

На правах рукописи

ЩУКИН ПАВЕЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ПРЕДИССОЦИАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОФАЗНЫХ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНАХ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа-2006

Работа выполнена в лаборатории масс-спектрометрии отрицательных ионов
Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Муфтахов Марс Вилевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Насибуллин Руслан Сагитович

доктор химических наук,
профессор Фурлей Иван Иванович

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 29 сентября 2006 года в 14⁰⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 002.099.01 в Институте физики
молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу 450054,
г. Уфа, пр. Октября, 71.

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 _____ 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Г.С. Ломакин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Основную информацию об объектах атомно-молекулярного уровня поставляют эксперименты по столкновению частиц – нейтральных и заряженных, легких и тяжелых, атомов, молекул, радикалов, кластеров и т.д. Физика второй половины прошлого века обоснованно занималась исследованием взаимодействия частиц при высоких энергиях (по крайней мере выше порога ионизации) и только в последние три десятилетия появился устойчивый интерес к низким и сверхнизким (вплоть до тепловой) энергиям взаимодействующих частиц. Особенно была осознана важность исследования взаимодействия электронов с молекулами при энергиях 0 – 15 эВ, поскольку именно в этом диапазоне происходит образование молекулярных отрицательных ионов и сложные многообразные процессы их дальнейшего распада. Процессы с присоединением избыточного электрона оказались важны с точки зрения многих разделов естествознания. Оказалось так же, что одним из наиболее подходящих для изучения газофазных отрицательных ионов (ОИ) является физический метод, разработанный в академической Уфе – масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов (РЗЭ). Этот метод исследует захват электронов различными молекулами, в результате которого образуются временноживущие молекулярные отрицательные ионы (МОИ, M^-) и дальнейшую эволюцию последних, связанную в основном с двумя процессами – диссоциацией и автоотщеплением. Как показали результаты последнего десятилетия, он не только и не столько аналитический, сколько и скорее спектроскопический, поскольку, зондируя вакантные молекулярные орбитали, связывает возникновение тех или иных ионов в конкретных резонансных состояниях, чего не может делать ни один масс-спектральный метод. За последние четверть века были установлены основные механизмы захвата экстра-электронов молекулами и

сформулированы правила образования ОИ. К настоящему времени достаточно полно изучен резонансный захват электронов молекулами некоторых классов органических соединений (углеводороды, ароматические объекты, спирты, типичные представители металлоорганики и т.д.). Но имеющиеся успехи в исследовании отрицательных ионов поставили, в свою очередь, новые вопросы, важные как с точки зрения фундаментальной химической физики (время жизни ионов, перегруппировочные процессы, колебательное и электронное возбуждение и т.д.), так и возможных приложений (различение изомеров, анализ смесей, выявление нарушений в ДНК и т.д.). Решение этих вопросов является актуальной задачей исследователей, причем представляется, что использование монохроматоров электронов, исследование температурных зависимостей ионообразования, расширение классов изучаемых соединений и создание конкретных моделей электронного захвата и последующей эволюции молекулярных отрицательных ионов дадут новый импульс физике газофазных отрицательных ионов. Данная работа посвящается исследованию кинетики и динамики процессов рекомбинации и распада отрицательных ионов. В ней рассматриваются преддиссоциативные процессы в отрицательных ионах.

В работе были исследованы *объекты*, относящиеся к различным классам химических соединений, масс-спектры отрицательных ионов которых демонстрируют преддиссоциативные процессы. Среди них – соединения, обладающие высокой симметрией – металлокомплексы и бороуглеродные кластеры, биологически активные вещества – карбоновые кислоты и акридоны, а так же нитробензолы.

Цель работы. Экспериментальное и теоретическое исследование электронной и колебательной преддиссоциации, а так же перегруппировочных процессов в газофазных отрицательных ионах

многоатомных молекул. Развитие фундаментальных представлений о механизмах электронного присоединения и разрушения отрицательных ионов в результате автоотщепления электрона и фрагментации. При рассмотрении этого вопроса решались следующие задачи:

- получение полных масс-спектров отрицательных ионов, которые включают в себя кривые эффективного выхода метастабильных ионов и нейтральных частиц, образующихся в результате процесса автонеutralизации молекулярных и фрагментарных ионов; измерение среднего времени жизни ионов относительно выброса электрона и диссоциации; исследование температурной зависимости резонансных пиков.
- отработка методики измерения изотопного эффекта и модернизация методики определения времени жизни метастабильных ионов.
- определение энергетических параметров и временных характеристик электронно-молекулярных взаимодействий, установления структуры и динамики изолированных ОИ.

Научная новизна

Основные результаты диссертационной работы получены впервые. Для исследованных соединений установлены спектроскопические состояния молекулярных отрицательных ионов в различных резонансных состояниях. Выявлены скрытые перегруппировочные процессы в МОИ. Измерены отношения сечений диссоциативного захвата электронов изотопными молекулами. На количественном уровне исследованы процессы электронной преддиссоциации отрицательных ионов. Рассмотрена кинетика метастабильных распадов фрагментарных отрицательных ионов, в результате чего предложена конкретная модель распада ОИ.

Теоретическая и практическая ценность работы

Результаты и выводы данной работы могут быть использованы в различных областях естествознания, включая химическую физику, спектроскопию, физическую и органическую химию, при изучении электронного и ионного транспорта и собственно физике ионов в газовой фазе. Разработанная параметрическая модель распада ионов является универсальной и может применяться для описания кинетики фрагментации отрицательных ионов в ходе различных химических реакций.

Положения и результаты, выносимые на защиту: масс-спектрометрическое исследование процессов резонансного взаимодействия электронов низких энергий с многоатомными молекулами, включающее в себя:

- получение полных (трехмерных) масс-спектров отрицательных ионов исследованных соединений;
- разработка универсальной модели для статистического описания кинетики распада изолированных ОИ;
- определение изотопного эффекта в сечении образования ОИ молекулами уксусной кислоты.
- идентификация резонансных состояний молекулярных отрицательных ионов нитробензола и его производных и карбоновых кислот;
- результаты исследования энергетики процессов фрагментации и автонеутрализации отрицательных ионов;

Апробация работы. Полученные научные результаты, изложенные в настоящей диссертации, докладывались на XIV Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2002 г.), Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003 г.), XXII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2004 г.), X–XII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных

систем» (Яльчик, 2003–2005 гг.), Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2005 г.), IV Международном симпозиуме по электрон-молекулярному взаимодействию (Словакия, Смоленица, 2005 г.), региональных школах-конференциях для студентов, аспирантов, и молодых ученых по математике и физике (Уфа, 2002–2005 гг.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, из них 5 статей в научных журналах, а так же 14 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, а так же Приложения. Рукопись диссертации изложена на 139 страницах и включает 29 рисунков. Перечень цитированной литературы содержит 174 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описана ее структура, перечислены полученные результаты, указана их теоретическая и практическая ценность.

Глава I. Образование и распад газофазных отрицательных ионов (обзор литературы)

В начале первой главы, представляющей собой литературный обзор, рассматриваются общие вопросы, касающиеся резонансного взаимодействия электронов низких энергий с многоатомными молекулами. Здесь описываются теоретические основы процессов генерации и распада квазистационарных состояний системы молекула+электрон, приводятся правила образования отрицательных ионов, классификация резонансных

состояний, а так же термохимический подход, применяемый к описанию процессов диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ). Далее внимание уделяется рассмотрению исследования «медленных» процессов разрушения отрицательных ионов, которые связаны с преддиссоциацией: перегруппировки, метастабильные распады, электронная преддиссоциация. Заключительный параграф посвящен описанию статистических концепций, применяемых в теории масс-спектров.

Глава II. Методика эксперимента

В этом разделе описывается экспериментальная установка, на которой была выполнена диссертационная работа, а так же приемы и методики проведения экспериментов. Используемый масс-спектрометр МИ-1201В представляет собой промышленный прибор, переоборудованный для генерации и регистрации отрицательных ионов, в котором так же сохранена возможность работы с положительными ионами (см. рис. 1).

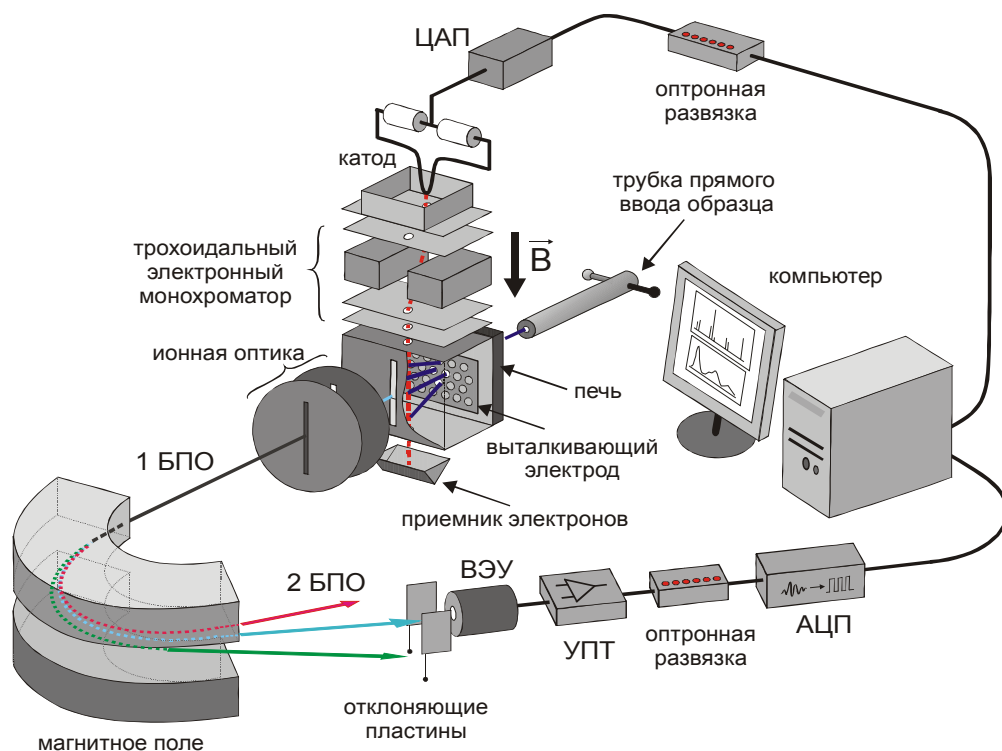


Рис. 1. Блок схема масс-спектрометра МИ-1201В, переоборудованного для работы с отрицательными ионами.

Среди новшеств можно выделить основные: введение 12-ти разрядного ЦАП, осуществляющего изменение энергии электронов в диапазоне $0 \div 16$ эВ с шагом 4 мВ, внедрение трохoidalного электронного монохроматора (ТЭМ), позволяющего получать монокинетические электронные пучки с энергетической шириной распределения на полувысоте $\Delta E_{1/2} \sim 0.05$ эВ при токе $I_e \sim 1-5$ нА и повышение чувствительности системы регистрации, что дает возможность детектировать слабые ионные токи вплоть до 10^{-18} А.

В масс-спектрометре так же предусмотрены подогрев камеры ионизации до 350 °С, отклоняющие пластины для записи кривых эффективного выхода (КЭВ) нейтральной компоненты ионного пучка, шток прямого ввода для испарения труднолетучих образцов, а так же штатная система напуска жидкостей и газов. Калибровка шкалы электронной энергии производится по максимумам резонансных пиков реперных ионов SF_6^-/SF_6 (~ 0 эВ), NH_2^-/NH_3 (~ 5.65 эВ) и $C_6H_5^-/C_6H_6$ (~ 8 эВ). Эксперименты с образцами, имеющими малое сечение захвата электронов, проводились на типовом ионном источнике ($\Delta E_{1/2} \sim 0.3$ эВ, $I_e \sim 1.5$ мкА).

В этой главе так же описаны методика определения среднего времени жизни отрицательных ионов относительно автонеutralизации и диссоциации (в случае метастабильного распада), способ определения сечений ДЗЭ посредством сравнения с известным сечением эталонного образца, методика измерения изотопного эффекта и способ записи кривых эффективного выхода метастабильных ионов с полной интенсивностью.

Глава III. Результаты и обсуждение

В данной главе изложены результаты исследования процессов резонансного захвата дополнительного электрона молекулами замещенных нитробензола, простейших карбоновых кислот, пентакарбонила железа, *o*-карборана-12 и бензилового эфира акридонуксусной кислоты.

Рассматриваются механизмы образования резонансных состояний этих соединений, а так же энергетические аспекты их разрушения в случае диссоциации и автонеutralизации, рассмотрены структуры образующихся фрагментарных ионов и нейтральных частиц. Обсуждаются наблюдаемые процессы электронной и колебательной преддиссоциации, предлагаются модели для описания этих процессов.

3.1. Интерпретация электронных конфигураций молекулярных отрицательных ионов

В данном разделе обсуждается идентификация резонансных состояний отрицательных ионов исследованных соединений. Так, характерный для карбоновых кислот низкоэнергетичный резонанс в области энергий ~ 1.5 эВ, представленный в масс-спектре интенсивными пиками ионов $(M-H)^-$, отнесен к резонансу формы, в котором электрон захватывается на низшую незанятую молекулярную орбиталь (МО) π^* -типа, обусловленную присутствием карбонильной группы. Этот вывод согласуется с результатами исследования муравьиной кислоты методом спектроскопии проходящих электронов [1]. Для идентификации спектроскопических состояний молекулярных ионов в области электронных переходов использовалась методика, основанная на корреляции спектров РЗЭ со спектрами поглощения в УФ- и видимой области спектра. Она основывается на том, что возбужденные синглеты и триплеты являются материнскими состояниями для электронно-возбужденных резонансов Фешбаха и резонансов межоболочечного типа, соответственно, и располагаются выше по шкале энергии на величину электронного сродства, составляющего, как правило, значение $\sim 0.1 \div 0.5$ эВ. Использование данного подхода, позволило предположить, что для муравьиной и уксусной кислот, в области энергий 5-6 эВ (см. рис. 2) наблюдается межоболочечный резонанс, который образуется в результате захвата электрона

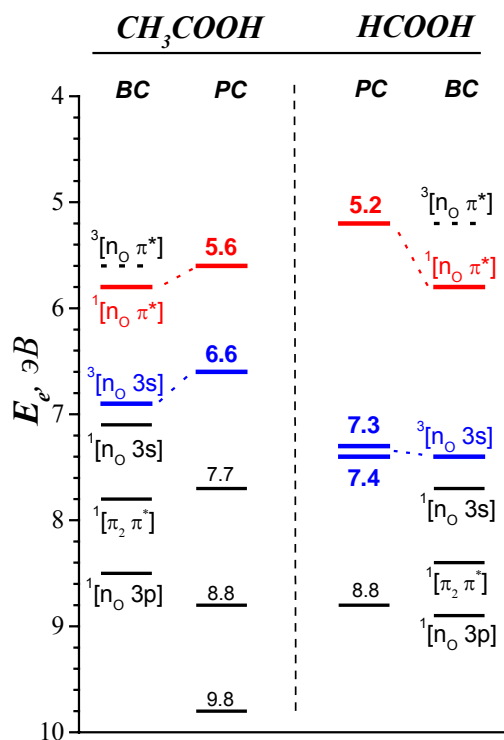


Рис. 2. Корреляционная диаграмма резонансных (PC) и возбужденных состояний (BC) для молекул муравьиной и уксусной кислот.

на высоколежащую квази-ридберговскую полносимметричную молекулярную орбиталь, индуцированную диполем синглетно-возбужденной молекулы. Другой тип резонансных состояний молекул исследованных кислот, расположенный в интервале энергии 6.5 - 7.5 эВ и коррелирующий с ридберговскими возбужденными состояниями, был отнесен к электронно-возбужденному фешбаховскому резонансу, в котором оба электрона располагаются на ридберговской молекулярной орбитали 3s типа.

В отличие от карбоновых кислот масс-спектры отрицательных ионов нитробензола и его производных демонстрируют пики молекулярных ионов, которые образуются при ~ 0 эВ, что указывает на положительное сродство к электрону молекул этих соединений. Захват электрона здесь происходит по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха. Согласно спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области спектра первый синглетный переход в исследованных нитросоединениях имеет место при ~ 3.3 эВ (см. рис. 3). Поэтому два низкоэнергетичных резонанса, имеющих место для этих объектов относятся к резонансам формы. В нитробензоле они были идентифицированы как резонансы a_2 и b_1 типа с размещением электрона на первых двух вакантных МО [2]. В других соединениях они, вероятно, образуются по аналогичному механизму. В

области электронных энергий 3 - 4 эВ наблюдаются два других, характерных для нитросоединений, резонансных состояния, по-видимому, обладающие схожей конфигурацией электронной оболочки и относящиеся уже к электронно-возбужденному типу. Исходя из корреляции первого из них с синглетным $[n\pi^*]^1$ переходом мы отнесли его к межоболочечному типу, второй (наблюдается в спектрах проходящих электронов [2]) был интерпретирован как электронно-возбужденный резонанс Фешбаха, образующийся в результате перехода электрона со второй занятой на нижнюю вакантную МО: $\pi^*(b_1) \leftarrow \pi(b_1)$ с последующим захватом электрона.

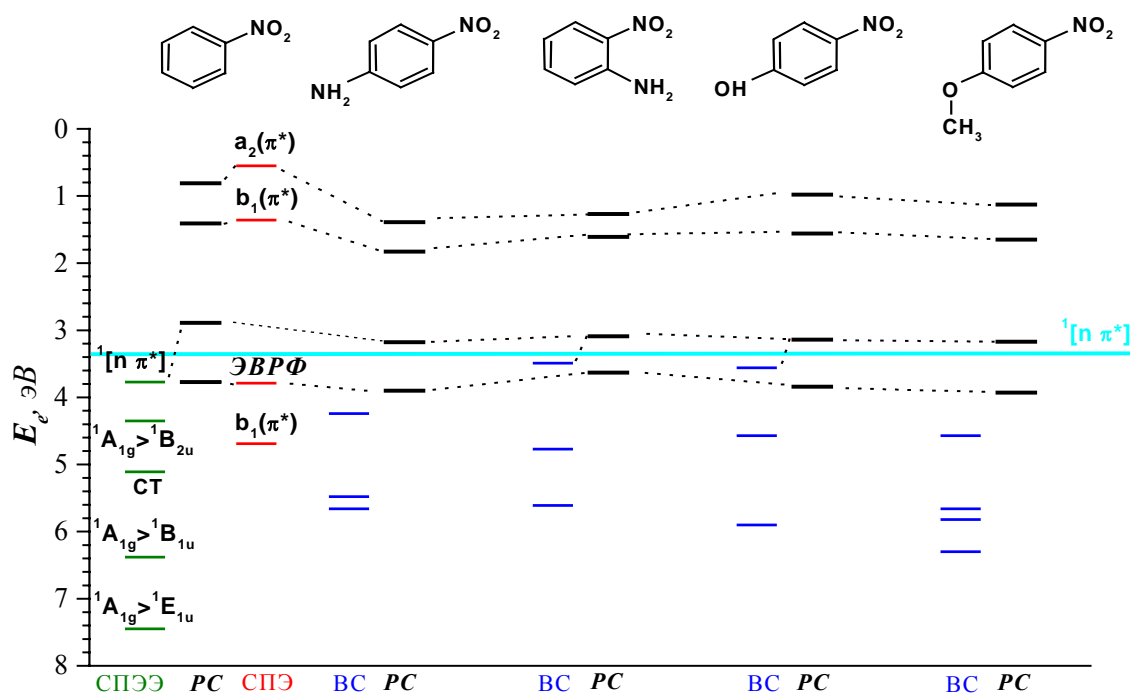


Рис. 3. Корреляционная диаграмма резонансных пиков (PC) ионов NO_2^- из нитробензолов с полосами спектров поглощения (BC), данными спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ), а так же спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) для этих соединений.

Исследование резонансного захвата электронов молекулами орто-карборана-12 показало эффективное образование молекулярных ионов при тепловых (~ 0 эВ) и надтепловых (~ 0.7 эВ) энергиях электронов. В первом

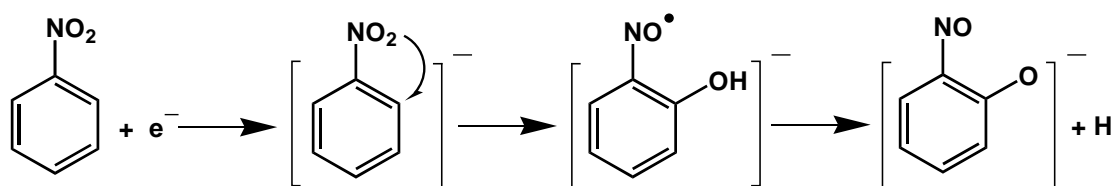
случае присоединение дополнительного электрона протекает по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха и присутствующее на КЭВ M^- плечо ($E_e \sim 0.1$ эВ), очевидно соответствует тонкой колебательной структуре. Происхождение второго резонансного пика до конца не ясно. Согласно работе [3] квантовохимический расчет показывает наличие второго локального минимума на поверхности потенциальной энергии M^- , который, возможно, и объясняет его образование.

Масс-спектр отрицательных ионов пентакарбонила железа представлен пиками ионов $Fe(CO)_n^-$ ($n=0 \div 4$), образующихся в результате последовательного отрыва карбонильных групп. В спектрах проходящих электронов пентакарбонила железа выделяется три одночастичных резонанса формы с энергиями 0.43 эВ, 1.39 эВ и 2.58 эВ [4]. Очевидно, отрицательные ионы $Fe(CO)_3^-$ и $Fe(CO)_4^-$, демонстрирующие резонансные пики в этой области электронных энергий ($E_e = 0.63$ эВ и 1.25 эВ), образуются из данных состояний M^- . Согласно рассчитанным электронным переходам в молекулах пентакарбонила железа, первое синглетное состояние имеет энергию 3.52 эВ, поэтому в интервале энергий > 3 эВ, вероятно, имеют место двухчастичные резонансы, сопровождающиеся возбуждением электронной оболочки молекул.

3.2. Перегруппировочные процессы: структуры ионов и энергетика

В этом параграфе процесс диссоциативного захвата электронов молекулами нитросоединений, а так же карбоновых кислот, рассматривается с термодинамической точки зрения. Анализ уравнения энергетического баланса реакции распада позволил установить вероятные механизмы и схемы фрагментации отрицательных ионов, выявить пространственную структуру ионов в отдельных резонансных состояниях, а так же определить некоторые энергетические константы.

Особенностью проведенного термодимического анализа нитробензола и его производных, является рассмотрение энергетики процесса автонеитрализации в осколочных ионах из этих соединений. Масс-спектрометрическое наблюдение автоотщепления электрона фрагментными отрицательными ионами – довольно редкое явление. Оно может происходить лишь в многоатомных ионах, внутренняя энергия которых превышает энергию электронного сродства соответствующих нейтралей. Анализ энергетики образования нейтральных частиц несет дополнительную информацию о реакциях ионообразования. Так, для ионов $(M-H)^-$ из нитробензола был установлен скрытый перегруппировочный процесс, «замаскированный» под реакцию простого разрыва связи. Значительное расхождение экспериментально измеренной и рассчитанной величин энергии появления нейтральной компоненты ионного пучка $(M-H)^0$ позволило заключить, что фрагментация молекулярных ОИ нитробензола в низкоэнергетической области не исчерпывается реакцией простого разрыва связи. Оценочные расчеты показали, что низкая энергия появления нейтралей соответствует изомеризации молекулярного иона нитробензола в структуру 2-нитрозофенола с последующим образованием феноксидиона в автоотрывном состоянии:



Другой вывод, вытекающий из анализа процессов автонеитрализации, касается пространственного строения ионов. Исходя из скачкообразного изменения функции времени жизни ионов $(M-H)^-$ из нитробензола и нитроанилинов при переходе от одного резонансного состояния к другому, следует, что ионы обладают различной структурой.

На основе термодинамических оценок процессов ионообразования молекулами нитросоединений так же были сделаны следующие выводы. Показано, что в нитроанилинах генерация ионов $(M-OH)^-$, вероятно, протекает с отщеплением слабосвязанного атома водорода NH_2 -группы, что подтверждается высокой эффективностью образования этих ионов в *o*-нитроанилине, где нитро- и аминогруппы находятся в непосредственной близости. Для нитробензола установлено, что ионы $(M-OH)^-$ образуются в результате изомеризации молекулярных ионов посредством миграции атома кислорода нитро-группы к бензольному кольцу с последующим отрывом OH -фрагмента. Выявлено, что большое сечение ДЗЭ для ионов $(M-H)^-$ из *n*-нитрофенола обусловлено феноксид-ионной структурой, возникающей в результате отщепления атома водорода из OH -группы. Показано, что ионы $(M-O)^-$ образуются простым разрывом связи в нитрогруппе и представляют собой молекулярные ионы нитрозобензола, а так же его NH_2 - и OH -производных.

Анализ энергетики диссоциативного захвата электронов молекулами уксусной кислоты показал, что в этом соединении процессы ионообразования происходят преимущественно в высокоэнергетической области в результате простого разрыва связей в молекулярных ионах. Выявленные процессы H -сдвига характеризуются низким эффективным выходом ионов, для обнаружения и регистрации других возможных перегруппировочных ионов чувствительности прибора недостаточно. Это говорит о том, что M^+ обладают малым временем жизни относительно автоотщепления электрона. В трифторуксусной кислоте, напротив, наблюдаются интенсивные перегруппировочные процессы, обусловленные миграцией атома водорода к CF_3 -группе. Они играют основную роль в формировании масс-спектра в низкоэнергетической области. Специфической особенностью процессов в CF_3COOH является образование кластерных ионов.

3.3. Электронная преддиссоциация отрицательных ионов

Данный раздел посвящен исследованию электронной преддиссоциации в молекулярных отрицательных ионах. Такой процесс был обнаружен нами для ионов $(M-H)^-$ из *n*-нитроанилина, о чем свидетельствуют два факта: их образование протекает с нарушением правил отбора по симметрии электронной волновой функции и, во-вторых, КЭВ ионов демонстрирует тонкую колебательную структуру, свидетельствующую о значительном времени жизни M^- . Специально проведенные эксперименты с применением трохoidalного электронного монохроматора позволили определить шаг колебательной прогрессии ~ 0.35 эВ, соответствующий, вероятно, возбуждению колебательных мод N-H связи. Так же мы зарегистрировали преддиссоциацию ионов $(M-H)^-$ из *n*-нитрофенола, о которой ранее уже сообщалось в [5]. В этой работе было показано, что такой процесс характерен для многих OH-содержащих соединений (фенолы, гидроксизобензолы, кислоты) и происходит в результате тунеллирования атома водорода OH-группы через потенциальный барьер, образованный на пересечении потенциальных поверхностей начального M_1^- и конечного распадного M_2^- состояний молекулярного отрицательного иона (см. рис. 4). В [5] вывод о туннельном типе преддиссоциации основывался на качественном рассмотрении специфических особенностей ионообразования и не был поддержан какими-либо количественными расчетами или оценками. Поэтому для подтверждения этой гипотезы нами был измерен изотопный эффект в сечении образования ионов $(M-H)^- / (M-D)^-$ из уксусной кислоты и ее полностью дейтерированного аналога. Измеренное отношение сечений отрицательных ионов составило $\sigma_{(M-H)^-} / \sigma_{(M-D)^-} \sim 60$. Исходя из этой величины, были оценены параметры преддиссоциативного барьера, который моделировался потенциалом параболической формы (см. рис. 4).

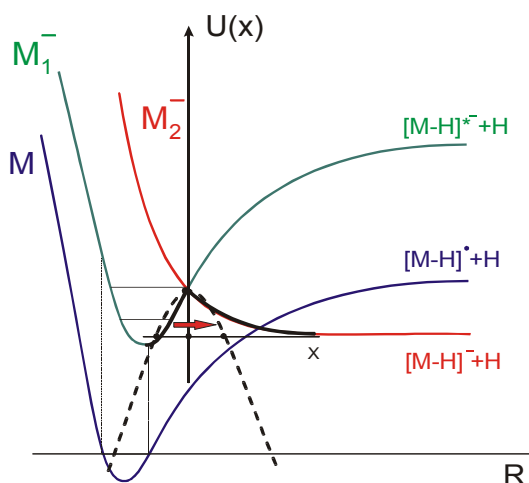


Рис. 4. Иллюстрация преддиссоциативного барьера, образованного на пересечении потенциальных поверхностей двух состояний M^- в молекулах уксусной кислоты.

Кроме того, в этом параграфе обсуждается изотопный эффект для ионов OH^-/OD^- и CH_3^-/CD_3^- из протонированной и дейтерированной уксусных кислот.

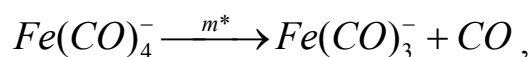
3.4. Статистические аспекты распада отрицательных ионов

Заключает работу раздел, в котором обсуждается применение квазиравновесной теории (КРТ) и статистической теории Райса, Рамспергера, Касселя и Маркуса (РРКМ) для описания процессов фрагментации отрицательных ионов. Эти концепции дают количественную связь между относительными интенсивностями ионов в масс-спектре и фундаментальными параметрами, характеризующими их строение и реакционную способность. Для интерпретации в рамках КРТ/РРКМ более всего подходят медленные распады отрицательных ионов, так как значительное время жизни ионов способствует более полной выборке фазового пространства. Поэтому в качестве медленной фрагментации мы рассмотрели колебательную преддиссоциацию (метастабильный распад) фрагментных ионов $Fe(CO)_4^-$

Полученная зависимость ширины барьера d (в ангстремах) от его высоты V (в эВ), описывается следующим соотношением:

$$d \approx 0.3 / \sqrt{V - 0.05} .$$

Согласно сравнительным оценкам полученное выражение на количественном уровне подтверждает вывод о туннельном типе пре-диссоциации.



образующихся в результате резонансного присоединения электронов к молекулам пентакарбонила железа ($Fe(CO)_5$).

В результате была построена статистическая модель, в которой распадающиеся ионы характеризуются двумя функциями: микроканонической константой скорости распада $k(E)$ и функцией распределения ионов по внутренней энергии $f(E)$. Эти зависимости задавались в аналитическом виде с несколькими варьируемыми параметрами, значения которых подбирались сравнением экспериментальных данных с расчетными величинами. Таким образом, модель позволяет оценивать неизвестные функции $k(E)$ и $f(E)$, исходя из результатов эксперимента.

Распределение ионов по внутренней энергии $f(E)$ описывалось гауссовой функцией, ширина которой изменяется с ростом энергии электронов. Микроканоническая константа скорости рассчитывалась в соответствии с теорией РРКМ

$$k(E) = \frac{\sigma G^*(E - E_0)}{h \rho(E)},$$

где σ – коэффициент вырождения реакционного пути, h – постоянная Планка, E_0 – энергия активации, $G^*(E - E_0)$ – сумма состояний в активированном комплексе в диапазоне энергий от нуля до $E - E_0$, $\rho(E)$ – плотность состояний в активной молекуле при энергии E . Для этого были построены три модели переходного состояния, которые можно назвать жесткой, разрыхленной и полуразрыхленной.

Для исключения резонансной природы образования отрицательных ионов, моделировались не кривые эффективного выхода, а их отношения $[m^*]/[P^-]$ и $[D^-]/[P^-]$, где P^- , D^- и m^* – обозначают родительские, дочерние и метастабильные ионы.

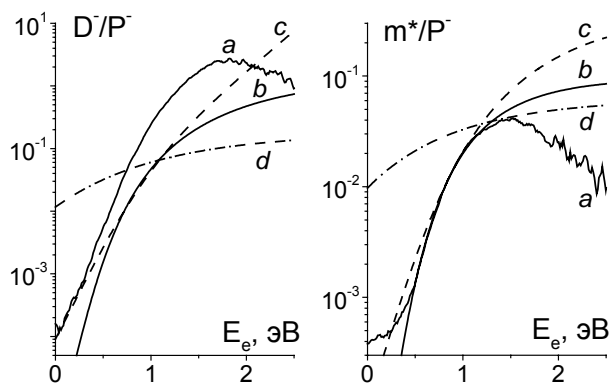


Рис. 5. Отношения $[m^*]/[P^-]$ и $[D^-]/[P^-]$ полученные из эксперимента (a) и рассчитанные на основе моделей жесткого (b), полуразрыхленного (c) и разрыхленного (d) переходного состояния.

Полученные результаты показаны на рис. 5, откуда видно, что наиболее точно описывает распад ионов модель жесткого активированного комплекса. Наблюдаемое расхождение в области низких и высоких энергий, объясняется «паразитным» влиянием процессов столкновительной активации

и захвата вторичных электронов. Занижение расчетных отношений $[D^-]/[P^-]$ в сравнении с экспериментальными, вероятно, обусловлено генерацией дочерних ионов непосредственно из МОИ.

Метастабильный распад ионов $Fe(CO)_4^-$ так же моделировался при различных температурах камеры ионизации. Демонстрируемый экспериментальными кривыми энергетический сдвиг полностью описывается предложенной моделью.

В конце параграфа так же обсуждается применение статистической модели к описанию метастабильного распада ОИ из бензилового эфира акридонуксусной кислоты. Особенность этого процесса состоит в том, что он охватывает несколько резонансных состояний. Вместе с тем, экспериментальные отношения материнских, дочерних и метастабильных ионов представляют собой гладкие монотонно возрастающие кривые, не демонстрирующие изломов, что свидетельствует о статистичности процесса распада. Моделирование данного процесса метастабильной фрагментации так же продемонстрировало хорошее соответствие расчета и эксперимента.

Цитированная литература

1. Aflatooni K., Hitt B., Gallup G.A., Burrow P.D. Temporary anion states of selected amino acids // J. Chem. Phys. –2001.– V.115, №14. – P.6489-6494.
2. Modelli A., Venuti M. Empty level structure and dissociative electron attachment in gas-phase nitro derivatives // Int. J. Mass Spectrom. – 2001.– V.205. – P.7-16.
3. Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D. Temporary anion states of *closo*-carboranes and diethyl carborane // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P.4703-4708.
4. Guerra M., Jones D., Distefano G., Foffani A., Modelli A. Characterization of the temporary anion states of metal carbonyl complexes: an MS- $X\alpha$ and ETS study of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ // J Am. Chem. Soc. – 1988. – V.110. – P.375-379.
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 $(\text{M}-\text{H})^-$ ions from OH-group -containing molecules // Int. J. Mass Spectrom. – 2001. – V.205. – P.119-135.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Идентифицированы механизмы присоединения электронов молекулами исследованных соединений. На основе корреляции масс-спектров резонансного захвата электронов со спектрами потерь энергии электронов для молекул уксусной и муравьиной кислот показано, что в этих соединениях в области электронных энергий 5-8 эВ реализуются резонансы межоболочечного типа и электронно-возбужденные фешбаховские резонансы. Для исследованных молекул нитробензолов, установлено, что низкоэнергетичные (0.5-2 эВ) резонансные состояния образуются по

механизму резонансов формы, а захват электронов с $E_e \sim 3$ эВ приводит к образованию межоболочечных резонансов.

2. Исходя из термодимических аспектов фрагментации и автонеutralизации отрицательных ионов молекул нитробензола и его производных, определены схемы распадов и структуры ионов. Анализ энергетики процесса автонеutralизации осколочных ионов $(M-H)^-$ в нитробензоле позволил установить, что данные ионы генерируются в результате скрытого перегруппировочного процесса.

Установлены особенности процессов ионообразования молекулами уксусной и трифторуксусной кислот. Показано, что в первом соединении распад молекулярных ионов характеризуется реакциями простого разрыва связи, а во втором – перегруппировочными процессами, сопровождающимися миграцией атома водорода к CF_3 -группе.

3. Измерен изотопный эффект в сечении образования отрицательных ионов $(M-H)^- / (M-D)^-$ из уксусной кислоты и ее полностью дейтерированного аналога: $\sigma_{(M-H)^-} / \sigma_{(M-D)^-} \sim 60$. На основе этого значения сделана оценка параметров потенциального барьера, через который происходит туннельный выброс атома водорода. Полученные результаты на количественном уровне подтверждают туннельный механизм преддиссоциации ионов $(M-H)^-$.

4. Предложена параметрическая модель метастабильного распада отрицательных ионов, базирующаяся на известных статистических теориях КРТ/РРКМ. Данная модель позволила оценить на основе экспериментальных данных микроканоническую константу скорости распада и функцию распределения ионов по внутренней энергии для процессов колебательной преддиссоциации в отрицательных ионах молекул пентакарбонила железа и бензилового эфира акридонуксусной кислоты.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А. Структура отрицательных ионов, образующихся при диссоциативном захвате электронов молекулами монохлорфенолов // Изв. АН, Сер. Химическая – 2003. – №9. – С.1870.
2. Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А. Особенности резонансного присоединения электронов молекулами хлордибензодиаксинов // Изв. АН, Сер. Химическая – 2004. – №4. – С.703-707.
3. Щукин П.В., Муфтахов М.В., Хатымов Р.В. Параметрическая модель метастабильного распада фрагментных отрицательных ионов пентакарбонила железа Электронный журнал “Исследовано в России”, 160, стр. 1672-1681, 2005г.
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/160.pdf>
4. Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов // Масс-спектрометрия, 2006. – Т. 3, № 1. – С. 11-32.
5. Муфтахов М.В., Щукин П.В., Хатымов Р.В. Скрытые перегруппировочные процессы в короткоживущих отрицательных молекулярных ионах // Изв. АН, Сер. Химическая – 2006. – №2. – С.367.

