УЛК 537.561+544.173.7

## О РЕЗОНАНСНОМ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ВБЛИЗИ ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. Р. В. Хатымов<sup>1, 2, \*</sup>, Л. З. Хатымова<sup>1</sup>, М. В. Муфтахов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия <sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Москва, Россия \*E-mail: rustem@anrb.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 28.04.2021 г.

Обнаружена связь между физическими процессами, приводящими к образованию положительных и отрицательных ионов. О ее существовании свидетельствует корреляция энергии ионизации молекул с энергией образования резонансов, зарегистрированных для ряда полициклических ароматических углеводородов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

**DOI:** 10.31857/S036767652108010X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

При бомбардировке молекул электронами с энергией  $E_e$ , превосходящей энергию ионизации (ЭИ), образуются положительные ионы. Электроны с меньшими  $E_e$  от 10-15 эВ вплоть до  $\sim 0$  эВ захватываются молекулами, и образуют временноживущие отрицательные ионы (ОИ) — резонансы. Резонансный захват электронов (РЗЭ) происходит строго при определенных энергиях, отвечающих характерным для каждого соединения дискретным энергетическим уровням (орбиталям) или переходам между ними.

Общеизвестными механизмами торможения и присоединения электронов являются [1, 2]: (1) колебательно-возбужденный резонанс Фешбаха (КВФР), который объясняет захват самых медленных, тепловых электронов ( $E_e \sim 0$  эВ) молекулами с положительным электронным сродством (ЕА); (2) резонанс формы, характерный для более быстрых налетающих электронов ( $0 \le E_e \le \sim 4$  эВ), возникающий из-за удерживающего электрон потенциального барьера, и (3) электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР), при котором налетающий электрон теряет свою энергию на электронное возбуждение молекулы и оказывается связанным в составе молекулярного ОИ, энергетически более стабильного, нежели (родительская) электронно-возбужденная нейтральная молекула.

Электронная конфигурация ЭВФР такова, что захваченный электрон размещается с антипарал-

лельным спином на той же вакантной молекулярной орбитали (МО), на которую возбудился собственный электрон молекулы. С формальной точки зрения нет разницы, каким из двух способов получена такая конфигурация: присоединением электрона со свободно ориентирующимся спином к синглетно-возбужденному молекулярному предшественнику, или же к триплетно-возбужденному (т.е. к молекуле с сонаправленными спинами электронов на частично занятых МО). Для возникновения ЭВФР предпочтительны энергетически более низколежащие триплетно-возбужденные родительские состояния, с энергиями которых и должны были бы коррелировать эти резонансы. Однако эти ожидания не оправдывались (см., напр., [3], а также анализ в [4]), а теоретические расчеты давали повод для сомнений, могут ли вообще валентные возбужденные состояния образовывать связанные состояния с дополнительным электроном [5]. Впоследствии на примере многих классов соединений [3, 4, 6-10] была обнаружена строгая корреляция энергии резонансных пиков ОИ с энергией первых, низших по энергии полос оптических УФ-спектров поглощения, которые, как известно, имеют синглетно-возбужденное происхождение. Эта корреляция была приписана существованию еще одного, четвертого вида резонансов – межоболочечных (inter-shell) [11]. В электронной конфигурации этих электронновозбужденных резонансов размещение добавочного электрона происходит не на той же (валентной),

а на другой вакантной орбитали – квазиридберговской [11]. Следует заметить, что конфигурация с возбуждаемым и захватываемым электронами на разных вакантных уровнях была известна и ранее для электронно-возбужденных резонансов формы II типа [2]. Отличие межоболочечных резонансов состоит в том, что они 1) образуются в поле синглетно-возбужденных состояний, которые часто обладают положительным электронным сродством [5] и 2) возникают только для молекулярных объектов, обладающих дипольным моментом ц, превышающим критическое значение  $\mu_{min} = 1.625$  Дебай, предсказанным еще в середине прошлого века Э. Ферми [12] (по уточненным данным  $\mu_{min} = 2.4$  Дебай [13]). Как впоследствии оказалось, РЗЭ при поддержке дипольно-связанных состояний характерен не только для электронно-возбужденных молекул, но и для молекул в основном состоянии, что в последнее время стало привлекать к себе активное внимание исследователей (см., например, [14–16]).

В настоящей работе сообщается о наблюдении ОИ, образующихся резонансным захватом электронов при  $E_e$ , близко совпадающей с энергией ионизации молекул, т.е. гораздо выше минимальных энергий оптического возбуждения. Такая картина обнаружена на примере полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Ряд исследованных ПАУ охватывал ката-конденсированные ПАУ, содержащие в своей структуре от трех до пяти конденсированных бензольных колец: антрацен и его изомер фенантрен, тетрацен и его изомеры тетрафен, хризен и трифенилен, пентацен и его изомер дибензо[а,c]антрацен.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

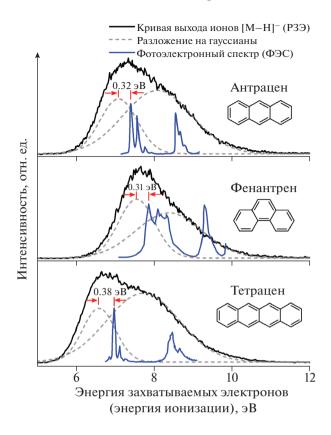
Согласно данным экспериментальных работ [17-21], выполненных методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ), резонансный захват электронов молекулами ПАУ происходит в широком диапазоне энергий электронов  $E_e = 0-12$  эВ. Фенантрен и трифенилен, как и прекурсоры ПАУ – бензол и нафталин, долгоживущие молекулярные ОИ не образуют. Это служит подтверждением данных об отрицательном или слишком малом положительном адиабатическом сродстве этих молекул к электрону [21, 22]. Остальные ПАУ, будь то катаили пери-конденсированные молекулы, при тепловой энергии электронов ( $E_e \sim 0$  эВ) образуют долгоживущие (фиксируемые масс-спектрометрическим методом) молекулярные ОИ (М-) по механизму КВФР [21].

Для соединений с большим адиабатическим электронным сродством  $EA_a > 0.7$  эВ (тетрацен,

пентацен, фенилантрацен, перилен) М- наблюдаются и при более высоких, надтепловых  $E_{a}$ вплоть до ≈4 эВ. На примере тетрацена было показано [21], что энергия максимумов в серии резонансных пиков  ${\rm M}^-$  в диапазоне  $0 < E_e < 4$  эВ близко совпадает с энергией  $\pi^*$ -резонансов формы, выявленных с помощью электронно-трансмиссионной спектроскопии [23]. РФ считаются короткоживущими относительно автоотщепления электрона с типичным временем жизни  $\tau_a = 10^{-15}$  —  $10^{-10}\,\mathrm{c}$  [2]). Однако здесь они становятся долгоживущими ( $\tau_a > 10^{-6}$  с) предположительно вследствие безызлучательного перехода (внутренней конверсии) в основное электронное состояние М-, сопровождающегося преобразованием избыточной электронной энергии в колебательную [24]. Это можно расценить как преобразование РФ в КВФР.

Резонансный захват электронов более высоких  $E_e \ge 4$  эВ приводит ПАУ к диссоциативному распаду. Резонансные пики в этом случае наблюдаются на кривых эффективного выхода (КЭВ) фрагментных ионов [25, 26]. Для всего исследованного ряда ПАУ единственным каналом фрагментации М- является отшепление атома водорода с интенсивным выходом депротонированных продуктов [М-Н] в высокоэнергетическом диапазоне  $E_e = 5-12$  эВ [17, 18, 20]. На рис. 1 для некоторых ПАУ в качестве примера показаны КЭВ ионов  $[M-H]^-$  в функции от  $E_e$ . Для других соединений исследованного ряда КЭВ ионов [М-Н] в целом похожи, хотя положение пиков на шкале  $E_{\rho}$ несколько отличается. В среднем энергия максимума выхода этих ионов из соединений всего исследованного ряда приходится на  $E_{\rho} \approx 7.5$  эВ. Судя по широкому, асимметричному сложному профилю, под огибающей КЭВ скрывается как минимум два резонансных пика, что становится очевидным при их разложении на гауссовские функции (см. рис. 1). Механизм электронного захвата для этих резонансов в ПАУ до сих пор оставался не установленным, поэтому был проведен всесторонний анализ с привлечением данных комплементарных методов исследования.

Энергетическое положение выделенных вышеописанным образом пар резонансных пиков от соединения к соединению варьируется в широких пределах. Это видно по энергетической диаграмме на рис. 2, на которой представлено положение их максимумов. На этой же диаграмме показано и положение низших по энергии двух или трех полос фотоэлектронных спектров (ФЭ-спектров) соответствующих соединений (см. также пример участков ФЭ-спектров, представленных на рис. 1 вместе с КЭВ ОИ [М—Н]<sup>-</sup>) [27—30]. Как вид-



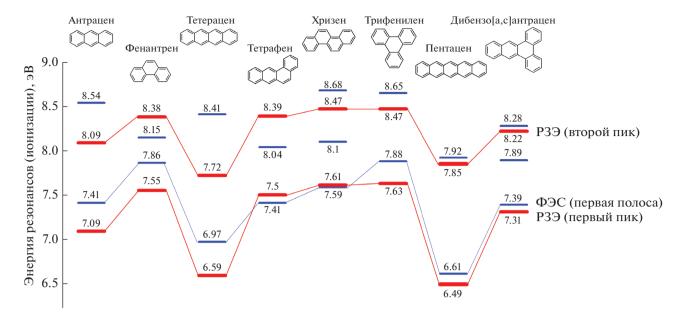
**Рис. 1.** Резонансные кривые эффективного выхода отрицательных ионов  $[M-H]^-$  из некоторых молекул ПАУ в зависимости от энергии электронов  $E_e$  (по данным работы [20]) и фотоэлектронные спектры этих же соединений, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии ( $\Phi$ ЭС) (оцифровано из работ [27, 29, 30]; шкала энергии ионизации совмещена со шкалой  $E_e$ ).

но по диаграмме, энергии максимумов первых резонансных пиков коррелируют с первыми (низшими) энергиями ионизации молекул, отстоя от последних ниже на 0.1-0.4 эВ $^1$ . Более того, по рис. 2 можно заметить, что аналогичная корреляция наблюдается и для вторых резонансных пиков гауссовского разложения, которые располагаются выше первых полос  $\Phi$ Э-спектров на 0.5-1.3 эВ. Корреляция со вторыми и третьими полосами  $\Phi$ Э-спектров при этом не очевидна (см. рис. 2).

Согласно данным оптической УФ-спектроскопии поглощения [32–36], для молекул ПАУ электронное (триплетное) возбуждение может возникать уже при энергиях 1.5–2 эВ. Не вызывает никакого сомнения, что обсуждаемые резонансы в высокоэнергетическом диапазоне энергии 5–12 эВ для ПАУ должны быть отнесены к элек-

тронно-возбужденным резонансам [2]. Такие резонансы образуются при возбуждении электрона с одной из занятых МО на какую-либо вакантную с одновременным захватом налетающего электрона на ту же или другую вакантную МО. Как показано выше (рис. 1 и 2), для молекул ПАУ наблюдается близкое совпадение энергии обсуждаемых резонансов с пороговой энергией ионизации молекул. Отсюда можно прийти к выводу, что эти резонансы обусловлены захватом электрона высоковозбужденной молекулой, для которой энергия налетающего электрона оказалась недостаточной для осуществления ионизации. Поскольку коррелирующая первая (низшая по энергии) полоса на ФЭ-спектрах ассоциируется с отрывом собственного электрона молекулы из верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), то возбуждение собственного электрона молекулы ПАУ, вероятно, происходит с ВЗМО (π-типа) на высоколежащую вакантную квазиридберговскую орбиталь (2s или 3s), вплотную прилегающую к ионизационному континууму. Захват налетающего экстраэлектрона при этом, скорее всего, происходит на ту же квазиридберговскую орбиталь, которая в та-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Аналогичная корреляция с  $\Phi$ Э-спектрами была обнаружена недавно для серии высокоэнергетических резонансов в спектре РЗЭ бензойной кислоты [31]. Однако для ее наблюдения  $\Phi$ Э-спектры были сдвинуты по шкале  $E_e$  в низкоэнергетическую область на гораздо большую величину 3.9 эВ.



**Рис. 2.** Диаграмма корреляции энергий высокоэнергетических резонансных состояний отрицательных ионов ПАУ (по данным МС ОИ РЗЭ [20]) с низшими энергиями ионизации (по данным ФЭС [27—30]).

ком случае окажется дважды занятой. Подобные электронные конфигурации ОИ вполне жизнеспособны, так как родительские квазиридберговские электронно-возбужденные состояния могут удерживать добавочный электрон в связанном состоянии [5]. Действительно, по корреляционной диаграмме (рис. 2) видно, что обсуждаемые резонансы в большинстве своем располагаются на 0.1—0.4 эВ ниже соответствующих ФЭ-полос, т.е. ниже "недоионизированных" высоковозбужденных состояний молекул, что может свидетельствовать о положительном электронном сродстве *EA* последних.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ПАУ обнаружена корреляция между характерными энергетическими параметрами образования положительных ионов и резонансного образования отрицательных ионов. Причастность энергии ионизации молекул к энергетическому положению резонансов явно свидетельствует о связи между (прародительскими) положительными ионами, (родительскими) электронно-возбужденными молекулами и (дочерними) электронно-возбужденными резонансами [37]. На основе обнаруженной корреляции для молекул ПАУ установлена наиболее вероятная электронная конфигурация резонансов (временноживущих ОИ), образующихся в высокоэнергетической области  $E_e = 5-12$  эВ, и, соответственно,

механизм резонансного захвата электронов — электронно-возбужденный резонанс Фешбаха.

ПАУ привлекают практический интерес, в частности, для органической электроники [38], но, с другой стороны, представляют и угрозу для здоровья человека, в связи с чем являются предметом мониторинга в объектах окружающей среды различными аналитическими методами. На примере многих классов соединений было показано, что метод МС ОИ РЗЭ предоставляет мощный инструмент для структурно-аналитических исследований [25, 26, 39-43]. Для реализации метода в составе наиболее часто применяемого для химического анализа комплекса ГХ/МС (газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией) [44-48] критически важным условием становится выбор оптимальной энергии ионизирующих электронов для достижения максимального ионного сигнала и получения характеристичных масс-спектров ОИ. Поскольку, не все молекулы ряда ПАУ образуют долгоживущие молекулярные ОИ, то масс-спектрометрическая идентификация этих соединений может быть построена на регистрации депротонированных молекул [М-Н]-. Анализ энергетического положения резонансных пиков [М–Н]-, проведенный в настоящей работе, позволяет выбрать для записи двумерных массспектров ОИ РЗЭ всего ряда ПАУ оптимальную энергию ионизирующих электронов величиной в 7.5 эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bardsley J.N., Mandl F. // Rep. Prog. Phys. 1968. V. 31.
   P 471
- 2. Christophorou L.G. In: Advances in electronics and electron physics. V. 46. Academic Press, 1978. P. 55.
- Bulliard C., Allan M., Haselbach E. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. Art. No. 11040.
- 4. Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M., Khvosten-ko O.G. // J. Electron. Spectrosc. 2009. V. 171. P. 37.
- Weiss A.W., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4363.
- Dressler R., Allan M., Tronc M. // J. Phys. B. 1987. V. 20. P. 393.
- 7. Воробьев А.С. Резонансный захват электронов молекулами в области энергий ультрафиолетового оптического возбуждения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Отдел физики БНЦ УрО АН СССР, 1990. 110 с.
- 8. Бурмистров Е.А., Фурлей И.И., Султанов А.Ш., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1042; Burmistrov E.A., Furlei I.I., Sultanov A.S., Tolstikov G.A. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1990. V. 39. P. 930.
- 9. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2003. V. 17. P. 2327.
- 10. *Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Шукин П.В., Мазунов В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 4. С. 703; *Кhatymov R.V., Muftakhov M.V., Schukin P.V., Mazunov V.A.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 738.
- 11. Khvostenko V.I., Vorob'yov A.S., Khvostenko O.G. // J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 1975.
- 12. Fermi E., Teller E. // Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 399.
- Jordan K.D., Wang F. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2003.
   V. 54. P. 367.
- 14. Sommerfeld T. // J. Phys. Conf. Ser. 2005. V. 4. P. 245.
- 15. Shchukin P.V., Mikhailov G.P., Muftakhov M.V. // Int. J. Mass. Spectrom. 2015. V. 380. P. 1.
- Pshenichnyuk S.A., Fabrikant I.I., Modelli A. et al. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 012708.
- 17. Tobita S., Meinke M., Illenberger E. et al. // Chem. Phys. 1992. V. 161. P. 501.
- 18. *Аминев И.Х., Хвостенко В.И., Юрьев В.П., Толсти- ков Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 8. С. 1885; *Aminev I.K., Khvostenko V.I., Yur'ev V.P., Tols- tikov G.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1973. V. 22. P. 1831.
- 19. Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Муфтахов М.В. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 482; Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V. // JETP Lett. 2011. V. 93. P. 437.
- 20. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф. // ЖТФ. 2018. Т. 88. С. 1893; Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Tuktarov R.F. // Tech. Phys. 2018. V. 63. P. 1854.
- 21. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2017. V. 31. P. 1729.
- Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V. // JETP Lett. 2011. V. 93. P. 437.
- Burrow P.D., Michejda J.A., Jordan K.D. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 9.

- 24. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 3073.
- Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М: Наука, 1981.
   159 с.
- 26. *Хатымов Р.В., Терентьев А.Г. //* Изв. РАН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 605; *Кhatymov R.V., Terentyev A.G.* Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70(4). P. 605.
- 27. Schmidt W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 828.
- 28. Klasinc L., Kovac B., Gusten H. // Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 289.
- 29. *Clark P.A., Brogli F., Heilbronner E.* // Helv. Chim. Acta. 1972. V. 55. P. 1415.
- 30. Boschi R., Murrell J.N., Schmidt W. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. V. 54. P. 116.
- 31. Zawadzki M., Wierzbicka P., Kopyra J. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. Art. No. 174304.
- Biermann D., Schmidt W. // J. Amer. Chem. Soc. 1980.
   V. 102. P. 3163.
- Karcher W. Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds. Springer, 1988. 864 p.
- 34. *Хатымова Л.З., Хвостенко О.Г., Хатымов Р.В.* // Бутлеровск. сообщ. 2015. Т. 41. С. 124.
- 35. *Хатымова Л.З., Хвостенко О.Г., Хатымов Р.В., Цеп*лин Е.Е. // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39. С. 27.
- 36. *Хатымова Л.З., Кинзябулатов Р.Р., Хвостенко О.Г.* // Хим. высок. энерг. 2018. Т. 52. С. 24; *Khatymova L.Z., Kinzyabulatov R.R., Khvostenko O.G.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 38.
- 37. Sanche L., Schulz G.J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 479.
- 38. Inokuchi H. // Org. Electron. 2006. V. 7. P. 62.
- 39. *Хвостенко В.И., Толстиков Г.А.* // Усп. хим. 1976. T. 45. № 2. C. 251; *Khvostenko V.I., Tolstikov G.A.* // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. No. 2. P. 127.
- 40. *Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфта- хов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. С. 11.
- 41. *Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. //* Ист. науки и техн. 2011.  $\mathbb{N}_2$  3. С. 11.
- 42. *Laramée J.A.*, *Cody R.B.*, *Deinzer M.L.* // In: Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- 43. Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Morré J. et al. // Analyt. Chem. 2003. V. 75. Art. No. 3001.
- Иванова М.В., Хатымов Р.В., Терентьев А.Г. // В сб. ст. "Физика молекул и кристаллов". Вып. 2. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. С. 108.
- 45. Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.О., Рыбальченко И.В. // Журн. общ. химии. 2015. V. 85. P. 1855. Khatymov R.V., Ivanova M.V., Terentyev A.G., Rybal'chenko I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 2596.
- 46. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Лёгков М.А. и др. // Масс-спектрометрия. 2016. Т. 13. С. 193.
- 47. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И.* // Завод. лаб. Диагн. мат. 2019. Т. 85. С. 8.
- 48. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 899; *Terentyev A.G., Khatymov R.V.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 899.

# On the resonant electron capture by the molecules near the ionization threshold

R. V. Khatymov<sup>a, b, \*</sup>, L. Z. Khatymova<sup>a</sup>, M. V. Muftakhov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia

<sup>b</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: rustem@anrb.ru

A relationship between the physical processes leading to the formation of positive and negative ions is found. Its existence is evidenced by the correlation of the ionization energy of molecules with the energy of the formation of resonances recorded for a series of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of resonant electron capture negative ion mass spectrometry.