

На правах рукописи

Нафикова Екатерина Петровна

**Интерпретация резонансов формы
в сечении захвата низкоэнергетичных электронов
многоатомными молекулами**

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2004

Работа выполнена в лаборатории физики атомных столкновений
Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Асфандиаров Наиль Лутфурахманович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, про-
фессор Иванов Анатолий Иванович
доктор химических наук,
профессор Фурлей Иван Иванович

Ведущая организация: Институт энергетических проблем
химической физики РАН

Защита состоится 30 ноября 2004 года в 16-00 на заседании диссертационного
совета Д 002.099.01 в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского на-
учного центра РАН по адресу 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151.

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 23 октября 2004 года

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.099.01
кандидат физико-математических наук

Ломакин Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Масс-спектрометрия отрицательных ионов (МС ОИ), созданная в середине 60-х годов усилиями коллектива под руководством В.И. Хвостенко, решает задачи, связанные с исследованием состава, строения, термодинамических и некоторых других свойств веществ. Различные подходы и методы решения этих задач в настоящее время отличаются большим разнообразием [1-15] и широко используются в физике и в химии. Практический интерес к интерпретации данных резонансного захвата электронов низких энергий (0 - 15 эВ) многоатомными молекулами определяется тем, что диссоциативный захват электронов (ДЗЭ) в плазме уменьшает число свободных электронов, понижая тем самым ее электронную проводимость. Поэтому ДЗЭ, например, хлорсодержащими молекулами, играет важную роль и находит применение во многих практических приложениях – таких, как химические эксимерные лазеры, плазменное травление или оптическое управление диффузным разрядным переключением.

Уровень понимания и теоретического описания, процессов происходящих в том или ином эксперименте, определяет надежность и достоверность получаемых результатов и, в конечном счете, является основой успешного применения данного метода исследования в прикладных целях. Поэтому развитие теоретических основ метода МС ОИ и методики интерпретации масс-спектров ОИ является актуальной задачей.

Диссертационная работа посвящена интерпретации масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата низкоэнергетичных электронов (в надтепловой области - от $\sim kT$ до 2,5 эВ) многоатомными молекулами.

Характерной особенностью электронно-молекулярного рассеяния, в отличие от рассеяния на атомах, являются многоцентровость мишени и возможность распределения энергии электрона по вращательным и колебательным степеням свободы молекулы-мишени, следовательно и реализация процессов диссоциативного и недиссоциативного резонансного захвата электронов. Для правильной интерпретации МС ОИ резонансного захвата электронов (РЗЭ) представляется важным исследование как механизмов образования этих состояний, так и их дальнейшей эволюции.

Анализ литературы последнего десятилетия однозначно показывает [1-7], что приоритетом теоретических исследований являются процессы с энергиями от десятков эВ и выше. Что касается структуры объектов исследования, то это в основном атомы и узкий круг молекул, причём большая часть этих работ посвящена измерениям и вычислениям лишь сечений взаимодействия. Вероятно, такая ситуация связана с тем, что эти объекты традиционно исследуются методами спектроскопии и описываются в терминах квантовой механики. Если интерпретация спектров в атомах и двухатомных молекулах значительно упрощается возможностью параллельного теоретического описания процесса

взаимодействия, то для многоатомных объектов интерпретация экспериментальных результатов намного сложнее. В задаче рассеяния эти молекулы как мишени не обладают сферической либо аксиальной симметрией. К тому же взаимодействие электронов с различными по структуре молекулярными объектами имеет резонансный характер и ведет к образованию автораспадного состояния полной системы, что препятствует применению известных подходов теории рассеяния. Поэтому поиск оправданных упрощений модели рассеяния представляется важным и актуальным.

Интерпретация представляет собой заключительный этап обработки масс-спектрометрической информации, результатом чего являются конкретные сведения об изучаемых объектах или процессах. Трудности, обычно возникающие при этом, обусловлены, в основном, большим объемом вычислений и отсутствием развитых теоретических представлений о связи интересующих свойств изучаемых веществ с экспериментально изучаемыми величинами.

Цель работы заключалась в интерпретации низкоэнергетичных резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов и продуктов их диссоциации на основе оценки времен жизни резонансов формы при взаимодействии электронов низких энергий с многоатомными молекулами – парабензохинона, антрахинона и его производных, некоторых замещенных бензола и бензотиадиазолов.

Научная новизна. Построена модель молекулы-мишени, позволяющая описать рассеяние низкоэнергетичных электронов на многоатомных молекулах произвольной симметрии, обладающих положительным сродством к электрону. Для этих объектов проведена оценка времен жизни отрицательных ионов, образованных по механизму резонанса формы в процессе рассеяния, позволяющая объяснить механизм образования молекулярных и фрагментарных ионов, наблюдаемых в масс-спектрах ОИ.

Практическая ценность работы. Предложенная модель даёт возможность перейти от качественного анализа масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МСОИ РЗЭ) к количественному моделированию процессов захвата электронов многоатомными молекулами, имеющими положительное сродство к электрону с возможной последующей диссоциацией образующихся отрицательных молекулярных ионов.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Выявлены и обоснованы физические параметры молекулы-мишени, определяющие процесс захвата электронов по механизму резонанса формы: сродство молекулы к электрону, эффективная ширина потенциальной ямы и симметрия низшей вакантной молекулярной орбитали.
2. Построена простая модель процесса захвата электрона по механизму резонанса формы, позволяющая количественно оценивать время жизни резонанса относительно автоотщепления (фактора выживания) для многоатомных молекул произвольной симметрии.

3. На основе интерпретации оригинальных масс-спектров сложных органических молекул, характеризующихся положительным сродством к электрону, с использованием предложенной модели сделаны выводы о механизме захвата электронов некоторыми многоатомными молекулами.

Апробация работы. Описание модели молекулы-мишени и основные результаты ее применения докладывались на XV Международной конференции по масс-спектрометрии (Испания, г. Барселона, 2000 г.), VIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2000, 2001 г.г.), Международном симпозиуме по электронно-молекулярному рассеянию (США, Линкольн, 2001 г.), XXII Международной конференции по фотонному, электронному и атомному рассеянию (США, Санта Фе, 2001), Международном симпозиуме по электронно-молекулярному рассеянию (Чехия, Прага, 2003).

Публикации. Результаты работы по теме диссертации опубликованы в российской и зарубежной печати – 6 статей, в сборниках статей всероссийских конференций – 2 работы, а также в 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах, включая 55 рисунков и 4 таблицы. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Список литературы содержит 142 ссылки.

В главе 1 рассмотрены основные типы резонансных состояний, представлен обзор экспериментальных методов, предназначенных для исследования резонансного захвата электронов многоатомными молекулами и теоретические подходы к изучению рассеяния электронов атомами и молекулами. Обоснована актуальность проблемы описания взаимодействия надтепловых электронов с многоатомными молекулами произвольной симметрии. Проведен анализ процессов диссоциации и температурных зависимостей сечений диссоциативного захвата таких электронов. Обращается внимание на модель объединенного атома, введенную Г. Герцбергом в 30-х годах прошлого столетия, и сыгравшую огромную роль в установлении электронной структуры и строения многоатомных молекул.

В главе 2 для решения поставленной задачи в области малых энергий предлагается модель и обосновываются её параметры, выбор которых позволяет в рамках известного метода решения оценить времена жизни резонансов формы. Применение полученных результатов для интерпретации масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов на примере экспериментальных данных ряда сложных молекул приводится в главе 3. В главе 4 обсуждаются критерии применимости расчетов по предложенной методике для молекул разной степени сложности и адекватность результатов расчетов литературным данным.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы с учетом современного состояния этой проблемы, сформулированы цели и методы проведенных исследований.

Глава 1. Обзор литературных данных изучения процессов рассеяния электронов низких энергий на молекулах

Рассмотрены пути образования и распада отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), перечислены правила их образования и основные типы резонансных состояний (колебательно-возбужденные и электронно-возбужденные резонансы Фешбаха, резонансы формы - РФ). Кратко описаны особенности экспериментальной установки, на которой были получены масс-спектры диссоциативного захвата электронов многоатомными молекулами. Из других экспериментальных методов выделяется метод спектроскопии проходящих электронов (СПЭ), как наиболее точный в плане возможности регистрации короткоживущих отрицательных ионов ($\sim 10^{-12}$ с).

В области энергий от ~ 0 до нескольких эВ наиболее вероятен процесс захвата по механизму РФ и оценка времени жизни этого метастабильного состояния необходима для правильной интерпретации в тех случаях, когда время жизни РФ напрямую определяет возможность диссоциации возбужденного состояния молекулы на фрагменты. Если время жизни ОМИ относительно автоотщепления превышает характерный период колебаний ядер в ионе, то распад возможен. В противном случае диссоциация подавляется процессом выброса электрона. Таким образом, если время жизни ОМИ в этих резонансах достаточно для возбуждения ядерных движений, то можно построить следующую цепочку эволюции ОМИ:



где ЭВРФ – электронновозбужденный резонанс формы, КВФР – колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс, * означает электронное возбуждение, числа над стрелками обозначают характерные времена жизни каждого состояния ОМИ.

Обращается внимание на три модели диссоциативного захвата – механизмы Коулсона, Илленбергера и модель Миллера, используемые наиболее широко в последнее время для описания наблюдаемой экспериментально зависимости сечений диссоциативного захвата от температуры [6].

Далее проведен поэтапный обзор теоретических подходов к описанию резонансных явлений. Приводятся известные на данный момент и широко используемые как неэмпирические (*ab initio*), так и полуэмпирические методы и модели, описывающие различные аспекты процесса рассеяния электронов молекулами, указаны области и границы их применимости. При использовании первых возникают неизбежные вычислительные трудности для больших моле-

кул. Использование же некоторых экспериментальных параметров приводит, с одной стороны, к возможности значительно упростить расчетную часть, но, с другой стороны, в этом случае теряется общность и универсальность модели.

К первым (*ab initio*) относятся те (метод Хартри - Фока, Борновское приближение, вариационные методы), которые описывают рассеяние частиц в центральных полях и для простых двухатомных молекул. Круг полуэмпирических моделей значительно шире, и к ним, прежде всего, следует отнести метод R-матрицы, а также метод многократного рассеяния и оптическую модель.

Экспериментальные методы позволяют в сочетании с теоретическими подходами к проблеме взаимодействия низкоэнергетичных электронов с многоатомными молекулами решить поставленную задачу интерпретации данных о взаимодействии электронов с молекулярными объектами.

Отметим некоторые общие особенности теоретических методов исследования взаимодействия электронов с многоатомными молекулами.

1. R-матрица [8] применяется при исследовании широкого класса реакций, описание которых связано с концепцией составного ядра и наличием резонансных явлений; теория R-матрицы обладает большой степенью общности, так как содержит только одно физическое модельное представление – составное ядро и три основных параметра – радиус ядерной сферы, энергия уровней и ширина уровней объединенного ядра.

2. Оптическая модель [8] основывается на замене многочастичной мишени оптическим потенциалом. Под оптическим потенциалом понимается некий «эффективный потенциал», который не учитывает взаимодействие налетающей частицы с отдельными частями многоцентровой мишени, а просто соответствует наблюдаемой картине рассеяния на всей мишени.

3. В методе [5] многократного рассеяния (MSM и его модификация MS-X α), как и для прочих методов, определяющим является выбор потенциала, моделирующего реальную молекулу. Здесь потенциал состоит из трех слагаемых: первое соответствует сферическим потенциалам отдельных атомов, составляющих молекулу, второе слагаемое моделирует потенциал межатомного взаимодействия, а третья составляющая определяется областью, потенциал которой соответствует дальнедействующим взаимодействиям, в том числе учитывает и поляризацию.

4. Одним из примеров крайне простой модели, используемой для интерпретации данных эксперимента, является модель сферической потенциальной ямы, примененная Тосатти и Манини [11]. Эта модель аппроксимирует потенциал взаимодействия электрона с молекулой C₆₀ прямоугольной сферически-симметричной потенциальной ямой. Параметры модели (ширина и глубина ямы) выбирались по критерию наилучшего совпадения результатов расчета сечений с экспериментальными данными. Однако, как справедливо указывает Комптон [14], этот способ описания процесса захвата некорректен, в силу неправомерного игнорирования поляризуемости молекулы-мишени. Это приводит к неверным результатам расчетов сечения захвата.

Изначально известно, что в основе любой физической модели лежат два неперенных условия, а именно теория подобия и анализ размерностей. Все выше перечисленные модели, несомненно, удовлетворяют этим критериям, хотя, что касается первого условия: можно отметить «негативный» факт использования в моделях так называемых подгоночных параметров, которые, являясь масштабными коэффициентами, обеспечивают количественное соответствие расчетов экспериментальным данным. К отрицательным сторонам общности применяемых моделей следовало бы отнести те факты, что изучение процессов рассеяния электронов на молекулах ограничивается исследованием сечения рассеяния, и типичными объектами этих работ остаются малые молекулы [2-4, 10], либо молекулы высокой симметрии [1, 11].

Считая одним из возможных, с точки зрения квантовой механики, методов рассмотрения многоатомных молекул, как объединенных атомов [12], нами предпринята попытка смоделировать процесс рассеяния электронов на молекулах произвольной симметрии. При этом, учитывая вышеперечисленные особенности методов, находящих наиболее частое применение в задаче взаимодействия низкоэнергетичных электронов с молекулами, можно сделать следующие выводы. Общие принципы теории рассеяния, лежащие в основе построения теоретических моделей для интересующей нас задачи касаются способа задания потенциала, моделирующего молекулу. При построении нашей модели, с целью ее применения для интерпретации данных МСОИ РЗЭ, основное внимание было уделено моделированию потенциала, соответствующего реальной молекуле.

Глава 2. Методика построения модели потенциала притяжения электрона к молекуле

2.1. Предпосылки создания модели

Проведенный анализ теоретических моделей позволил сформулировать следующие основные предположения, которые были заложены в основу предлагаемой модели.

1. Для низкоэнергетичных электронов классическая точка поворота находится на достаточно большом расстоянии, где несферичность потенциала рассеяния не слишком заметна.

2. Величина сродства к электрону определяет положение энергетического уровня, на который и захватывается электрон.

3. В процессах образования ОИ определяющую роль играют граничные орбитали.

4. В процессах образования ОИ существенную роль играют узловые свойства молекулярной орбитали, на которую происходит захват, то есть поведение волновой функции на достаточно больших расстояниях.

При этом модель должна содержать минимальное число измеряемых физических параметров, характерных для процесса рассеяния и быть универсальной для достаточно широкого круга молекул.

Предположение 1 полностью игнорирует детали пространственного строения молекулы мишени, принимая во внимание лишь интегральную характеристику – объем. Но, поскольку в эксперименте мы получаем спектр, усредненный по угловому распределению молекулы-мишени, то есть спектр, в котором информация о форме мишени потеряна, это предположение является оправданным. Вторым аргументом в пользу этого предположения является успех приближения объединенного атома. В самом деле, сводя атомы молекулы в одну точку, мы повышаем симметрию ее волновой функции до сферической, но сохраняем информацию об узловых свойствах молекулярных орбиталей, т.е. закон сохранения орбитального момента выполняется. Результаты, полученные Герцбергом, в подавляющем большинстве случаев не были опровергнуты более поздними работами, в том числе основанными на результатах неэмпирических квантово-химических расчетов.

Второе предположение, основанное на теореме Купманса, также принимает во внимание только такую интегральную характеристику как сродство к электрону. То есть делается предположение, что энергия связанного электрона полностью определяется выигрышем энергии при образовании иона. Третье и четвертое предположение основывается на методе граничных орбиталей и правилах образования отрицательных ионов, сформулированных В.И. Хвостенко [13]. Из четвертого предположения, в частности вытекает, что в образование отрицательного иона будет вносить основной вклад только одна парциальная волна, так как остальные интегралы перекрывания будут малы.

Каждое из этих предположений является достаточно грубым, но это необходимая, как будет показано далее, плата, за универсальность модели. Сделанные предположения позволяют воспользоваться известными представлениями теории строения молекул и методами квантовой теории рассеяния:

- 1) моделью объединенного атома;
- 2) моделью сферически-симметричной прямоугольной потенциальной ямы;
- 3) методом парциальных волн.

Моделируемая молекула представляется в виде объединенного атома – псевдоатома с ядром, содержащим количество протонов, которое равно сумме зарядов ядер атомов, составляющих эту молекулу (рис. 1). При этом уровни энергии, возникающие в сферической яме глубины U и радиуса R , сопоставляются с молекулярными орбиталями (МО) моделируемой молекулы. Как было показано в результате анализа полученных в работе результатов, учет всех МО молекулы избыточен, а критерием выбора глубины ямы служит предположение 4 – симметрия НВМО моделируемой молекулы.

Вполне очевидно, что пространственные размеры отрицательного иона несколько превосходят размеры молекулы-мишени [11, 14]. Радиус отрицательного иона больше радиуса атома за счет экранировки заряда ядра остовыми электронами. Для того чтобы учесть изменение объема в рамках используемой модели, нами было введено понятие объединенного аниона. Моделируемая молекула рассматривается как объединенный атом с объемом, равным объему молекулы. Для оценки объема иона вводится найденный из корреляционной зави-

симости для отношения ионных и атомных радиусов атомов галогенов эмпирический масштабный множитель $k = k_0 \exp(A_0 / A)$, где $k_0=1,478$, $A_0=3,481$, A – атомный номер объединенного атома.

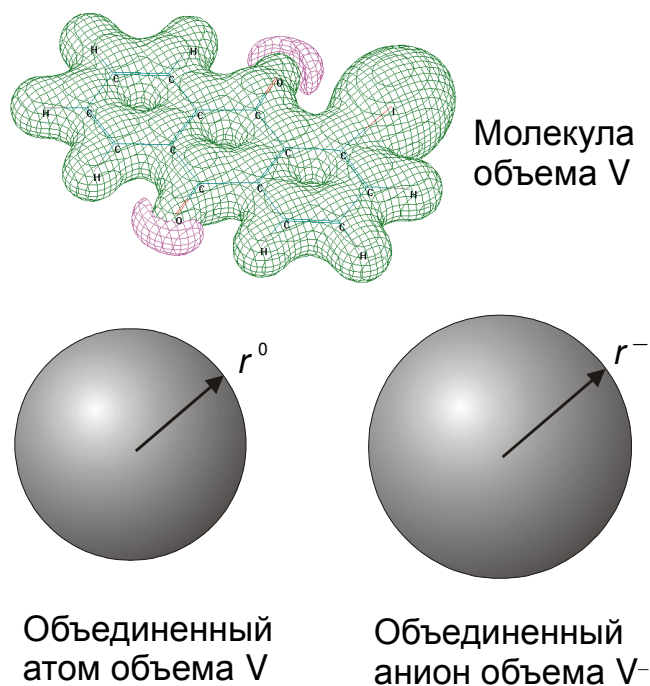


Рис.1. Иллюстрация трансформации молекулы объема V в объединенный анион объема V^- .

2.2. Обоснование и выбор параметров модели

Потенциал взаимодействия электрона с молекулой предлагается аппроксимировать сферически-симметричной потенциальной ямой глубины U , определяющей притяжение электрона к молекуле, плюс центробежный член $\ell(\ell + 1) / r^2$. Предлагаемая модель сферической потенциальной ямы в приближении объединенного аниона содержит три параметра:

- 1) радиус сферически-симметричной потенциальной ямы,
- 2) глубина этой потенциальной ямы, описывающая притяжение электрона к молекуле,
- 3) симметрия волновой функции дополнительного электрона во временно живущем отрицательном ионе; при этом два первых параметра определяются объемом молекулы и энергией электронного сродства.

Выбор параметров ямы (радиус r^- и глубина U) определяется следующими соображениями. Радиус ямы выбирается таким, чтобы выполнялось равенство объемов объединенного атома и объема молекулы. Объем нейтральной молекулы оценивается из квантово-химических расчетов молекулы по внешней границе плотности заряда. Это достаточно трудоёмкая и не совсем однозначная процедура, особенно для низкосимметричных молекул. Альтернативным методом определения объема молекулы может являться прямой расчет, исходя из

таких эмпирических данных, как молекулярный вес и плотность. Практика показала, что при наличии данных о плотности вещества, последний из способов определения объема молекулы является оптимальным.

Критерием выбора глубины потенциальной ямы является одна из фундаментальных характеристик молекулы - энергия сродства к электрону (ЕА), равная разности полных энергий молекулы и аниона. Если $EA > 0$, то молекула способна образовать долгоживущий молекулярный ОИ. Эта интегральная величина является одной из важнейших, определяющих процесс рассеяния электронов на молекуле, в частности, учитывает и поляризацию молекулы-мишени.

Процессы взаимодействия медленных электронов с молекулами, аналогично случаю химических реакций, регулируются в основном граничными орбиталями, поэтому полагаем, что орбитали объединенного атома коррелируют с МО моделируемой молекулы. При этом каждая МО однозначно сопоставляется с одной из атомных орбиталей объединенного атома или, в нашем случае, с уровнями в сферической потенциальной яме. Зная симметрию нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), можно выбрать глубину ямы таким образом, что один определенный уровень в ней будет соответствовать энергии электронного сродства ЕА: $\varepsilon_i = -EA$.

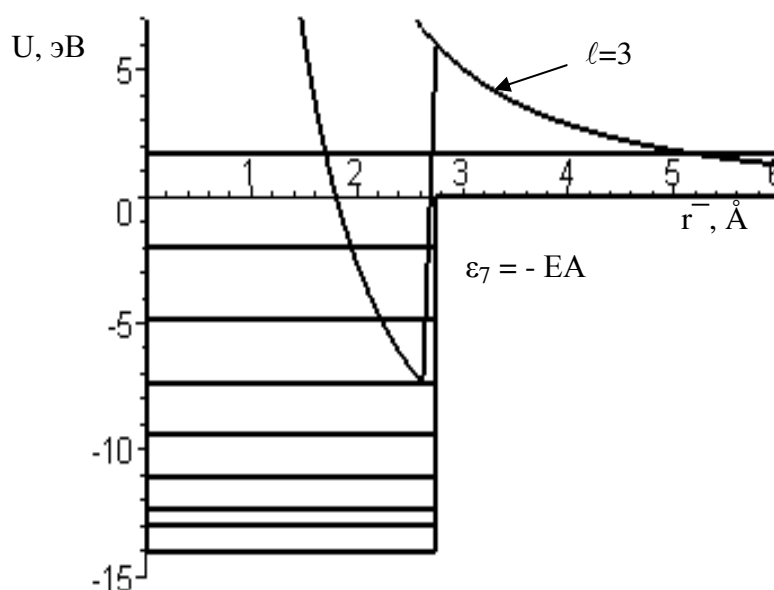


Рис. 2. Вид потенциала взаимодействия электрона с молекулой в модели прямоугольной сферической ямы для молекулы парабензохинона ($n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$).

Из рис. 2 видно, что для электрона энергии ~ 2 эВ парциальная волна с $\ell=3$ встречается с барьером на расстоянии порядка 5 Å, где несферичность рассеивающего потенциала «не слишком заметна» (радиус ямы для молекулы составляет меньше 3 Å). При этом, чем ниже энергия резонанса формы, тем больше

расстояние, на котором начинается взаимодействие электрона с молекулой, и тем более достоверным будет результат расчета.

Модель дала возможность производить расчеты, позволяющие перейти от качественного анализа масс-спектров ОИ к количественному моделированию процессов захвата электронов многоатомными молекулами с возможной последующей диссоциацией образующихся отрицательных молекулярных ионов.

Глава 3 Интерпретация масс-спектров ОИ РЗЭ некоторых сложных органических молекул с применением модели объединенного аниона для расчетов времен жизни резонансов формы

Разработанная методика была применена для интерпретации масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов следующими молекулами: галогены (1-3 в Таблице), парабензохинон (4), производные антрахинона (5-11), парахлорнитробензол, бензотиадиазолы (16, 17). На рис. 3 приведен, полученный нами, спектр *n*-бензохинона. В согласии с ранее опубликованными результатами других групп, максимум кривой эффективного выхода (КЭВ) M^- наблюдается при аномально высокой энергии 1,35 эВ. Купер и др. [16] объяснили это явление тем, что молекулярный ОИ первоначально образуется по механизму резонанса формы и достаточно быстро претерпевает внутреннюю конверсию в основное электронное состояние. Тем самым, масс-спектрометрически регистрируемый ион фактически представляет собой колебательно-возбужденный ОИ с запасом внутренней энергии $E_A + \varepsilon + E_{vib}$, где E_A – сродство к электрону, ε – энергия захваченного электрона, E_{vib} – запас колебательной энергии молекулы-мишени. Схематическое представление о такого рода трансформации дает рис. 3. Однако это объяснение справедливо лишь в том случае, если молекулярный ОИ способен «дожить» до релаксации в основное состояние без выброса электрона. Т.е. дольше, чем характерный период колебаний ядер в ионе 10^{-14} - 10^{-13} с.

Проведенные нами расчеты сечения захвата электронов молекулой *n*-бензохинона и времени жизни его ОИ относительно выброса электрона, см. рис. 4, подтвердили гипотезу Купера [16] и позволили утвердительно ответить на вопрос о природе резонанса при 1,35 эВ – как о резонансе формы с захватом *f*-волны, трансформирующемся в колебательно-возбужденный резонанс Фешбаха. Отметим, что согласно Модели [17], резонанс в ETS спектре отвечает захвату электрона на a_u МО, которая имеет три узловые плоскости, трансформирующиеся в *f*-атомные орбитали объединенного атома. Именно эта парциальная волна имеет острый максимум сечения захвата в наших расчетах. Расчетное время жизни этого резонанса, превышающее $1,4 \cdot 10^{-14}$ с, достаточно для осуществления внутренней конверсии, делающей молекулярный ион стабильным на масс-спектрометрической шкале времен.

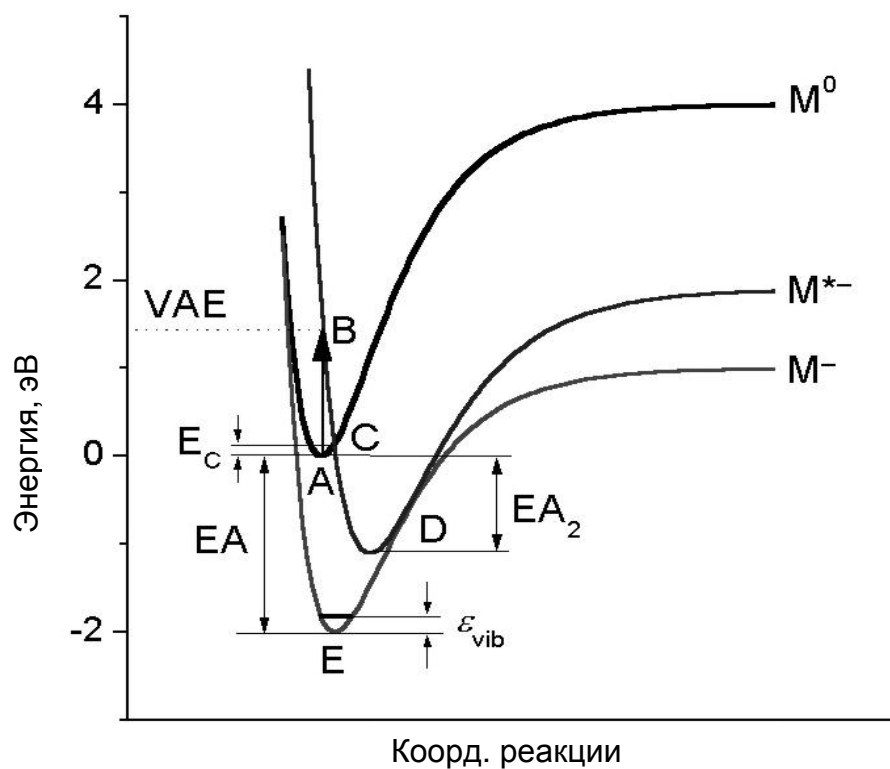
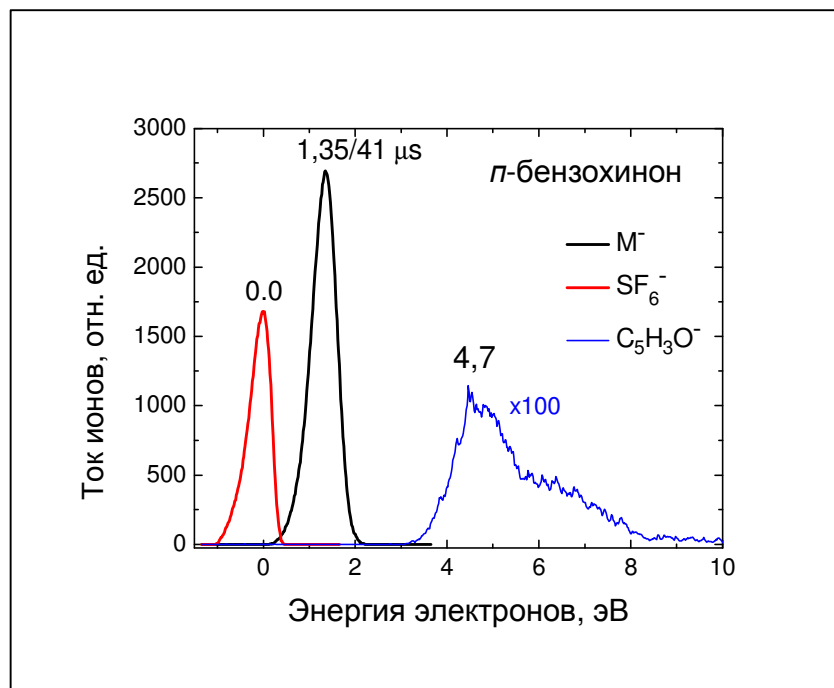


Рис. 3. КЭВ ОИ молекул *p*-бензохинона [16] (вверху) и схематическое представление поведения термов молекулы и иона (внизу).

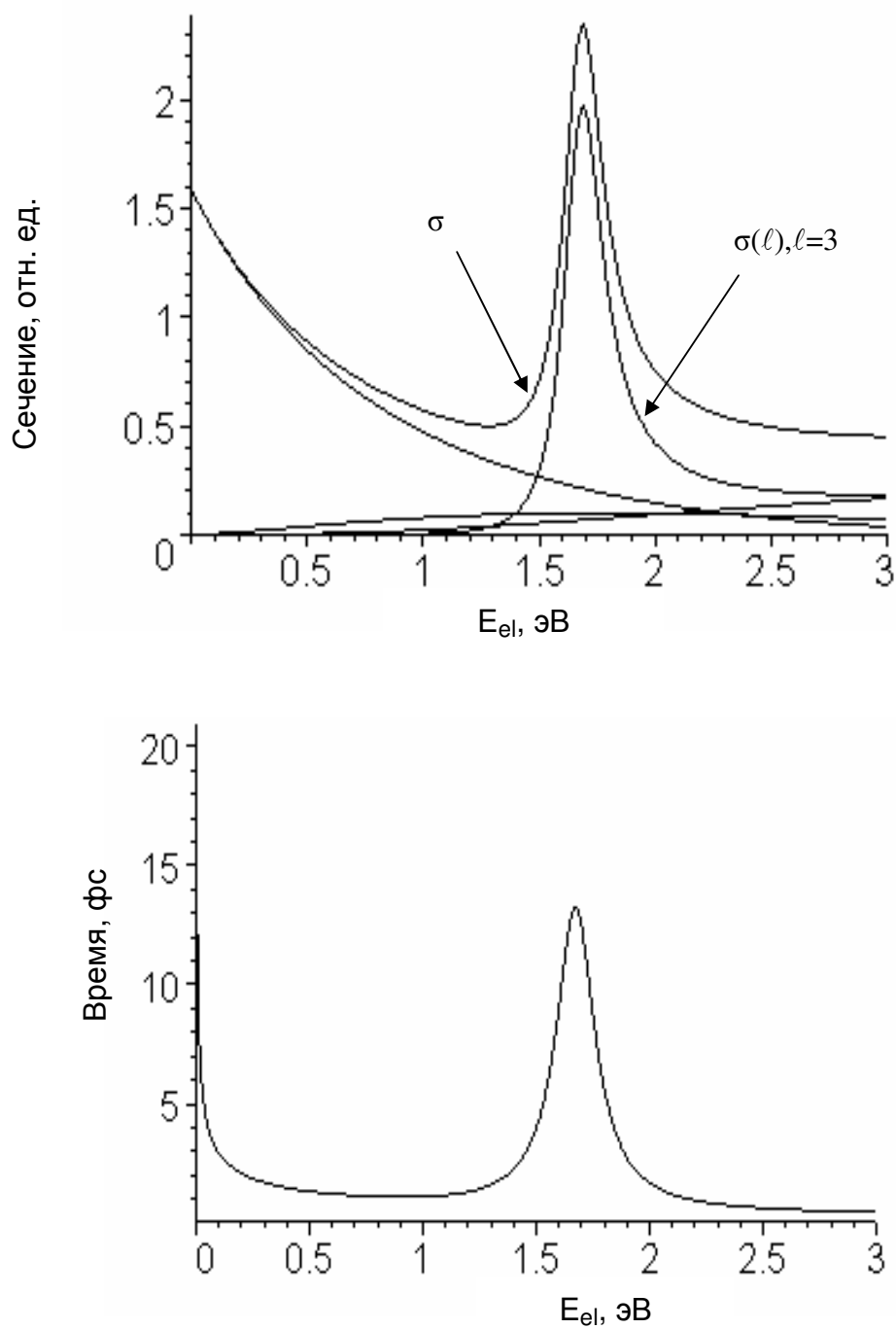


Рис. 4. Сечение захвата (полное σ и парциальные $\sigma(\ell)$) электрона молекулой парабензохинона (вверху) и зависимость времени жизни f-резонанса ($\ell=3$) от энергии (внизу).

На рис. 5 приведена типичная, для производных антрахинона, температурная зависимость КЭВ ионов M^- и Br^- из молекул 2Br-антрахинона.

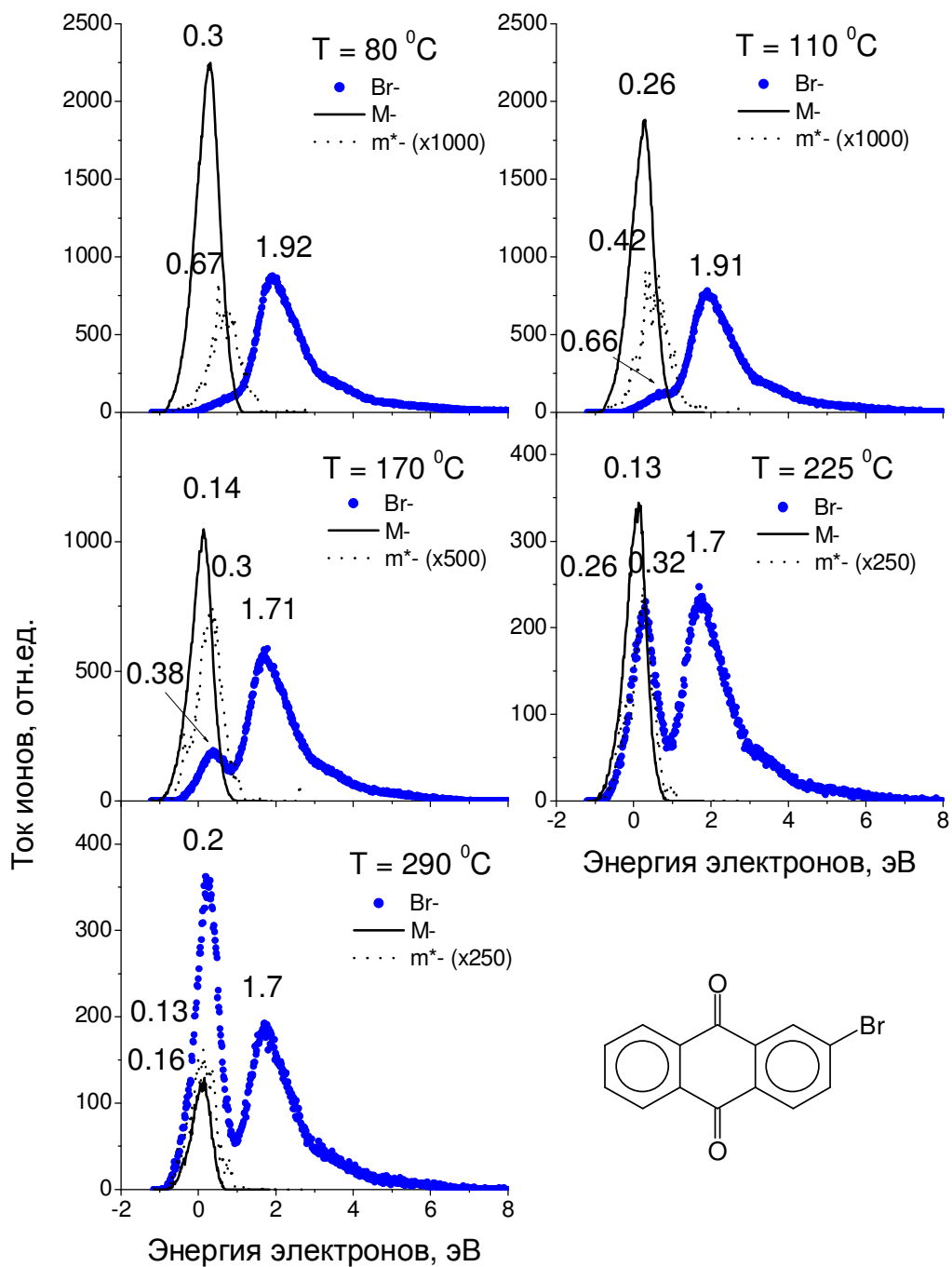


Рис. 5. Кривые эффективного выхода ионов M^- и Br^- из молекул 2Br- $C_{14}O_2H_7$.

Отличительной особенностью подобных молекул является наличие трех резонансных состояний молекулярного ОИ в области энергий 0 - 2 эВ. Благодаря низкой энергии разрыва связи C-Hal, в области низких энергий электронов происходит конкуренция процессов диссоциации и релаксации иона в основное состояние, стабилизирующей ион относительно выброса электрона, аналогично случаю парабензохинона. С ростом температуры происходит резкое перераспределение интенсивностей тока ионов в пользу канала диссоциации Br^- , а интегральное сечение образования ОИ падает, очевидно, за счет уменьшения времени жизни ОИ относительно выброса электрона. Наблюдение метастабильных ионов, отвечающих процессу распада молекулярных ОИ с образованием ионов Br^- , свидетельствует о том, что в области энергий до 1 эВ этот процесс протекает на шкале времен в десятки микросекунд, т.е. является «флуктуационным». Было показано, что резонанс при ~ 2 эВ не меняет своего положения вне зависимости от типа заместителя. Аналогичным образом ведут себя синглетный и триплетный $n \rightarrow \pi$ переходы в спектре поглощения этих молекул. На этом основании, резонанс при 2 эВ был интерпретирован как электронно-возбужденный резонанс Фешбаха. Природа же резонанса в области энергий $\sim 0,5$ эВ – предмет дискуссии. На рис. 4 представлены рассчитанные сечения захвата электрона по механизму резонанса формы для этой молекулы и соответствующее время жизни резонанса формы при $E \sim 0,3$ эВ.

Сечение, соответствующее парциальной f-волне ($\ell=3$), имеет форму острого пика при энергии электрона $E_{el} \sim 0,3$ эВ на фоне сечений, соответствующих другим парциальным волнам, и соответствует резонансному состоянию рассматриваемой молекулы $2\text{Br-C}_{14}\text{O}_2\text{H}_7$. Расчетное время жизни этого резонанса относительно автоотщепления превышает $1 \cdot 10^{-12}$ с, что заведомо превышает характерный период колебаний C-Br связи в молекуле и делает процесс диссоциации возможным.

На рис. 6 изображено сечение захвата парциальной f-волны электрона, а также зависимость времени жизни этого резонанса от энергии электрона. Его величина $\sim 8 \cdot 10^{-13}$ с вполне достаточна для образования стабильного МОИ, так как заведомо превышает характерный период колебаний ядер.

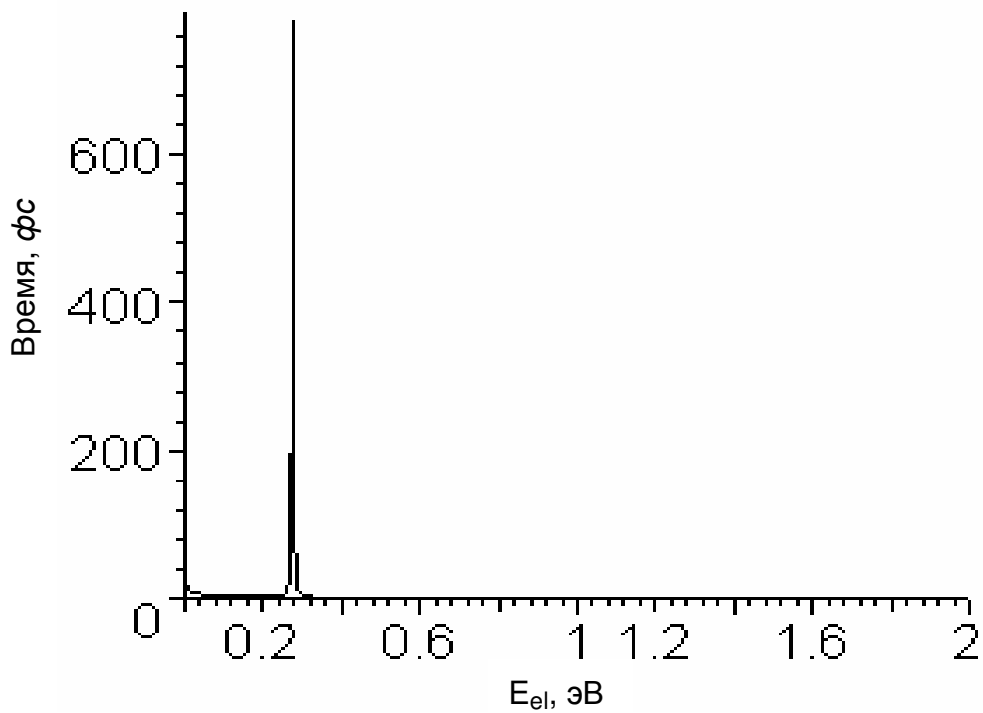
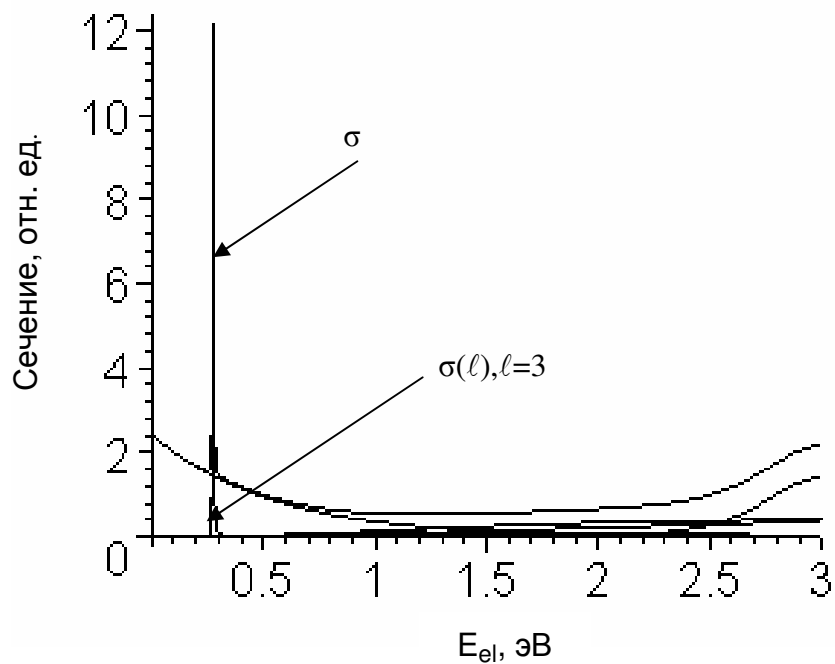


Рис. 6. Рассчитанные сечения захвата электрона по механизму РФ для молекулы 2Br- C₁₄O₂H₇ (вверху) и соответствующее время жизни резонанса формы при $E \sim 0,3$ эВ ее молекулярного ОИ (внизу).

Глава IV. Критерии адекватности предложенной модели в сравнении с литературными данными и границы ее применимости

Разработанная методика была применена для интерпретации таких известных из литературы экспериментальных данных о кривых эффективного выхода: двухатомных молекул галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2), фуллерена (C_{60}) и для полученных в нашей лаборатории экспериментальных данных МС ОИ РЗЭ: антрахинона и его производных ($\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_8$, $2\text{OH}-\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_7$, $1\text{NH}_2-\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_7$, $2\text{NH}_2-\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_7$), галогензамещенных антрахинона, замещенных бензола ($n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $n\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), бензотиадиазолов ($4\text{NH}_2, 5\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$, $5\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$), парабензохинона ($n-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$). Результаты сведены в таблицу.

Таблица.

Параметры потенциалов модели и результаты расчетов рассеяния медленных электронов на многоатомных молекулах по механизму резонанса формы

| № | Молекула | EA (эВ) | U (эВ) | r^- (Å) | L | E_{exp} (эВ) | E_{calc} (эВ) | τ_{calc} (с $\cdot 10^{-15}$) | τ_{calc}^0 (с $\cdot 10^{-15}$) |
|----|---|------------|-------------|--------------|--------|--------------------------|---------------------------|---|---|
| 1 | Cl_2 | 2.40 | 10.12 | 2.38 | 2 | 2.50 | 1.93 | 3 | 0.6 |
| 2 | Br_2 | 2.42 | 8.93 | 2.60 | 2 | 1.40 | 1.31 | 5 | 0.8 |
| 3 | I_2 | 2.33 | 7.52 | 2.93 | 2 | 0.90 | 0.75 | 12 | 1.1 |
| 4 | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ | 1.99 | 14.02 | 2.75 | 3 | 1.35 | 1.69 | 14 | 0.7 |
| 5 | AQ | 1.59 | 8.27 | 3.72 | 3 | 0.44 | 0.54 | 110 | 1.7 |
| 6 | 2OH-AQ | 1.64 | 8.07 | 3.79 | 3 | 0.34 | 0.46 | 170 | 1.9 |
| 7 | 2NH ₂ -AQ | 1.49 | 7.80 | 3.82 | 3 | 0.40 | 0.54 | 100 | 1.8 |
| 8 | 1NH ₂ -AQ | 1.46 | 7.90 | 3.78 | 3 | 0.56 | 0.60 | 80 | 1.6 |
| 9 | 1Cl-AQ | 1.71 | 8.22 | 3.77 | 3 | 0.27 | 0.43 | 200 | 1.9 |
| 10 | 2Br-AQ | 1.81* | 8.04 | 3.86 | 3 | 0.20 | 0.27 | 600 | 2.3 |
| 11 | 1-I-AQ | 1.55* | 6.82 | 4.2 | 3 | 0.25 | 0.21 | 1200 | 1.7 |
| 12 | ClC_6H_5 | -0.55* | 3.23 | 2.94 | 3 | 0.74 | 0.5 | 6 | 1.4 |
| 13 | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ | 1.26 | 9.69 | 3.28 | 3 | 0.90 | 1.29 | 15 | 1.0 |
| 14 | $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ | 2.05* | 11.15 | 3.18 | 3 | 0.7 | 0.85 | 60 | 1.2 |
| 15 | C_{60} | 2.66 | 6.79 | 6.32 | 3 6 | 0.70 1.50 | 0.70 1.20 | 12 140 | 2.6 2.0 |
| 16 | $4\text{NH}_2, 5\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$ | 2.06* | 5.67 | 5.15 | 4 | 1.0 | 0.93 | 40 | 1.8 |
| 17 | $5\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$ | 3.22* | 7.87 | 4.55 | 4 | 1.1 | 0.78 | 140 | 1.7 |

Примечание. EA – энергия сродства молекулы к электрону, U – глубина потенциальной ямы. r^- – радиус ямы, L – орбитальный момент электрона, τ_{calc} – время задержки электрона в области молекулы, τ_{calc}^0 – время свободного пролета; AQ= $\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_8$.

Нетрудно видеть, что во всех рассмотренных случаях согласие расчетных величин энергий резонансов с экспериментом вполне разумное, а расчетные времена жизни РФ достаточны для образования молекулярных либо фрагментарных ионов, наблюдаемых в масс-спектрах ОИ.

При этом следует отметить, что сравнивать расчётные величины энергий резонансов, строго говоря, необходимо с экспериментальными данными, полученными методом спектроскопии проходящих электронов ETS [15], так как МС РЗЭ дает смещение кривых эффективного выхода ОИ по шкале энергий относительно пиков ETS, которое обусловлено фактором выживания иона.

Согласие между экспериментально наблюдаемыми и расчетными энергиями резонансов формы тем лучше, чем больше размеры молекулы. Это является прямым следствием предположения 1 (см. главу 2) о том, что электрон начинает «ощущать» рассеивающий потенциал на достаточно больших расстояниях от центра захвата, где детали пространственного распределения атомов в молекуле несущественны. Рассчитанные времена жизни резонансов формы достигают пикосекундных величин, но это возможно лишь для достаточно больших молекул.

При этом тот факт, что формально мы имеем дело с расчетом сечения упругого рассеяния электрона на модельном потенциале, а в эксперименте регистрируются осколочные ОИ или долгоживущие молекулярные ионы, т.е. результат неупругого рассеяния, не имеет значения. В самом деле, Комптон [14] показал, что если время жизни РФ превышает период колебаний ядер в ионе, то становятся возможными такие изменения геометрии иона, которые делают его стабильным относительно автоотщепления электрона. Резонанс формы является лишь начальным этапом эволюции молекулярного иона, которая может привести к его диссоциации, либо к безызлучательной релаксации иона в основное электронное состояние.

Таким образом, оценка времени жизни РФ, выполненная формально для случая упругого рассеяния, вполне корректна как для диссоциативного, так и недиссоциативного резонансного захвата электронов в области надтепловых энергий. Полученные результаты на предложенном модельном потенциале соответствуют случаю положительного сродства молекулы к электрону.

Выводы

1. Получены и интерпретированы масс-спектры отрицательных ионов резонансного захвата электронов нескольких рядов соединений, молекулы которых обладают положительным сродством к электрону (10 объектов).
2. Предложена простая модель потенциала взаимодействия многоатомных молекул любой симметрии в приближении объединенного аниона для изучения процесса рассеяния электронов низких энергий на молекулах.
3. Предложен метод количественной оценки времен жизни отрицательных ионов, образованных по механизму резонанса формы относительно

автоотщепления в процессе рассеяния электронов на молекулах, имеющих положительную величину энергии сродства к электрону.

4. Предложенная методика в рамках разработанной модели позволяет объяснить механизм образования отрицательных ионов как при диссоциативном, так и недиссоциативном захвате электронов в надтепловой области энергий.

Благодарности

В заключение выражаю глубокую признательность всем соавторам публикаций по теме работы, в особенности Фокину А.И. за плодотворное обсуждение модели и первостепенную роль в определении её третьего параметра.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Natalense A.P.P., Lucchese R.R., Gianturco F.A. Electron scattering by nonlinear polyatomic molecules // Programs and Abstracts. Int. Symp. on Electron-Molecule Collisions and Swarms. 14-16 July 2001. Lincoln, NE, USA, p. 37.
2. Fabrikant I.I., Kalin S.A., Kazansky A.K. Inelastic processes in e-HCl collisions in the energy range including the dissociation threshold // J. Chem.Phys. - 1991. - **95**.- p.4966-4971.
3. Xu Y., Kazansky A.K., Fabrikant I.I. Low-energy e-H₂ scattering: Separation of dissociative attachment and dissociation channels // Phys. Rev. **A**. - 2000. - **63** 014703 - p.1-4.
4. Gallup G.A., Xu Y., Fabrikant I.I. Nonlocal theory of dissociative electron attachment to H₂ and HF molecules // Phys. Rev. **A**. - 1998. - **57**. - p.2596-2607.
5. Dehmer J.L., Dill D. Shape Resonances in K-Shell Photoionization of Diatomic Molecules // Phys. Rev. Lett. - 1975. - **35**, - p.213-215.
6. Lehr L., Miller W.H. A classical approach to dissociative electron attachment DA: application to temperature effects in the DA cross section of CF₃Cl // Chem. Phys. Lett. - 1996. - **250**. - p.515-522.
7. Hanold K.A., Continetti R.E. Photoelectron-photofragment coincidence studies of the dissociative photodetachment of O₄⁻ // Chem. Phys. - 1998. - **239** - p.493-509.
8. Ву Т., Омура Т. Квантовая теория рассеяния. - М.: Наука, 1969. - 451 с.
9. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. - М.: Наука, 1981. - 159 с.
10. Jones R.K. Absolute total cross section for the scattering of low energy electrons by CCl₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CClF₃, and CF₄ // J. Chem. Phys. - 1986. - **84** - p.813-19.
11. Tosatti E. Manini N. Anomalous attachment of low – energy electrons to C₆₀ // Chem.Phys. Lett. - 1994. - **223** - p.61-64.
12. Герцберг Г. Электронные спектры и электронные структуры многоатомных молекул. - М.: Мир, 1969. - 772с.

13. Хвостенко В.И., Рафиков С.Р. Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами // Докл. Акад. Наук СССР - 1975. - **220** - С.892-94.
14. Huang J., Carman H.S., Compton R.N. Low – Energy Electron Attachment to C₆₀ // J. Phys. Chem. - 1995. - **99** - p.1719-726.
15. Pearl D.M., Burrow P.D. Dissociative attachment in selected monochloroalkanes // J. Chem. Phys. - 1994. - **101** - p.2940-2947.
16. Cooper C.D., Naff W.T., Compton R.N. Negative ion properties of p-benzoquinone: electron affinity and compound states // J. Chem. Phys. - 1975.-**63** - p.2752-2757.
17. Modelli A., Burrow P.D. Electron transmission study of the negative ion states of p-Benzoquinone, Benzaldehyde, and related molecules //J. Phys. Chem. - 1984.-**88** - p.3550-3554.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Фокин А.И., Нафикова Е.П., Ломакин Г.С., Асфандиаров Н.Л. Резонансы формы в рассеянии электронов на молекулах C₆₀. // Электронный журнал «Исследовано в России» - <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/029>, - с. 412-420.
2. Asfandiarov N.L., Fokin A.I., Lukin V.G., Nafikova E.P., Lomakin G.S., Fal'ko V.S., Chizhov Yu.V. Shape Resonances in Slow Electron Scattering by Aromatic Molecules. I. Anthraquinone Derivatives. // Rapid Commun. Mass Spectrom. - 1999. - 13 - p.1116-1123.
3. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Fokin A.I., Khvostenko O.G., Lomakin G.S., Lukin V.G., Nafikova E.P. Frozen shell approximation violation in negative ion formation from halogenated benzenes via dissociative attachment. // Rapid Commun. Mass Spectrom. - 2000. - 14(4) - p. 274-279.
4. Асфандиаров Н.Л., Фалько В.С., Лукин В.Г., Нафикова Е.П. Нарушение приближения замороженного остова при диссоциативном захвате электронов молекулами. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. Статей. Вып. VII. - М., 2000. - С. 248-251.
5. Нафикова Е.П., Фокин А.И., Ломакин Г.С., Асфандиаров Н.Л. Моделирование процесса рассеяния электронов на молекулах в области низких энергий. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. Статей. Вып. VII. - М., 2000. - С. 290-293.
6. Fokin A.I., Nafikova E.P., Lomakin G.S., Fal'ko V.S., Lukin V.G., Asfandiarov N.L. Shape resonance in slow electron scattering by molecules. // 15th International Mass Spectrometry Conference. Barcelona, Spain. 27 August-1st September 2000: Book of Abstracts. - Spain. 2000. - P. 239.
7. Нафикова Е.П., Фокин А.И., Асфандиаров Н.Л. Моделирование процесса взаимодействия электронов с молекулами в приближении объединенного

- атома. // VIII Всероссийская конф. Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2001»: Тезисы докладов - 2001. - С. 121-122.
8. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Fokin A.I., Lomakin G.S., Lukin V.G., Nafikova E.P., Pshenichnyuk S.A. Frozen shell approximation violation in Dissociative electron capture by polyatomic molecules // Programs and Abstracts. Int. Symp. on Electron-Molecule Collisions and Swarms. 14-16 July 2001. Lincoln, NE, USA, - p. 172.
 9. Nafikova E.P., Fal'ko V.S., Fokin A.I., Lomakin G.S., Lukin V.G., Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L.. Modeling of shape resonance electron scattering by molecule // Programs and Abstracts. Int. Symp. on Electron-Molecule Collisions and Swarms. 14-16 July 2001. Lincoln, NE, USA, - p. 170-171.
 10. Nafikova E.P., Fokin A.I., Fal'ko V.S., Lukin V.G., Pshenichnyuk S.A., Lomakin G.S., Asfandiarov N.L.. Calculation of cross sections and life - times of shape resonances in slow electron scattering by molecules // Abstracts of contributed papers. Int. Conf. On Photonic, Electronic and Atomic Collisions. July 18-24, 2001, Santa Fe, NM, USA, - p. 291.
 11. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Lukin V.G., Pshenichnyuk S.A., Nafikova E.P., Lomakin G.S., Fokin A.I., Chizhov Yu.V. Frozen shell approximation violation in the process of negative ion formation. // Abstracts of contributed papers. Int. Conf. On Photonic, Electronic and Atomic Collisions. July 18-24, 2001, Santa Fe, NM, USA, - p. 278.
 12. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Lukin V.G., Nafikova E.P., Pshenichnyuk S.A., Fokin A.I., Lomakin G.S., Chizhov Y.V. Violation of frozen shell approximation in Dissociative electron capture by halogenated anthraquinones. // Rapid Commun. Mass Spectrom. - 2001. - 15 - p.1869-1878.
 13. Нафикова Е.П., Асфандиаров Н.Л., Фокин А.И., Ломакин Г.С. Применение модели объединенного атома для оценки времени жизни отрицательных молекулярных ионов относительно автоотщепления электрона // ЖЭТФ. - 2002. - 122 - С. 700-706.
 14. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fal'ko V.S., Fokin A.I., Lomakin G.S., Nafikova E.P. Temperature dependence of negative ion formation by p-ClC₆H₄NO₂. // Program and Abstracts of International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms. July 30 – August 2, 2003. Prague, Czech Republic. - P. 153-154.
 15. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fokin A.I., Nafikova E.P. Temperature dependence of mean autodetachment lifetime of molecular negative ion of p-benzoquinone molecule. // Chem.Phys. - 2004. - 298 - p.263-266.

Соискатель

Нафикова Е.П.