

УДК 539.196

СМЕШЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ОДНОЙ СИММЕТРИИ В ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНАХ

© 2020 г. О. Г. Хвостенко¹, *, Л. З. Хатымова¹, В. Г. Лукин¹

¹Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: khv@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Проанализирован масс-спектр резонансного захвата электронов молекулами тетрацианохиноди-метана, в котором зарегистрированы долгоживущие отрицательные молекулярные ионы. Ионы при 3.6 эВ отнесены к электронно-возбужденному фешбаховскому резонансу с примесью долгоживущего основного состояния, вклад которого в суперпозицию двух состояний обеспечивает измеряемое время жизни ионов в микросекундном диапазоне.

DOI: 10.31857/S0367676520050166

ВВЕДЕНИЕ

В процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ), исследуемых в том числе методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ), молекулы в высоком вакууме облучаются моноэнергетичными электронами ($E_{эл} = 0–15$ эВ), в результате чего при некоторых значениях $E_{эл}$ образуются резонансные состояния (РС) автораспадных отрицательных молекулярных ионов M^- [1, 2]. В каждом РС ионы M^- имеют свою электронную конфигурацию и распадаются либо через время τ_a с автоотщеплением электрона, либо за счет диссоциации. Время $\tau_a \geq 10^{-6}$ с доступно для измерений [2, 3], а ионы с $\tau_a \geq 10^{-6}$ являются долгоживущими и образуются, в основном, при $E_{эл} \sim 0$ по механизму колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса (КВФР). Однако в некоторых соединениях долгоживущие ионы образуются при $E_{эл} \sim 0.5–4$ эВ, что представляет собой аномалию. Впервые такие ионы были зарегистрированы в парабензохиноне (ПБХ) при $E_{эл} \approx 2$ эВ [4], а затем в других соединениях. Принято считать, что это явление обусловлено быстрым безызлучательным переходом электронно-возбужденного состояния иона M^- в основное электронное с передачей избыточной энергии в колебательную подсистему [5]. В настоящей работе на примере тетрацианохиноди-метана (ТЦХМ) представлены еще два возможных объяснения этому необычному явлению. Первое – образование иона квартетной мультиплетности ($^4M^-$), выброс электрона из которого

при распаде в молекулу основного состояния задерживается из-за необходимости инверсии спина одного из электронов. Этот механизм может функционировать только при условии $E(T_1) > E(^4M^-)$, где T_1 – низший триплет материнской молекулы, а его существование было показано для гелия, где долгоживущие отрицательные ионы $^4He^-$ были зарегистрированы при $E_{эл} \sim 19$ эВ [6]. Впоследствии этот механизм был применен для молекул [7–10]. Он может действовать и в ТЦХМ, что было детально описано в работе [10], а здесь приведен вкратце ниже. Внимание здесь уделено и второму предлагаемому механизму, также описанному в работе [10], но менее разработанному, механизму задержки автоотщепления добавочного электрона для РС, регистрируемых по энергии выше, чем какой-либо триплет материнской молекулы. В случае ТЦХМ это – первый триплет T_1 . Исследование природы ионов, нестабильных относительно первого триплета применительно к ТЦХМ, стало возможным благодаря установлению электронных состояний ионов (отнесению РС) и их симметрий. Задача отнесения РС решалась на основе экспериментальных данных МСОИ ТЦХМ, расчетов V3LYP/6-31G, а также с использованием фотоэлектронного спектра (ФЭС) ТЦХМ, взятого из работы [11].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

МСОИ ТЦХМ был получен на масс-спектрометре МИ-1201В, реконструированном для регистрации отрицательных ионов в режиме РЗЭ. Де-

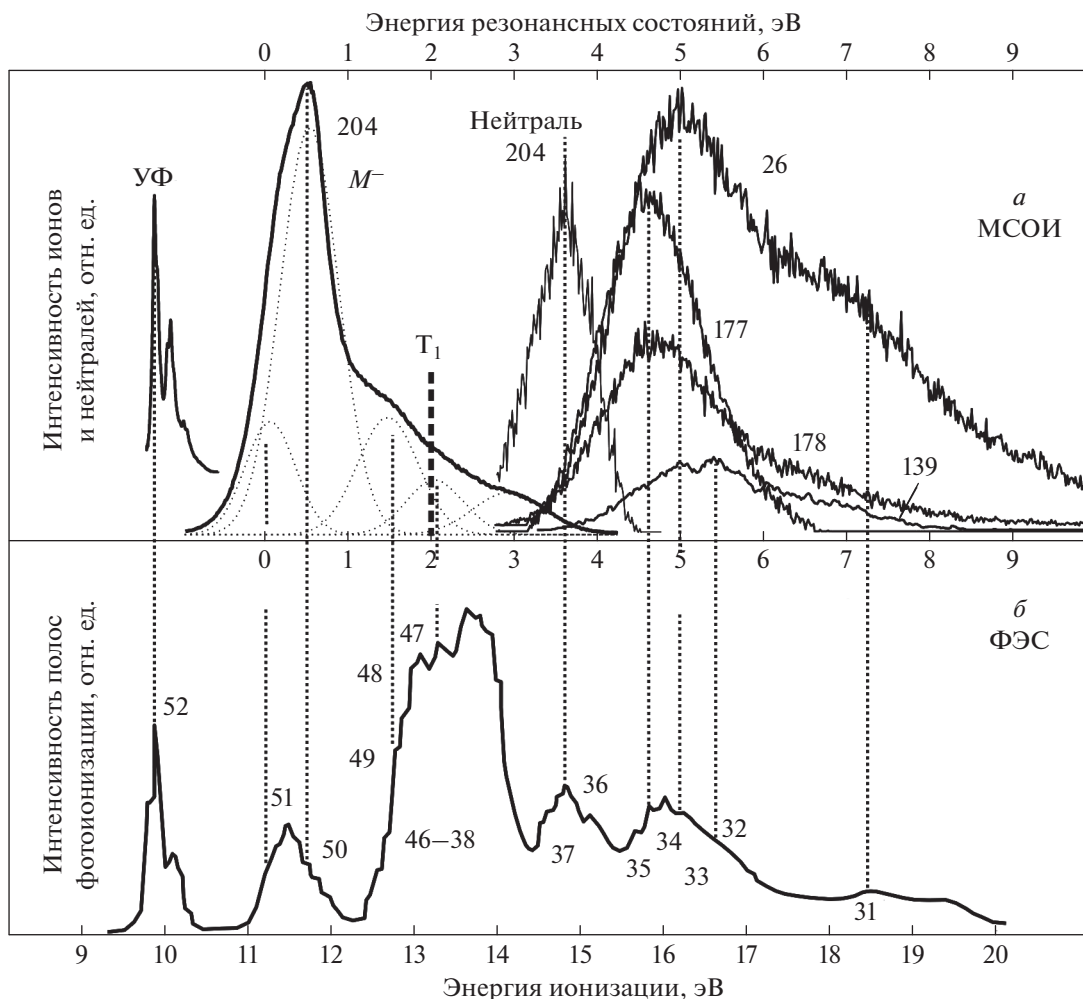


Рис. 1. *а* – Кривые эффективного выхода ионов M^- (m/z 204), нейтральной компоненты – продукта распада M^- при выбросе добавочного электрона и фрагментарных ионов m/z 26, 177, 178, 139 из МСОИ ТЦХМ, слева – энергия пика ионов M^- из УФ-спектра ТЦХМ [15], приведенная к шкале МСОИ; *б* – ФЭС ТЦХМ [13], цифры около полос фотоионизации – номера занятых молекулярных орбиталей.

тали эксперимента описаны в [2, 3], измерения τ_a проводились с опорой на экспоненциальный закон; квантово-химические расчеты V3LYP/6-31G выполнены в центре коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии УФИЦ РАН с использованием пакета Gaussian 09.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

МСОИ ТЦХМ в основных чертах представлен рис. 1*а*, где показаны кривые эффективного выхода (КЭВ) основных фрагментарных ионов и ионов M^- . На рис. 1*а* приведено также значение $E(T_1) = 1.96$ эВ [12]. Там же дано положение на шкале энергии пика ионов M^- , который был зарегистрирован ранее в УФ-спектрах ТЦХМ [12] и

был отнесен всеми авторами к иону с двумя электронами на нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) (рис. 2, орбиталь № 53) и с неспаренным электроном на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) (рис. 1*б* и 2, орбиталь № 52). В терминологии РЗЭ эта конфигурация соответствует первому электронно-возбужденному фешбаховскому резонансу (ЭВФР) и обозначена здесь как ЭВФР₅₂, где индекс 52 указывает на ЗМО, связанную с этим резонансом (рис. 2, второй столбец).

Согласно разложению КЭВ ионов M^- на гауссианы (рис. 1*а*), в ТЦХМ регистрируются M^- ($m/z = 204$) в пяти РС: РС₁, 0 эВ, 33000 мкс; РС₂, 0.5 эВ, 26000 мкс; РС₃, 1.4 эВ, 49600 мкс; РС₄, 2.0 эВ, 8300 мкс; РС₅, 3.0 эВ, 480 мкс (3.6 эВ – по

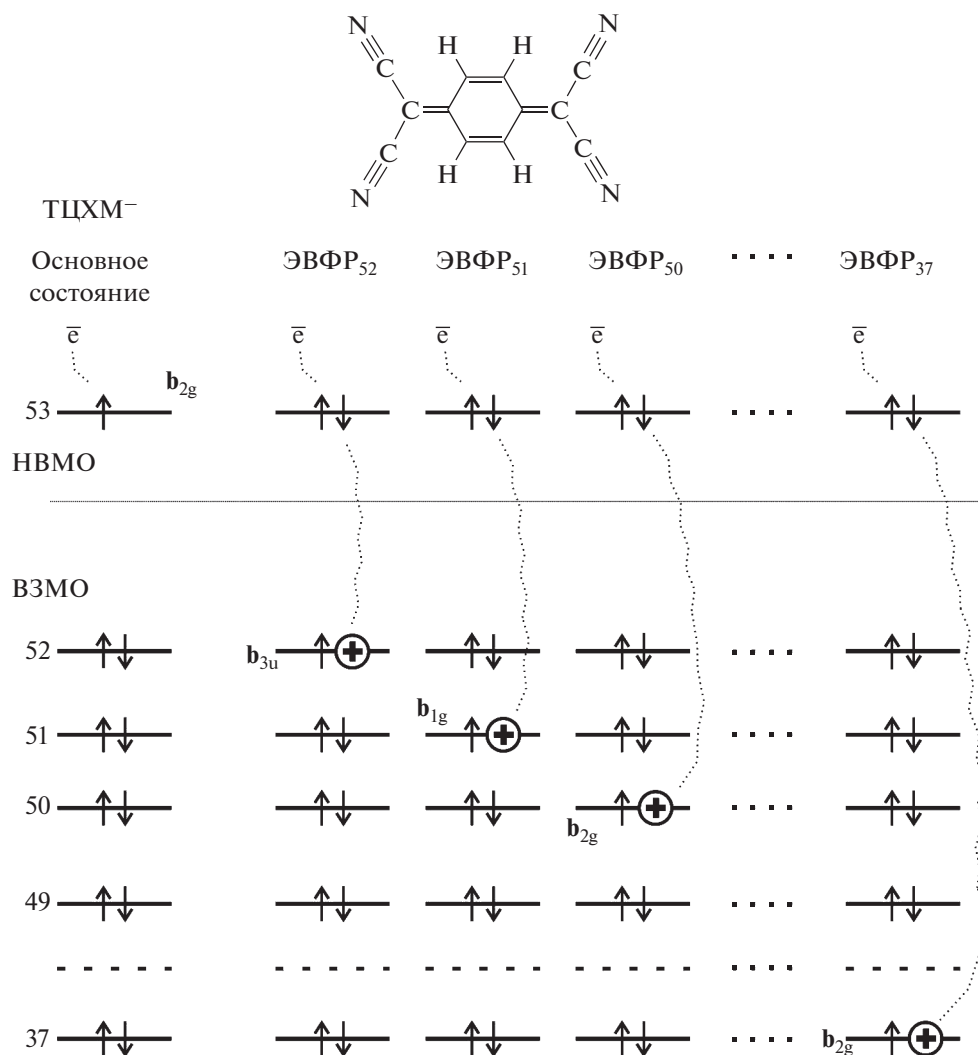


Рис. 2. Электронные конфигурации и симметрии состояний ионов M^- основного состояния и ионов M^- , образующихся в электронно-возбужденных фешбаховских резонансах (ЭВФР) в ТЦХМ; индекс при аббревиатуре ЭВФР – номер занятой молекулярной орбитали, задействованной в данном ЭВФР; НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь, ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.

положению на шкале $E_{эл}$ нейтральной компоненты). Расчет ВЗLYP/6-31G показывает, что РС₁ – РС₄, которые лежат ниже T_1 , могут быть отнесены к $^4M^-$, т.к. первый расчетный $^4M_1^-$ по полной энергии выше молекулы на 0.36 эВ, что близко к $E_{эл} = 0.5$ эВ для РС₂ – первого “аномального” РС. На этом основании РС₂ было отнесено к $^4M_1^-$ и далее: РС₃ и РС₄ – к расчетным $^4M_2^-$ и $^4M_3^-$. РС₁ при $E_{эл} = 0$ представляет собой обычный КВФР с образованием долгоживущих ионов основного состояния $^0eM^-$ (рис. 2, левый столбец).

Природа РС₅ определяется через установление электронных конфигураций РС на основе срав-

нения МСОИ и ФЭС (рис. 1а и 1б), которое показывает совпадение энергетических расстояний между соседними РС с расстояниями между соседними ЗМО. Такое совпадение часто наблюдалось ранее [13] и означает, что образуется серия ЭВФР с одинаковыми электронными конфигурациями на ВМО и с электронными вакансиями на соседних ЗМО (рис. 2). Таким образом, РС₅ представляет собой ЭВФР, связанный с ЗМО₃₇ (ЭВФР₃₇). Полученное отнесение РС позволяет определить симметрию состояния соответствующих M^- , которая совпадает с симметрией орбитали с неспаренным электроном в ионе. Тогда симметрия ЭВФР₃₇ – B_{2g} . И она такая же, как симметрия долгоживущего

основного состояния $^{oc}M^-$. Это означает, что $^{oc}M^-$ и ЭВФР₃₇ смешиваются, образуя квантовую суперпозицию. В случае ее быстрой декогеренции (что вероятно) каждый ее член гибнет со своей скоростью, в связи с чем компонента, соответствующая долгоживущим ионам $^{oc}M^-$ регистрируется экспериментально и обеспечивает измеряемое τ_a . Измеренное τ_a в этом случае на порядок меньше, чем τ_a “чистых” $^{oc}M^-$, вследствие того, что ион $^{oc}M^-$ из суперпозиции обладает энергией в 3.6 эВ, полученной с захваченным электроном в РС₅. Следует отметить, что увеличение τ_a смешанного состояния за счет вклада долгоживущего отмечалось ранее: см., например, “Interaction between resonances” в работе [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // УФН. 1998. Т. 168. № 7. С. 731; Illenberger E., Smirnov B.M. // Phys. Usp. 1998. V. 41. № 7. P. 651.
2. Khostenko V.I., Tolstikov G.A. // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. P. 127.
3. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г. // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981; Lukin V.G., Khvostenko O.G. // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 9. P. 911.
4. Christophorou L.G., Carter J.G., Christodoulides A.A. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. P. 237.
5. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.I., Kholmolov A.S. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 6810.
6. Blau L.M., Novick R., Weinfeld D. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 1268.
7. Khvostenko O.G., Tuimedov G.M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. V. 20. P. 3699.
8. Khvostenko O.G., Shchukin P.V., Tuimedov G.M. et al. // Int. J. Mass-Spectrom. 2008. V. 273. P. 69.
9. Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tseplin E.E. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 2535.
10. Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 81.
11. Herman F., Batra I.P. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 94.
12. Khvostenko O.G., Kinzyabulatov R.R., Khatymova L.Z. et al. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7349.
13. Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л. и др. // Хим. физ. 1985. № 4. С. 1366.
14. Fabrikant I.I., Eden S., Mason N.J. et al. // Adv. At. Mol. Opt. Phys. 2017. V. 66. P. 545.