессу в течение короткого времени, порядка  $10^{-14} - 10^{-15}$  с, что обычно и происходит. Однако, в некоторых случаях, как уже было сказано выше, такой ион (т.е. «лежащий» выше молекулы по энергии) распадается с большим запозданием, измеряемым микросекундами. Это означает, что существует какой-то механизм, который задерживает автоотщепление электрона от иона, несмотря на то, что этот процесс разрешен по энергии. Для объяснения эффекта аномально большого  $\tau$  надтепловых ионов в разное время было выдвинуто несколько гипотез, но ни одна из них так и не смогла дать ответа на вопрос, в чем же заключается причина этого необычного явления. Именно этому вопросу, поставленному почти сорок лет назад, посвящена настоящая работа.

Проблема надтепловых пиков долгоживущих отрицательных молекулярных ионов, оказавшись в центре внимания, неизбежно втягивает в свою орбиту целый ряд других, «сопутствующих» вопросов. Это – и механизмы образования ионов, и их спектроскопические состояния, мультиплетность, потенциальная энергия, конформация, пути распада, в том числе диссоциация, температурная зависимость эффективного выхода и многое другое. Т.е. понятно, что успешное решение этой одной, казалось бы, частной задачи, неизбежно должно повлечь за собой общий сдвиг к более полному осмыслению всего процесса резонансного захвата электронов молекулами, равно как и – повысить эффективность прикладных исследований, проводимых на основе масс-спектрометрии отрицательных ионов. Отсюда следует, что поставленная в работе задача весьма актуальна.

Работа была выполнена на базе оригинального (разработанного в Уфе) метода масс-спектрометрии отрицательных ионов, который позволяет получать трехмерные масс-спектры отрицательных ионов: набор массовых чисел с набором резонансных кривых эффективного выхода ионов, и который, в силу своей специфики, помимо сугубо масс-спектрометрических возможностей (анализ заряженных фрагментов по массам и определение интенсивности пиков), предоставляет широкие возможности для определения многих других характеристик молекулярного и ионного строения, таких, как параметры электронной оболочки, пространственное строение и время жизни относительно автоотщепления электрона. Для решения поставленных задач в работе были исследованы температурные зависимости кривых эффективного выхода и времена жизни надтепловых молекулярных ионов, с помощью монохроматора – тонкая структура соответствующих пиков, диссоциация, в частности – преддиссоциация, способная составить ощутимую конкуренцию процессу автоотщепления электрона в

надтепловом пике. Все это предполагало применение полного арсенала знаний и подходов, которые были наработаны в области масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов за всю историю развития этого метода. Кроме того, на основе фотоэлектронной спектроскопии исследовалось электронное строение молекул, образующих долгоживущие молекулярные ионы. Были проведены современные квантово-химические расчеты, без которых надежная интерпретация экспериментальных данных в наше время уже представляется весьма затруднительной. Расчеты были использованы и более широко – для обоснования принципиально новых идей, выдвинутых в представленной работе для решения проблемы надтеплого пика.

В работе были изучены, с точки зрения рассматриваемых вопросов, соединения разных классов: производные азобензола, бензилиденанилина, других мостиковых систем, имиды пиромеллитовой и фталевой кислот, некоторые модельные соединения, к которым относится *пара*-бензохинон – ключевое соединение для проблемы надтеплого пика долгоживущих отрицательных молекулярных ионов, производные бензола.

**Цель работы** состояла в экспериментальном и теоретическом исследовании эффекта аномально большого времени жизни отрицательных молекулярных ионов, образуемых некоторыми многоатомными молекулами при надтепловых энергиях электронов. Работа была нацелена на установление механизма, обеспечивающего задержку автоотщепления электрона от таких ионов.

Для решения этого вопроса осуществлялось:

- получение масс-спектров отрицательных ионов изученных соединений, включая запись кривых эффективного выхода ионов как функции электронной энергии;
- регистрация нейтральной компоненты полного ионного тока для измерения времени жизни автораспадных состояний отрицательных молекулярных ионов;
- получение фотоэлектронных спектров для отнесения резонансных пиков к определенным механизмам захвата электронов и спектроскопическим состояниям на основе комплементарного применения двух экспериментальных методов;
- исследование температурной зависимости резонансных кривых эффективного выхода, соответствующих тепловым (образованным при энергии электронов, близкой к нулевой) и надтепловым долгоживущим отрицательным молекулярным ионам;
- установление структуры продуктов диссоциации (фрагментарных отрицательных ионов и нейтральных фрагментов);
- разработка методики расчета (на основе современных квантово-химических методов) двумерных представлений поверхностей потенциальной энергии молекул и ионов в их основном и электронно-возбужденных состояниях;
- проверка справедливости концепции, предложенной в настоящей работе, о том, что причиной аномально большого времени жизни отрицательных мо-

лекулярных ионов, образующихся при надтепловой (до  $\approx 2$  эВ) энергии налетающих электронов являются молекулярные ионы-квартеты; в связи с чем решался вопрос, могут ли их поверхности потенциальной энергии пересекаться с аналогичными поверхностями ионов-дублетов, образующихся непосредственно при резонансном захвате электрона, и какие электронные конфигурации могут иметь ионы обоих типов;

- сравнительный анализ соединений, которые близки по структуре, но отличаются друг от друга наличием или отсутствием в них долгоживущих отрицательных молекулярных ионов, образующихся при надтепловых энергиях электронов.

**Научная новизна** работы состоит в том, что впервые найдено объяснение известному ранее эффекту аномально большого времени жизни ( $\tau$ ) отрицательных молекулярных ионов, наблюдаемых в некоторых соединениях при надтепловых энергиях захваченного электрона, т.е. – при энергиях, значительно (на 1 – 2 эВ и более) превышающих нулевую. Показано, что этот эффект представляет собой полную аналогию фосфоресценции в нейтральных молекулах и обусловлен дублет-квартетной конверсией отрицательного молекулярного иона, сопровождаемой инверсией спина.

Установлено, что отрицательные молекулярные ионы-квартеты, т.е. – ионы, которые имеют мультиплетность, равную четырем, и три неспаренных электрона с одинаково ориентированными спинами, характеризуются геометрией, сильно искаженной, по сравнению с молекулярной, и достаточно малой энергией минимума.

Разработан оригинальный метод построения поверхностей потенциальной энергии в обобщенных координатах для молекул и отрицательных молекулярных ионов различных электронных состояний.

Показано, что образование ионов  $[M-H]^-$  из ряда замещенных бензола, содержащих гидроксигруппу при пороговой энергии – результат процесса преддиссоциации по туннельному механизму, составляющего конкуренцию процессу автоотщепления электрона.

Получен полный масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами *para*-бензохинона, в котором обнаружены ранее неизвестные процессы диссоциативного распада молекулярных ионов.

В производных азобензола и других мостиковых системах, на основе температурной зависимости кривых эффективного выхода выделено два состояния в надтепловом пике долгоживущих отрицательных молекулярных ионов.

**Теоретическая и практическая ценность работы** обусловлена тем, что полученные в ней результаты разрешают ряд остро дискутируемых в литературе вопросов и представляют интерес для теории рассеяния электронов на молекулах. Она существенно расширяет представления о процессах образовании и распада отрицательных молекулярных ионов многоатомных молекул в газовой

фазе, что укрепляет возможности метода в прикладных исследованиях (биологическая активность, стереоизомерия, аналитические задачи).

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечена выполнением необходимых условий проведения эксперимента на масс-спектрометре отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами и фотоэлектронном спектрометре. Достоверность интерпретации экспериментальных данных подтверждается их сопоставлением с результатами расчётов и тем, что в предлагаемой модели дублет-квартетной конверсии нет параметров, введенных для достижения соответствия между результатами расчетов и экспериментальными данными.

#### **Положения и результаты, выносимые на защиту:**

- положение о том, что причиной аномально большого времени жизни отрицательных молекулярных ионов, образующихся по резонансному механизму в некоторых соединениях при надтепловых энергиях электрона (1 – 2 эВ), захватываемого соответствующей молекулой, является интеркомбинационная конверсия первоначально образовавшегося иона-дублета в ион-квартет, для которого имеется запрет по спине на автоотщепление электрона;
- вывод, что ион-дублет, претерпевающий превращение в ион-квартет и ответственный, таким образом, за появление пика долгоживущих ионов при надтепловых энергиях, образуется по механизму электронно-возбужденного фешбаховского резонанса.
- оригинальный способ расчета взаимного расположения поверхностей потенциальной энергии материнской молекулы и отрицательных ионов различных электронных состояний, проводимого на основе квантово-химических методов;
- положение о том, что в изученных молекулах, из тех, что образуют аномально долгоживущие отрицательные ионы, поверхности потенциальной энергии низших по энергии ионов-дублетов и ионов-квартетов пересекаются в надтепловой области энергии, в то время как в молекулах, не образующих таких ионов, эти поверхности расположены в разных энергетических областях и не пересекаются;
- результаты исследования температурной зависимости надтепловых пиков, которая выявляет их двойной характер, что ранее было известно только на основе их интерпретации по данным фотоэлектронной спектроскопии;
- вывод о том, что в гидрокси-замещенных бензола и его производных, в частности, в замещенных азобензола имеет место преддиссоциация колебательно-возбужденного отрицательного молекулярного иона с образованием фрагментарных ионов  $[M-H]$  .

**Апробация работы** проводилась на 12 Европейском симпозиуме по химии фторсодержащих соединений, XV Международной конференции по масс-спектрометрии (Испания, г. Барселона, 2000 г.), на 1-ом международном симпозиуме по низкоэнергетичным электрон-молекулярным взаимодействиям (Авст-

рия, г. Гоинг (Going), 2001 г., на Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 1998, 2001, 2002, 2004, 2006 гг.), на семинарах проводимых в институтах Уфимского научного центра РАН и в ВУЗах Уфы.

**Публикации.** Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 19 работах, в том числе – в 5 статьях в центральных отечественных и международных научных журналах, в 7 статьях сборников и в 7 тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 169 страницах, содержит 52 рисунка, 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 165 ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы, представлена степень ее разработанности, указаны объекты исследования, сформулированы цели и методы их достижения, научная новизна, приведены сведения о практической ценности и апробации работы.

### Глава I. Резонансный недиссоциативный захват надтепловых электронов молекулами. Обзор литературы

На основе литературного обзора представлены история, основные достижения и степень разработанности проблемы образования долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) при надтепловой (1 – 2 эВ) энергии электронов ( $E_{эл.}$ ) очерчен круг нерешенных проблем, которым посвящена данная диссертационная работа. В ней обсуждаются основные понятия, терминология, касающаяся области исследования, объясняется суть явления, состояние теории резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами. Рассмотрены механизмы образования резонансных состояний (РС), их классификация: резонанс формы (РФ), межоболочечный резонанс (МОР), электронно- и колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха (ЭВФР и КВФР), пути их распада (автоотщепление электрона и диссоциация).

Описаны примеры обнаружения аномально долгоживущих ОМИ в надтепловой области ( $E_{эл} \approx 1 - 2$  эВ). Проведен критический анализ существующих концепций, объясняющих это необычное явление. Показано, что ни одна из них не является удовлетворительной. Приведен обзор по свойствам азобензола и его производных, которые образуют долгоживущие ОМИ при тепловой и надтепловой энергиях электронов. Рассмотрены особенности надтеплого пика в зависимости от заместителя, структура, спектральные характеристики, меха-



низмы изомеризации, анионные и катионные состояния этих соединений. Проанализированы экспериментальные и теоретические работы, посвященные свойствам азобензола и его замещенных, имеющие отношение к проблеме образования долгоживущих ОМИ при надтепловой энергии электронов.

## Глава II. Экспериментальная часть

В этой главе описаны масс-спектрометр МИ-1201В, переоборудованный для работы с отрицательными ионами (ОИ) в режиме РЗЭ (рис. 1) (возможность работы в режиме регистрации положительных ионов при этом не теряется).

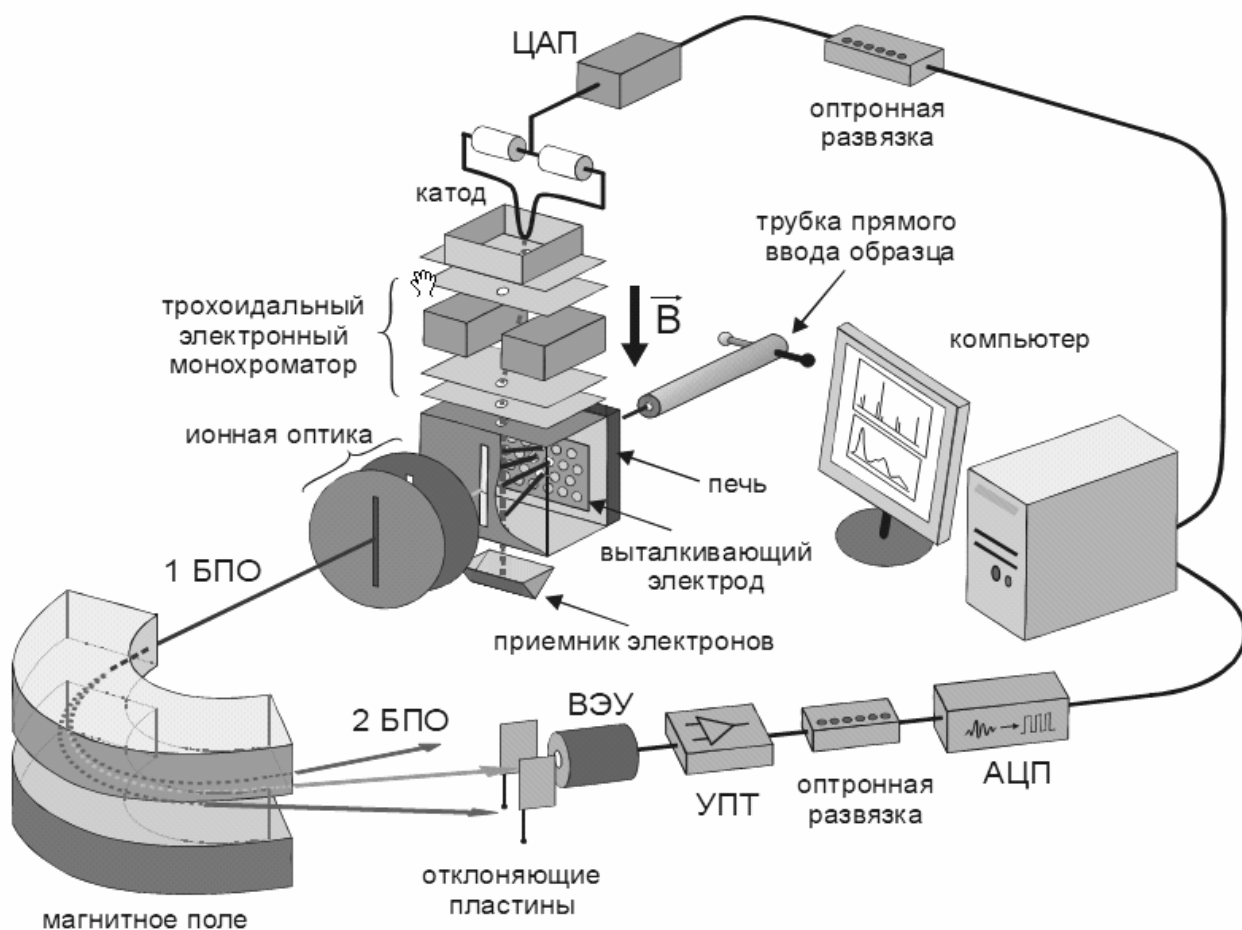


Рис. 1. Блок схема масс-спектрометра отрицательных ионов.

Ионный источник масс-спектрометра оснащен трохоидальным электронным монохроматором (ТЭМ), позволяющим получать электронные пучки с энергетическим разрешением ( $\Delta\varepsilon_{1/2}$ ) до 0,05 эВ при токе электронов 1–5 нА (для работы с образцами, имеющими малое сечение захвата, имеется типовой источник с  $\Delta\varepsilon_{1/2} \approx 0,4$  эВ при токе  $\approx 2$  мкА). Для развертки энергии электронов в систему управления введен 12-разрядный ЦАП, позволяющий изменять энергию электронов в диапазоне 0 – 16,384 эВ с шагом 4 мэВ. Регистрация ионного

тока производится вторично-электронным умножителем ВЭУ-2А, усилителем постоянного тока (УПТ) (рис. 1) и далее сигнал подается через 10-разрядный АЦП в ЭВМ типа IBM PC AT. Кривые эффективного выхода (КЭВ) получают-ся накоплением сигнала при многократном сканировании энергии электронов. Необходимость накопления обусловлена низким уровнем сигнала ионного тока, сравнимым с интенсивностью шумов системы регистрации, что связано с относительно малыми сечениями образования ОИ. При записи КЭВ ОИ калибровка шкалы энергии производилась по максимумам пиков ( $E_{\text{макс}}$ )  $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$  ( $\approx 0$  эВ) и  $\text{C}_5\text{H}_5^-/\text{C}_6\text{H}_6$  (8,0 эВ).

В качестве альтернативы монохроматору может применяться математическая процедура обработки экспериментальной КЭВ посредством деконволюции. При этом в качестве аппаратной функции масс-спектрометра может использоваться КЭВ процесса образования  $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$  имеющая при хорошей настройке источника достаточно малую ширину на полувысоте.

В этой же главе приводится описание примененных в работе квантово-химических расчетов. Описываются использованные программы и компьютеры. Все квантово-химические расчеты выполнены в представленной работе методом DFT с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311+G\*. Выбор сделан по критерию наилучшего воспроизведения в расчетах экспериментальных данных, которые включали в себя энергии РС, триплетов (Т) и электронно-возбужденных синглетов (S). Кроме того, учитывались энергии ионизации ЭИ и порядок следования молекулярных орбиталей (МО). Расхождения между экспериментальными и расчетными величинами  $E(\text{T}, \text{S} \text{ и } \text{PC})$  не превышали 0,1–0,3 эВ, и только абсолютные значения энергии занятых МО для *пара*-бензохинона были больше, чем величины энергий ионизации на 1 – 3 эВ. Однако порядок следования занятых МО был воспроизведен в расчетах верно.

### **Глава III. Интеркомбинационная конверсия в отрицательных молекулярных ионах как механизм задержки автоотщепления электронов**

#### **§ 3.1. Дублет-квартетная интеркомбинационная конверсия**

Для объяснения природы долгоживущих ОМИ, образующихся в надтепловой области энергий электронов, в работе предложена концепция о том, что механизмом, обеспечивающим аномально большое время их жизни, является образование ионов-квартетов ( $^{\text{Q}}\text{M}^-$ ). Глава III посвящена доказательству этой концепции.

$^{\text{Q}}\text{M}^-$  – это такой ион, который имеет три неспаренных электрона с одинаково ориентированными спинами и мультиплетность, равную четырем. Главное его свойство состоит в том, что для него, из-за запрета на инверсию спина, закрыт самый типичный канал автоотщепления электрона, характерный для всех остальных ОМИ (которые являются дублетами), т.е. канал превращение ОМИ, в момент автоотщепления его добавочного электрона, в материнскую молекулу основного электронного состояния ( $^{\text{GS}}\text{M}^0$ ). Закрытость этого канала для иона  $^{\text{Q}}\text{M}^-$  обусловлена следующим: при автоотщеплении одного из трех его неспа-

ренных электронов в сплошной спектр молекула остается с двумя неспаренными электронами, имеющими одинаково направленные спины, т.е. в конфигурации триплета, и для того, чтобы она превратилась затем в молекулу основного электронного состояния, необходима инверсия спина одного из электронов. Именно поэтому ион-квартет  ${}^{\circ}\text{M}^-$  должен быть долгоживущим. Единственной возможностью для иона-квартета  ${}^{\circ}\text{M}^-$  быстро потерять добавочный электрон была бы такая ситуация, когда его материнское состояние – триплет нейтральной молекулы – оказался бы ниже него по энергии. Но, как показано в главе III, в изученных соединениях указанный триплет лежит по энергии выше «своего» иона-квартета, и даже в общем случае это должно быть так из-за того, что молекула в триплетном состоянии имеет, как правило, положительное сродство к электрону. (Это свойство молекул приводит к тому, что все они способны образовывать ОМИ по механизму ЭВФР.)

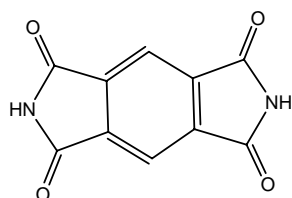
Следует отметить, что описанный механизм задержки автоотщепления электрона от иона-квартета  ${}^{\circ}\text{M}^-$ , аналогичен механизму, обеспечивающему явление фосфоресценции, с единственным отличием, что в случае фосфоресценции из-за запрета по спину происходит задержка излучения, в то время как в случае иона-квартета – задержка автоотщепления электрона. Естественно полагать, что и шкала времени в обоих случаях должна быть приблизительно одинаковой: микро- или даже миллисекундная, что действительно наблюдается в обоих случаях.

Важным обстоятельством является то, что ион-квартет  ${}^{\circ}\text{M}^-$  не может образоваться непосредственно, напрямую при захвате электрона молекулой. (Это обусловлено тем, что для этого требуется такая же инверсия спина одного из электронов, но только – «исходной» молекулы, в момент, когда она захватывает добавочный электрон.) Ион-квартет  ${}^{\circ}\text{M}^-$  может образоваться только из обычного иона-дублета (который должен сыграть роль «исходного» иона) безызлучательным переходом с его поверхности потенциальной энергии (ППЭ) на ППЭ иона-квартета  ${}^{\circ}\text{M}^-$ , с инверсией спина одного из электронов в точке пересечения двух ППЭ. Аналогичная ситуация имеет место и в случае все той же фосфоресценции: при облучении молекулы светом она не может сразу перейти в конфигурацию триплета. И там долгоживущий триплет появляется лишь в результате интеркомбинационной конверсии, из «исходного» электронно-возбужденного синглета, посредством безызлучательного перехода с его ППЭ на ППЭ триплета.

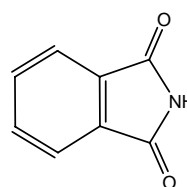
Следует отметить, что предположение о роли иона-квартета  ${}^{\circ}\text{M}^-$  в явлении аномально большого времени жизни некоторых ОМИ в надтепловой области энергий электронов, не было выдвинуто ранее по вполне понятным причинам. До недавнего времени считалось, что электронно-возбужденные ОМИ вообще не могут иметь два неспаренных электрона на двух различных вакантных МО. Это мнение основывалось на точке зрения, что электрон, расположенный на нижележащей вакантной МО, экранирует от положительного заряда ядерного остова электрон, расположенный на вышележащей вакантной МО. И поэтому электрон на второй вакантной МО не может находиться в связанном состоянии. Поэтому из электронно-возбужденных ОМИ могут существовать

только такие, которые образованы по механизму ЭВФР, т.е. с двумя спаренными электронами на одной и той же вакантной МО, поскольку в этом случае оба эти электрона одинаково «видят» положительный заряд остова. Однако некоторое время назад было установлено, что доминирующим механизмом РЗЭ в области энергии синглетного электронного возбуждения нейтральных молекул является механизм МОР, в котором соответствующие ОМИ имеют два неспаренных электрона на двух различных вакантных МО, а полного экранирования одного электрона другим не происходит из-за того, что при электронном возбуждении у молекулы возникает дипольный момент. (Всего у ОМИ, образованного по механизму МОР, имеется три неспаренных электрона, – еще один расположен на занятой МО, но, в отличие от иона-квартета, его неспаренные электроны имеют различную ориентацию спинов и потому такой ион имеет обычную мультиплетность дублета, позволяющая ему «напрямую» образовываться при резонансном захвате электрона молекулой.) Таким образом, можно сказать, что открытие МОР, продуцирующих ОМИ с тремя неспаренными электронами, в какой-то степени сыграло свою роль в решении проблемы надтеплого пика долгоживущих ОМИ и привело к мысли о том, что в существовании ионов-квартетов нет ничего невозможного.

Для того, чтобы интеркомбинационная конверсия дублет-квартет могла осуществиться, необходимо, чтобы ППЭ «исходного» иона-дублета и иона-квартета  $^Q\text{M}$  были расположены в одной энергетической области и пересекались друг с другом. И поэтому главным вопросом, который возникает в рамках «квартетной» концепции, предназначенной для объяснения надтеплого пика долгоживущих ОМИ, является вопрос: находится ли ион-квартет  $^Q\text{M}$  в той же самой области энергий (по своей полной энергии), где наблюдается надтепловой пик ОМИ, т.е. примерно на 1 – 2 эВ выше молекулы? Решению данного вопроса и была посвящена главным образом глава III. Для этого первоначально были выбраны два соединения, имеющих сходную структуру, но различное «поведение» в отношении образования долгоживущих ОМИ при надтепловой энергии электронов. Первое из них – имид пиромеллитовой кислоты (ИПК), который образует долгоживущие ОМИ при тепловой и надтепловой энергиях электронов, во второе – имид фталевой кислоты (ИФК), который продуцирует долгоживущие ОМИ только при тепловых (околонулевых) энергиях электронов (что является обычным событием).



ИПК



ИФК

Разница в «поведении» ИПК и ИФК позволила провести сравнительный анализ концепции квартета на их примере, с целью проверить предсказательную силу концепции, что и было сделано в настоящей работе.

Для проверки возможности пересечения вышеуказанных ППЭ в исследуемых соединениях была проведена серия квантово-химических расчетов указанных молекул основного и электронно-возбужденных состояний, их ОМИ в различных электронных конфигурациях, включая квартетные, для того, чтобы построить ППЭ соответствующих состояний и тем самым и проверить справедливость концепции дублет-квартетной конверсии. Однако для выполнения этой программы необходимо было сначала решить еще один, «промежуточный» вопрос о том, каков наиболее вероятный механизм образования «исходного» ОМИ-дублета, превращающегося затем безызлучательным переходом и с инверсией спина одного из электронов в долгоживущий ион-квартет  ${}^Q\bar{M}^-$ .

### § 3.2. Определение механизма образования первичного иона-дублета

В результате применения масс-спектрометрии ОИ РЗЭ и фотоэлектронной спектроскопии в комплексе было показано, что регистрируемые ОМИ азобензола и бензилиденанилина в РС при надтепловой энергии первоначально образуются в дублетном электронно-возбужденном состоянии по механизму ЭВФР. Этот результат показал, что при решении вопроса о том, какие состояния ионов-дублетов ОМИ следует рассматривать как наиболее вероятные с точки зрения их возможной конверсии в состояние квартета, основное внимание следует сосредоточить на ЭВФР. И он оказался в полном согласии также и с некоторыми соображениями общего характера. Именно электронно-возбужденный ОМИ-дублет может с достаточно высокой вероятностью трансформироваться в квартет, в то время как РФ вряд ли обладает этим свойством. Это связано с тем, что в случае образования «исходного» ОМИ-дублета по механизму РФ, для создания электронной конфигурации квартета в момент конверсии понадобился бы переход электрона с занятой МО на вакантную.

### § 3.3. Построение поверхностей потенциальной энергии

На первом этапе расчетной программы были рассчитаны молекула  ${}^{GS}M^0$  ИПК, ее ион основного электронного состояния  ${}^{GS}M^-$  и низший по энергии ион-квартет  ${}^Q\bar{M}^-$ . Все эти расчеты были проведены с полной оптимизацией геометрии по полной энергии. В результате были найдены четыре равновесных конформации: одна для  ${}^{GS}M^0$ , одна для  ${}^{GS}M^-$  (обе плоские) и две для  ${}^Q\bar{M}^-$ , одна из которых плоская ( ${}^Q\bar{M}^-_{пл}$ ), а другая – изогнутая ( ${}^Q\bar{M}^-_{из}$ ).

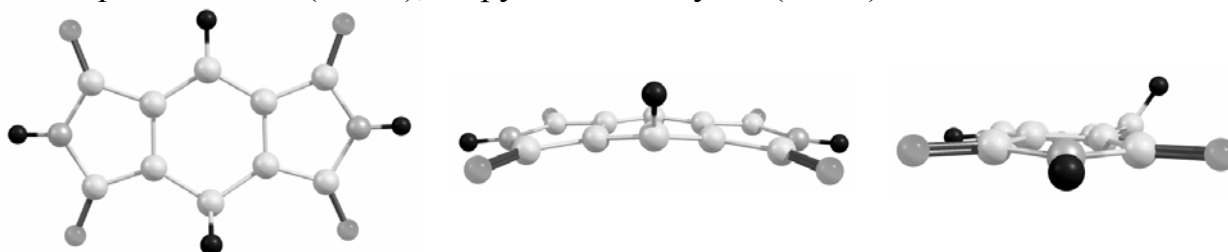


Рис.2. Конформация в трех проекциях иона-квартета  ${}^Q\bar{M}^-_{из}$  молекулы имида пиромеллитовой кислоты

Две конформации иона-квартета разделены барьером, который препятствует переходу иона от формы  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$  к форме  ${}^Q\text{M}_{\text{пл}}$ , а минимум ППЭ, соответствующий изогнутому иону  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$  более глубокий, чем минимум плоского иона-квартета  ${}^Q\text{M}_{\text{пл}}$ . Ион  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$  имеет слегка изогнутую структуру ядерного остова со значительным выходом центрального атома Н из плоскости бензольного кольца. Три проекции пространственной структуры иона  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$  представлены на рис. 2.

Второй этап расчетов был проведен для установления взаимного расположения в многомерном координатном пространстве ППЭ молекулы ИПК и ее ОМИ в различных электронных состояниях. В связи с этим в каждой из четырех полученных геометрий были выполнены единичные расчеты: ионов  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  и  ${}^Q\text{M}^-$  – в геометрии  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ ; молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  и иона  ${}^Q\text{M}^-$  – в геометрии  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$ ; молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  и иона  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  – в геометриях  ${}^Q\text{M}_{\text{пл}}$  и  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$ . При этом все расчеты (как с оптимизацией геометрии, так и единичные) сопровождалось расчетами электронных спектров. В итоге, в каждой геометрии было получено, во-первых, взаимное расположение ППЭ  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ ,  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$ ,  ${}^Q\text{M}_{\text{пл}}$  и  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}$  в их основных электронных состояниях. И, во-вторых, на основе расчетов электронных спектров для каждой геометрии были получены энергии нескольких первых T- и S-состояний молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ , нескольких дублетных возбужденных состояний иона  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$ , а для квартета  ${}^Q\text{M}^-$  несколько ближайших к нему по энергии квартетов с другими электронными конфигурациями.

Хорошая точность проведенных расчетов видна, в частности, и по тому, насколько близко они воспроизвели экспериментальную величину энергии (0,75 эВ) первого резонансного пика ионов  $[\text{M}-\text{H}]^-$ , которая соответствуют отрыву атома Н от атома N. В расчетах было получено, что среди первых по энергии резонансных состояний имеются два РФ при энергии 0,45 и 0,56 эВ, соответствующие захвату добавочного электрона на орбитали  $\sigma_{\text{NH}}^*$ , что как раз и должно приводить к указанному отрыву. Взаимное расположение ППЭ молекулы ИПК  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  (кривая 1), некоторых ее ОМИ (кривые 2 – 4, 6 – 10) и одного из ее триплетов (кривая 5) показано на рис. 3.

Рис. 3 был создан следующим образом. Сначала была нарисована произвольная кривая 1, имеющая параболообразную форму с выраженным минимумом, характерную для кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы. И эта кривая была принята как двухмерное представление ППЭ молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ . При этом положение кривой 1 относительно оси ординат (оси потенциальной энергии системы (в терминологии расчетов – “total energy” –  $E_t$ ) было зафиксировано в соответствии со значением расчетной величины  $E_t$  молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  в геометрии, полностью оптимизированной по полной энергии. Одновременно, положение кривой 1 относительно оси абсцисс (оси обобщенной координаты  $r$ ) было отмечено как некая произвольно выбранная позиция (вертикаль I на рис. 3). Все дальнейшие построения были «привязаны» к кривой 1. В частности, положение на шкале абсцисс минимума ППЭ иона  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  (вертикаль II на рис. 3) было определено значением  $E_t$  молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  из единичного расчета этой молекулы в геометрии  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$ , причем так, что это значение  $E_t$  было нанесе-

но на кривую 1 (точка А на рис. 3). Точно так же, было установлено положение на шкале абсцисс вертикали III, которая соответствует минимуму ППЭ плоского иона-квартета  ${}^Q\text{M}_{\text{пл.}}$ . А именно, в геометрии последнего был сделан единичный расчет молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^{\circ}$ , и полученная величина  $E_t({}^{\text{GS}}\text{M}^{\circ})$  была отложена на

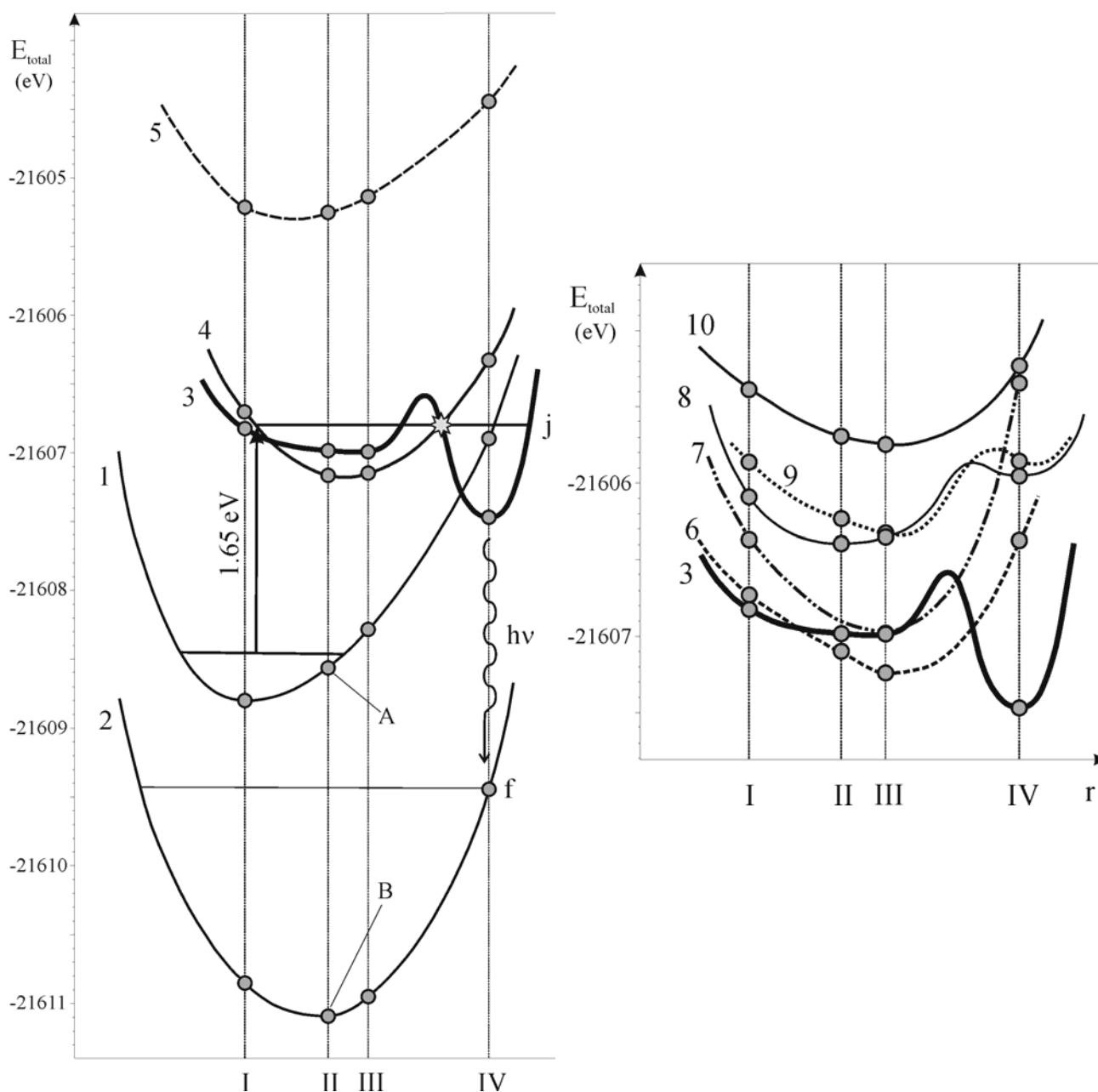


Рис. 3. Двухмерные представления поверхностей потенциальной энергии из расчетов V3LYP/6-311+G\* имида пиромеллитовой кислоты; **1** – молекула основного состояния; **2** – отрицательный молекулярный ион основного состояния; **3** – низший по энергии отрицательный молекулярный ион-квартет  ${}^Q\text{M}^- [{}^1\alpha\pi_1, {}^1\alpha\pi_1^*, {}^1\alpha\pi_{\text{CO}}^*]$ ; **4** – отрицательный молекулярный ион-дублет  ${}^D\text{M}^- [{}^1\pi(b_1), {}^2\pi_{\text{CO}}^1]$ ; **5** – первый материнский (для иона  ${}^Q\text{M}^-$ , представленного кривой 3) триплет  $[{}^1\alpha\pi_1, {}^1\alpha\pi_1^*]$ ; второй материнский триплет  $[{}^1\alpha\pi_1, {}^1\alpha\pi_{\text{CO}}^*]$  для того же иона  ${}^Q\text{M}^-$  лежит по энергии выше первого; (**6–10**) – ионы-квартеты, более высокоэнергетичные, по сравнению с низшим.

кривой 1, что предопределило положение на шкале абсцисс вертикали III. Ана-

логичная процедура позволила установить положение на шкале абсцисс вертикали IV, которая соответствует минимуму изогнутого иона-квартета  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$ . На каждой вертикали отложены значения  $E_t$  остальных объектов, полученные единичными расчетами, а от них были отложены, кроме того, расчетные энергии электронных переходов из электронных спектров  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ ,  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$ ,  ${}^Q\text{M}_{\text{пл}}^-$  и  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  во всех четырех геометриях. Затем точки, отложенные на четырех вертикалях и относящиеся к одному и тому же объекту, были соединены между собой. Таким образом, помимо первоначальной, произвольно выбранной для  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  кривой 1, были получены кривые для  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  (2), для  ${}^Q\text{M}^-$  (3) и для других объектов, уже не произвольные, а жестко «привязанные» к кривой 1.

На рис. 3 видно, что кривая 4, соответствующая ЭВФР (с конфигурацией ОМИ  ${}^1\pi(b_1) {}^2\pi_{\text{CO}}{}^{1*}$ ), пересекается с кривой 3 квартета (конфигурация  ${}^1\pi(b_1) {}^1\pi_{\text{CO}}{}^{1*} {}^1\pi_1^*$ ). И если в точке, помеченной на рис. 3 звездочкой, произойдет интеркомбинационная конверсия, то ион окажется в области геометрии IV, то есть в состоянии иона-квартета  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$ . А поскольку автоотщепление электрона из  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  запрещено, реализуется описываемый эффект аномально большого  $\tau$ . Для того, чтобы убедиться, что ион-квартет  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  действительно должен иметь большое время жизни, рассмотрим возможные пути его распада.

### § 3.3. Эволюция резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов

I. Ион-квартет  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  не может быстро распасться в молекулу  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$  из-за запрета на инверсию спина. Этот канал распада в конце концов будет реализован, но с задержкой, измеряемой микросекундами, подобно тому, как это происходит при фосфоресценции.

II. Ион-квартет  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  не может распасться ни в один из двух своих материнских триплетов, поскольку оба они лежат выше него по энергии.

III. Поскольку ион-квартет  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  способен, по-видимому, выжить в течение  $\sim 10^{-8}$  с и даже более, он может излучить квант света  $h\nu$  и с инверсией спина перейти в состояние  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  (рис. 3, колебательный уровень f). Образовавшийся таким образом ион  ${}^{\text{GS}}\text{M}^-$  окажется по энергии ниже молекулы  ${}^{\text{GS}}\text{M}^0$ , автоотщепление электрона от него станет невозможным, и ОМИ станет «вечноживущим».

IV. Ион-квартет  ${}^Q\text{M}_{\text{из}}^-$  может совершить обратное превращение в «исходный» ион-дублет (перейти на кривую 4, (рис. 3) с обратным переворотом спина в точке пересечения («звездочка» на рис. 3). Но, по аналогии с фосфоресценцией, такое событие также должно происходить с задержкой во времени, измеряемой микросекундами.

Таким образом, из пунктов I – IV следует, что ни один из процессов I, II, III и IV не приводит к быстрому автоотщеплению электрона от ОМИ. Кроме того, только два из них (I и IV) позволяют иону трансформироваться в нейтральную молекулу. Но оба они должны осуществляться со значительной задержкой во времени. И если за аналогию принять все ту же фосфоресценцию,



то задержка должна измеряться микросекундами. А это и есть именно та шкала времени, которая имеет место в эксперименте.

Расчетные результаты, подобные описанным для ИПК, были получены также для *para*-бензохинона (*n*-БХ) (рис. 4), который является ключевым соединением для проблемы надтеплого пика, в частности, потому, что именно в нем было впервые обнаружено существование долгоживущих ОМИ в надтепловой области электронной энергии (при 1,35 эВ). В настоящей работе для него

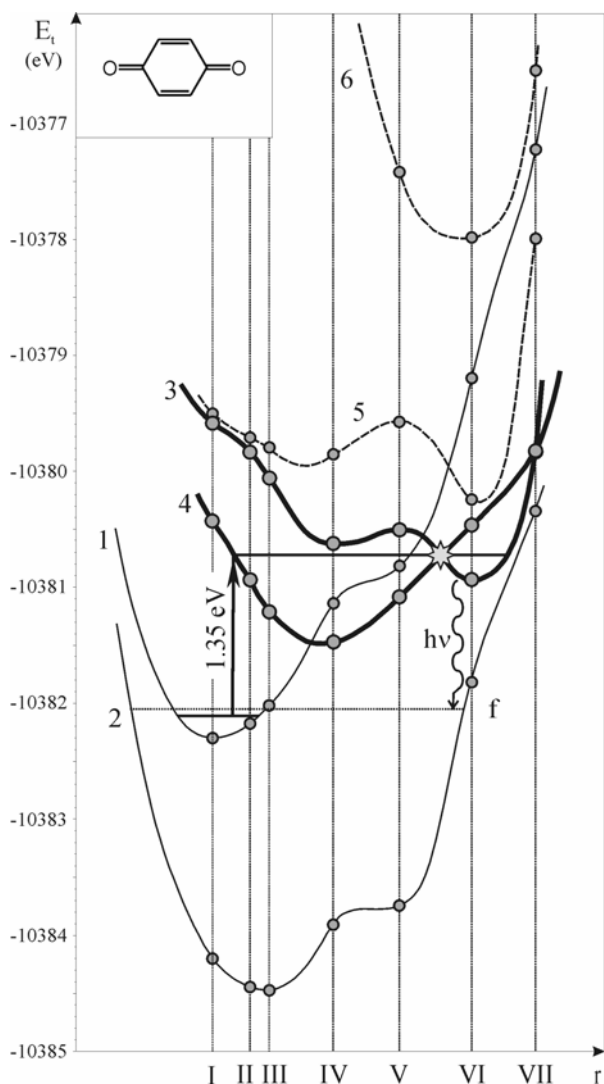


Рис. 4. Двухмерные представления ППЭ из расчетов V3LYP/6-311++G\*\* *para*-бензохинона; **1** – молекула основного состояния; **2** – отрицательный молекулярный ион основного состояния; **3** – низший по энергии ион-квартет  $^Q\bar{M}$  (конфигурация  $[^1_{\alpha}\pi, ^1_{\alpha}\pi_1^*, ^1_{\alpha}\pi_2^*]$ ); **4** – ион-дублет  $^D\bar{M}$  (конфигурация  $[^1\pi, ^2\pi_1^*]$ ); **5** – первый материнский (для иона  $^Q\bar{M}$ ) триплет  $[^1_{\alpha}\pi, ^1_{\alpha}\pi_1^*]$ ; **6** – второй материнский (для иона  $^Q\bar{M}$  из) триплет  $[^1_{\alpha}\pi, ^1_{\alpha}\pi_2^*]$ .

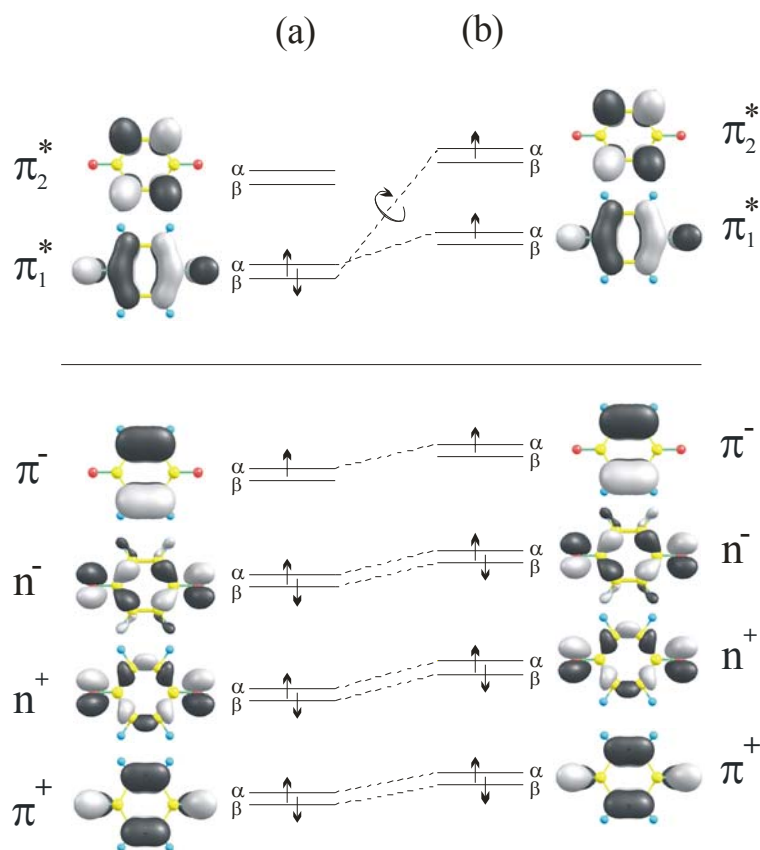


Рис. 5. Схема интеркомбинационной конверсии в *para*-бензохиноне между молекулярным ион-дублетом  $^D\bar{M}$  конфигурации  $[^1\pi, ^2\pi_1^*]$  (а) и молекулярным ион-квартетом  $^Q\bar{M}$  из конфигурации  $[^1_{\alpha}\pi, ^1_{\alpha}\pi_1^*, ^1_{\alpha}\pi_2^*]$  (б). Закругленной стрелкой обозначена конверсия электронного спина при переходе электрона с орбитали  $\beta\pi_1^*$  иона-дублета на орбиталь  $\alpha\pi_2^*$  иона-квартета.

также был найден низколежащий по энергии ион-квартет (кривая 3, рис. 4) в двух конформациях – плоской и изогнутой, отделенных друг от друга барьером. ППЭ иона-квартета *n*-БХ также пересекается с ППЭ иона-дублета (кривая 4, рис. 4), имеющего близкую (к квартетной) электронную конфигурацию и образованного по механизму ЭВФР. Звездочкой на рис. 4 показана точка пересечения двух ППЭ. В ней происходит безызлучательный переход системы с инверсией спина одного из электронов, что схематично показано на рис. 5.

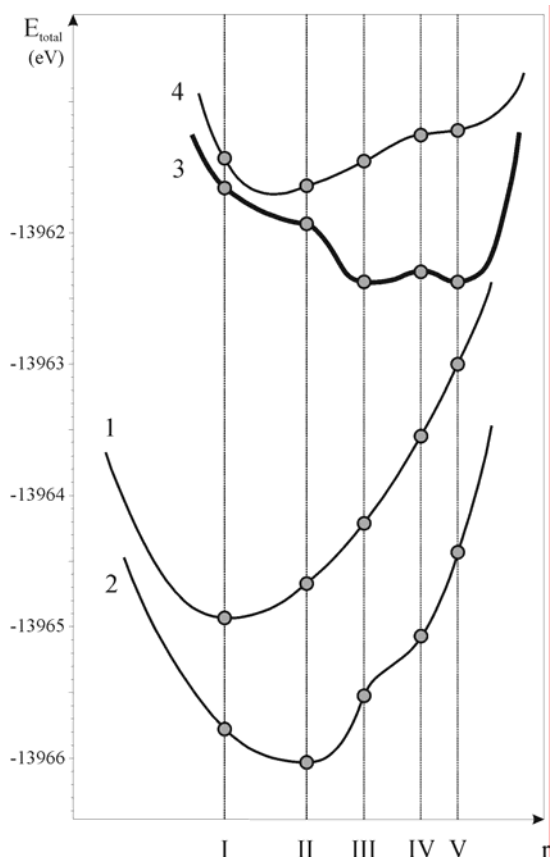


Рис. 6. Двухмерные представления ППЭ из расчетов V3LYP/6-311+G\* молекулы имида фталиевой кислоты; 1 – молекула; 2 – отрицательный молекулярный ион основного состояния; 3 – ион-квартет  ${}^Q\text{M}^-$  [ ${}^1\pi(\text{b}_1)$   ${}^1\pi_{\text{CO}}^*$   ${}^1\pi_1^*$ ]; 4 – ион-дублет  ${}^D\text{M}^-$  [ ${}^1\pi(\text{b}_1)$   ${}^2\pi_{\text{CO}}^*$ ].

Аналогичные расчеты были проведены для ИФК (рис. 6), в котором нет надтеплого пика ОМИ, как это уже было отмечено выше. Соответственно, расчетная программа, выполненная для этого объекта, не показала такую же картину, которая была получена для ИПК и *n*-БХ: в ИФК ППЭ иона-квартета  ${}^Q\text{M}^-$  конфигурации [ ${}^1\pi(\text{b}_1)$   ${}^1\pi_{\text{CO}}^*$   ${}^1\pi_1^*$ ] и иона-дублета конфигурации [ ${}^1\pi(\text{b}_1)$   ${}^2\pi_{\text{CO}}^*$ ] (кривые 3 и 4, соответственно) не пересекаются, поскольку здесь кривая 4 лежит выше, чем кривая 3. Взаимное расположение других дублет-квартетных пар в ИФК также не позволяют какому-либо аниону этой молекулы быть долгоживущим, что полностью соответствует экспериментальному факту отсутствия в этом соединении пика долгоживущих ОМИ при надтепловых энергиях. Таким образом, можно заключить, что расчетные данные, полученные для ИПК, *n*-БХ и ИФК, подтверждают гипотезу, выдвинутую в настоящей работе.

### § 3.4. Масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами *para*-бензохинона

Был записан также масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами *n*-БХ, с целью получения максимально надежных и полных экспериментальных данных, необходимых для изучения дублет-квартетной конверсии в этом соединении.

Было установлено, что масс-спектр ОИ РЗЭ *n*-БХ представлен 24 типами отрицательных ионов, один из которых – долгоживущие молекулярные ионы ( $\tau$

$\approx 25$  мс) с максимумом КЭВ при 1,56 эВ, а остальные – фрагментарные. Ранее в *n*-БХ было известно только шесть типов ОИ, включая молекулярный. Для всех, как ранее известных, так и впервые обнаруженных типов ионов, составляющих полученный масс-спектр, были записаны КЭВ как функция  $E_{эл}$ , что привело к созданию более полной картины резонансных состояний ОМИ *n*-БХ. КЭВ ОМИ и соответствующих нейтралей были записаны также с использованием монохроматора, который обеспечивает распределение электронов на полувысоте реперного пика  $SF_6$  в 0,1 эВ. На основе этих данных был сделан вывод о том, что долгоживущие ОМИ *n*-БХ образуются, скорее всего, в двух близких, плохо разрешенных по энергии резонансных состояниях (при 1,35 эВ и при 1,56 эВ). Таким образом, было показано, что, с учетом еще одного, известного ранее состояния, регистрируемого в *n*-БХ при 0,7 эВ методом “scavenger technique”, в низкоэнергетичной области электронной энергии (0 – 3 эВ) у *n*-БХ насчитывается четыре резонансных состояния: при 0,7, 1,36, 1,56 и 2,36 эВ. Эти данные о резонансных состояниях были использованы для установления спектроскопических состояний ОМИ *n*-БХ, образующихся в разных резонансных пиках, в том числе и в надтепловом пике. Для этого проводилось сопоставление масс-спектров ОИ с УФ-спектром оптического поглощения *n*-БХ (для выявления межоболочечных резонансов) и сравнение полученных данных с результатами квантово-химических расчетов. Итог учитывался в вышеописанном анализе дублет-квартетной конверсии в *n*-БХ и при построении необходимых ППЭ.

#### Глава IV. Время жизни ионов и колебательное возбуждение молекул

§ 4.1. Показано, что в ряде замещенных азобензола и бензилиденанилина фрагментарные ОИ образуются в результате перегруппировочных процессов из молекулярных ионов.

§ 4.2. Исследованы температурные зависимости процессов образования ОМИ в азобензоле, бензилиденанилине, фталиде и их производных.

§ 4.3. Изучены особенности образования фрагментарных ионов  $[M-H]^-$  при низкой энергии электронов в производных бензола и азобензола, содержащих гидроксигруппу, на основе исследования этих соединений методом масс-спектрометрии ОИ в режиме РЗЭ. Установлено, что они образуются практически при термохимическом пороге разрыва связи O–H. Найдено, что процесс образования этих ионов не зависит от симметрии материнского резонансного состояния. Выполнен анализ тонкой колебательной структуры КЭВ ионов  $[M-H]^-$ , что позволило отнести наблюдаемую на КЭВ колебательную прогрессию к возбуждению моды растяжения  $\nu(OH)$ . Сделан вывод, что образование этих ионов при пороговой энергии – не прямой процесс диссоциации, а – результат преддиссоциации по туннельному механизму, которая возможна благодаря большому времени жизни ОМИ, образующихся при надтепловых энергиях электронов.

## ВЫВОДЫ

1. Найден механизм, ответственный за формирование аномально долгоживущих отрицательных молекулярных ионов при надтепловых энергиях электронов. Показано, что задержка автоотщепления электрона от этих ионов обусловлена интеркомбинационной конверсией иона-дублета, первоначально образующегося при резонансном захвате электрона молекулой, в ион-квартет, а весь эффект является аналогом фосфоресценции в нейтральных молекулах.
2. Предложен способ расчета (на основе квантово-химических методов) взаимного расположения поверхностей потенциальной энергии молекул и ее отрицательных молекулярных ионов, находящихся в различных электронных состояниях. Показано, что надтепловые пики долгоживущих ионов образуются через стадию электронно-возбужденного фешбаховского резонанса.
3. Установлено, что образование ионов  $[M-H]^-$  из ряда гидрокси-замещенных азобензола при пороговой энергии образования – результат преддиссоциации по туннельному механизму, составляющего конкуренцию автоотщеплению добавочного электрона в надтепловом пике.
4. Получен полный масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами *пара*-бензохинона, в котором обнаружены неизвестные ранее каналы диссоциативного распада молекулярных ионов.
5. В производных азобензола и в других мостиковых системах на основе исследования температурной зависимости кривых эффективного выхода выделено два состояния в надтепловом пике долгоживущих отрицательных молекулярных ионов.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Муфтахов М.В., Васильев Ю.В., Мазунов В.А., Туймедов Г.М. Перегруппировочные процессы в газофазных отрицательных ионах. II. Ионы  $[M-NO]$  из нитропроизводных бензола, бензилиденанилина, азобензола // Химия высоких энергий. – 1991. – Т. 25, № 2. – С. 89–90.
2. Муфтахов М.В., Туймедов Г.М., Туктаров Р.Ф., Мазунов В.А. О диссоциативном захвате электронов молекулами некоторых макроциклических соединений // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 405–409.

3. Туймедов Г.М., Васильев Ю.В., Муфтахов М.В., Мазунов В.А., Температурная зависимость спектров резонансного захвата электронов молекулами азобензола, p-F-азобензола и бензалиденанилина. V Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик-98, Сборник трудов. Ч. 1, 1998. – С. 149–152.
4. Погуляй А.В., Туймедов Г.М., Васильев Ю.В., Мазунов В.А. Повышение разрешения спектрометра методами деконволюции // Сборник статей VI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик – 99.– Казань: Унипресс. 1999. – С. 380–383.
5. Vasil'ev Yu.V., Muftakhov M.V., Tuimedov G.M., Khatymov R.V., Abzalimov R.R., Mazunov V.A., Drewello T. Specific formation of  $[M-H]^-$  ions from OH-group-containing molecules // International Journal of Mass Spectrometry. – 2001. – V. 205. – P. 119–135.
6. Погуляй А.В., Абзалимов Р.Р., Туймедов Г.М., Мазунов В.А. Сравнительный анализ методов деконволюции // VIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик- 2001. Сборник статей, Ч. 2. – 2001. – С. 36–40.
7. Туймедов Г.М., Погуляй А.В., Мазунов В.А., Насибуллаев Ш.К., Васильев Ю.В. Температурная зависимость спектров резонансного захвата электронов молекулами производных фталида // IX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик 2002 Сборник статей. Ч. 2. – 2002. – С. 176-178.
8. Туймедов Г.М., Погуляй А.В., Васильев Ю.В., Мазунов В.А. Температурная зависимость процессов резонансного захвата электронов молекулами перфтор-2-метилпентена-2 и перфтордецена. // XI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик-2004. Сборник статей. Ч. 2. – 2004 – С. 287–290.
9. Погуляй А.В., Туймедов Г.М., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф. Критерий выбора оптимального числа итераций в методе максимального правдоподобия // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик-2006. Сборник статей. Т. 2. – 2006 – С. 120–123.
10. Шишлов Н.М., Муфтахов М.В., Туймедов Г.М., Васильев Ю.В., Хурсан С.Л., Шиховцева Е.С. Взаимодействие сульфоталид- и фталидсодержащих молекул с электронами. Газовая фаза и раскрытие циклов // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик-2006. Сборник статей. Т. 2. – 2006 – С. 428–432.
11. Khvostenko O.G., Tuimedov G.M. Doublet - quartet conversion in negative ions as a possible mechanism of the electron autodetachment delay // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2006. – V. 20. – P. 3699–3708.

12. Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М., Джемилев У.М. Интеркомбинационная конверсия «дублет – квартет» в отрицательных молекулярных ионах с аномально большим временем жизни // Доклады АН – 2007. – Т. 6. – С. 414–417.