

УДК 539.196

## РЕЗОНАНСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПО МЕХАНИЗМУ МЕЖОБОЛОЧЕЧНОГО РЕЗОНАНСА

© 2022 г. Е. Е. Цеплин<sup>а</sup>\*, С. Н. Цеплина<sup>а</sup>, В. Г. Лукин<sup>а</sup>, О. Г. Хвостенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

\*E-mail: tzeplin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Получен масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов 1Н-1,2,4-триазола. Обнаружена корреляция пиков кривых эффективного выхода отрицательных ионов в области энергий электронов 5–12 эВ с энергиями синглетных переходов молекулы 1Н-1,2,4-триазола. На основе этой корреляции проведено отнесение наблюдаемых резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов к межоболочечным резонансам.

*Ключевые слова:* отрицательные ионы, резонансный захват электронов, межоболочечные резонансы, 1Н-1,2,4-триазол

DOI: 10.31857/S0023119322050163

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно несколько механизмов газофазных процессов резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ), которые сопровождаются образованием временно-живущих отрицательных молекулярных ионов, нестабильных относительно выброса добавочного электрона и диссоциации. Механизмы РЗЭ включают в себя одночастичные резонансы (резонансы формы и колебательно-возбужденные фешбаховские), а также резонансы, сопровождающиеся электронным возбуждением образующегося молекулярного иона (электронно-возбужденные фешбаховские и межоболочечные) [1–6]. Среди электронно-возбужденных резонансов наиболее известны электронно-возбужденные фешбаховские, при образовании которых захваченный электрон и “собственный” возбужденный электрон молекулы располагаются на одной и той же вакантной молекулярной орбитали (ВМО) [7]. Межоболочечные резонансы (МР) стали известны относительно недавно. Впервые они были обнаружены в гелии [8], затем в  $CS_2$  [9] и позже – в ряде органических соединений [4, 10–12]. В случае МР дополнительный электрон захватывается на высоколежащую квазиридберговскую молекулярную орбиталь (МО), образованную диполем возбужденной молекулы, а его материнским состоянием, как правило, является соответствующее синглетно-возбужденное состояние. Энергии МР лежат в области

энергии электронного возбуждения молекулы и коррелируют с энергиями соответствующих электронно-возбужденных синглетных состояний нейтральной молекулы. Поскольку захват добавочного электрона в МР происходит на высоколежащую квазиридберговскую МО, захваченный электрон слабо связан с ядром, и поэтому энергия МР будет близка к энергии материнского синглета (меньше на величину сродства к электрону материнской молекулы, находящейся в данном синглетном электронно-возбужденном состоянии).

В настоящей работе обнаружена корреляция пиков кривых эффективного выхода (КЭВ) отрицательных ионов (ОИ) с энергиями синглетных переходов молекулы для 1Н-1,2,4-триазола. Эта корреляция позволила отнести наблюдаемые резонансные состояния отрицательных молекулярных ионов в области энергий электронов 5–12 эВ к межоболочечным резонансам, а также определить их электронные конфигурации.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МСОИ РЗЭ) 1Н-1,2,4-триазола (Chemical Line, 99%) записан на статическом масс-спектрометре МИ-1201В, модифицированном для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами [13]. Схема масс-спектрометра и

**Таблица 1.** Расчет электронного спектра 1H-1,2,4-триазола методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p)

$S$	№№ ЗМО–ВМО	ЗМО–ВМО	$E^{\text{рас}}$ , эВ	$f$
$S_1(A'')$	17 → 19	$n_{N3}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	6.14	0.0051
$S_2(A'')$	18 → 20	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	6.64	0.0030
$S_3(A')$	17 → 20	$n_{N3}(a') \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	6.95	0.0156
$S_4(A')$	18 → 19	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	7.02	0.0980
$S_5(A'')$	17 → 21	$n_{N3}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.26	0.0015
$S_6(A')$	16 → 19	$n_{N1}(a'') \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	7.35	0.0426
$S_7(A'')$	16 → 20	$n_{N1}(a'') \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	7.44	0
$S_8(A'')$	15 → 19	$n_{N2}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.60	0.0022
$S_9(A'')$	18 → 23	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{23}^{*a}$	7.71	0.0053
$S_{10}(A'')$	18 → 22	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{22}^*$	7.74	0.0119
$S_{11}(A')$	18 → 21	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.91	0.1105
$S_{21}(A')$	16 → 21	$n_{N1}(a'') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	8.74	0.0343
$S_{32}(A')$	18 → 28	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{28}^*$	9.59	0.2199
$S_{38}(A')$	18 → 29	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{29}^*$	10.27	0.0401
$S_{46}(A')$	14 → 20	$\sigma_{(C-H)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	10.94	0.0914

$S$  – номера возбужденных синглетных состояний с указанием их симметрии ( $C_S$ ); №№ – номера пары ЗМО–ВМО участвующей в электронном переходе с наибольшим вкладом; ЗМО–ВМО – тип МО;  $E^{\text{рас}}$  – расчетные вертикальные энергии переходов;  $f$  – сила осциллятора. <sup>a</sup>  $R_{23}^*$  – диффузная вакантная молекулярная орбиталь № 23 ридберговского типа.

условия проведения эксперимента были подробно описаны ранее [14, 15]. Расчет электронного спектра выполнен методом TDDFT на основе функционала B3LYP [16, 17] с базисным набором

6-311+G(d,p) [18] для 80 возбужденных синглетных состояний с использованием пакета программ Gaussian 09 [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным область синглетного поглощения 1H-1,2,4-триазола в растворах начинается при высоких энергиях: больших, чем 5.77 эВ (215 нм) [20, 21]. Это подтверждается и спектром вакуумного поглощения в газовой фазе 1-метил-1,2,4-триазола [22], соединения, близкого по строению к 1H-1,2,4-триазолу. Этот диапазон поглощения лежит за пределами регистрации классической УФ спектроскопии поглощения, поэтому энергии синглетных переходов в настоящей работе были рассчитаны методом TDDFT с функционалом B3LYP, который показал хорошее воспроизведение спектров поглощения различных молекулярных систем [23–29]. Согласно данным расчета TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p), первый синглетный переход 1H-1,2,4-триазола обладает энергией 6.14 эВ (табл. 1). Поскольку переход был рассчитан для свободной молекулы, без учета среды, он соответствует первому синглетному переходу изученной молекулы в газовой фазе, что существенно, поскольку процесс резонансного захвата, с которым в настоящей работе сопоставляется электронное возбуждение материнской молекулы, происходит в газовой фазе.

Кривые эффективного выхода отрицательных фрагментарных ионов из МСОИ 1H-1,2,4-триазола, полученного в настоящей работе, представлены на рис. 1. Пики этих кривых, по их положению на шкале энергии, можно разделить на две группы. Первая группа расположена при энергии электронов 0–4 эВ, вторая – при 5–12 эВ. В диапазоне энергий 5–12 эВ по максимумам КЭВ можно выделить восемь резонансных состояний (табл. 2). Первый из них расположен в области энергий 6.6–6.8 эВ (6.6 эВ –  $m/z$  42; 6.7 эВ –  $m/z$  41; 6.8 эВ –  $m/z$  40). Его энергия находится в области электронного возбуждения молекулы во второе синглетное состояние  $S_2$  – 6.64 эВ (табл. 1, рис. 2). На этом основании резонанс при 6.6–6.8 эВ можно отнести к межоболочечному резонансу, для

которого синглет  $S_2$  ( $\pi_{(C=N)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$ ) является материнским, и захват налетающего электрона происходит на высоколежащую квазиридберговскую ВМО ( $QR^*$ ). Этот резонанс продуцирует молекулярные ионы с электронной конфигурацией

$(\pi_{(C=N)2})^1 (\sigma_{(N-H)2}^*)^1 (QR^*)^1$  и его можно обозначить как  $MP(S_2)$  (табл. 2). “Плечо” на низкоэнергетической стороне, соответствующей КЭВ ионов  $m/z$  67, 42, 26, расположенное при энергии 6.0 эВ, свидетельствует о наличии еще одного миниму-

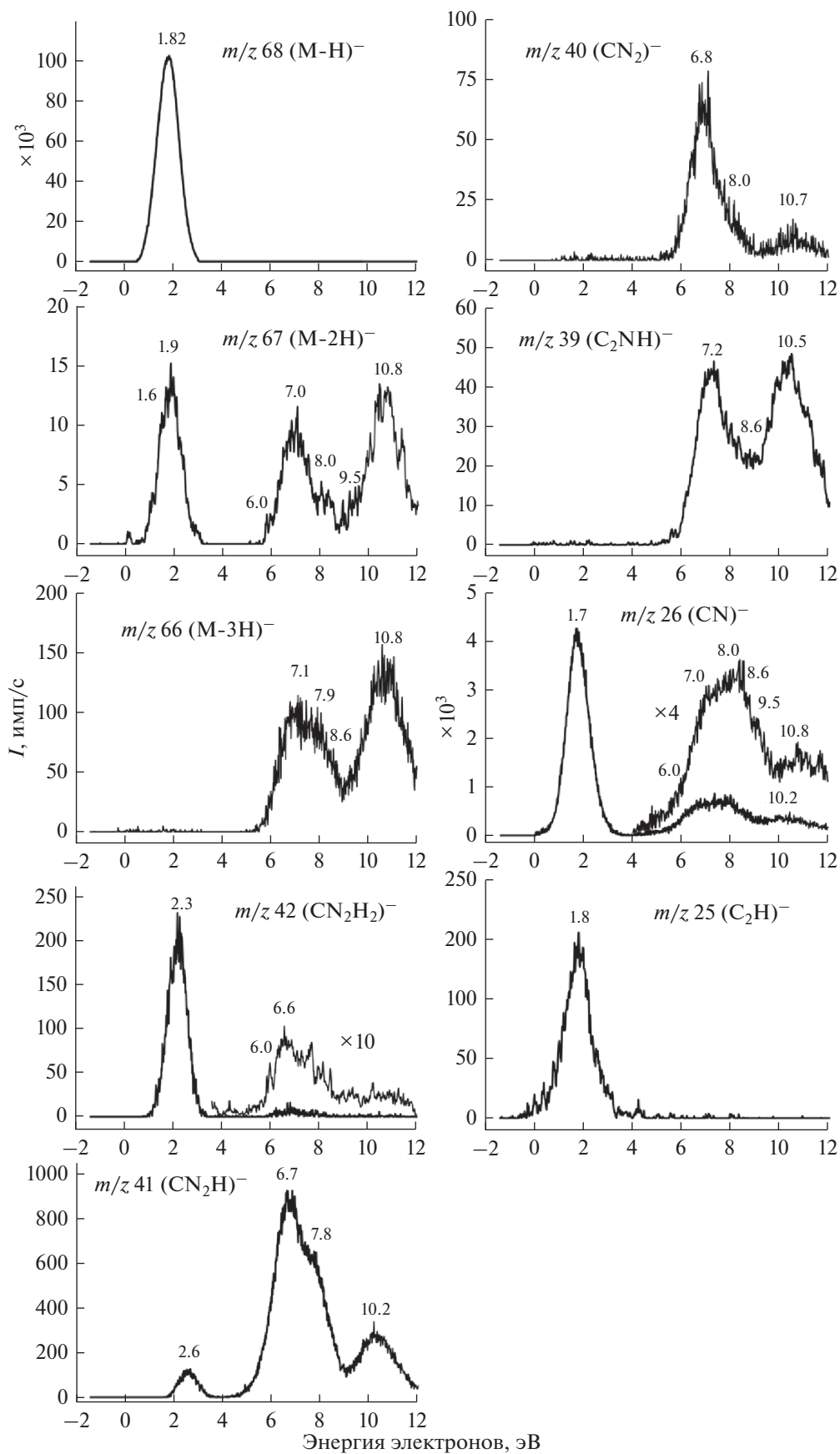


Рис. 1. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов масс-спектра резонансного захвата электронов 1Н-1,2,4-триазола;  $m/z$  – массовое число,  $I$  – интенсивность отрицательных ионов,  $(\text{CN}_2\text{H})^-$  – структура фрагментарного иона. При проведении эксперимента температура стенок камеры ионизации составляла  $(63.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , температура штока ввода пробы –  $(45.30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ , распределение электронного пучка по энергии, оцененное по кривым эффективного выхода ионов  $\text{SF}_6^-$  при нулевой энергии, составляло 0.3–0.4 эВ (ширина пика на полувысоте).

ма КЭВ, плохо разрешенного по энергии. Это “плечо” расположено в области энергий, соответствующей первому возбужденному синглетному состоянию  $S_1$  ( $n_{\text{N}_3}(\text{a}') \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*$ ) – 6.14 эВ. Соответственно, указанный резонанс при 6.0 эВ можно отнести к  $\text{MP}(S_1)$  с электронной конфигурацией молекулярного иона  $(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$ . Максимум следующего пика КЭВ ионов  $m/z$  67, 26, 66 и 39 находится в области энергий

7.0–7.2 эВ (7.0 эВ –  $m/z$  67, 26; 7.1 эВ –  $m/z$  66; 7.2 эВ –  $m/z$  39). В энергетической области этого резонанса имеются два синглетных перехода:  $S_3$  – 6.95 эВ и  $S_4$  – 7.02 эВ (табл. 1). Но поскольку сродство к электрону возбужденного состояния  $S_3$  будет отрицательным, а сила осциллятора перехода  $S_4$  в 6 раз больше, чем  $S_3$ , эти факторы позволяют отнести резонанс в области 7.0–7.2 эВ к  $\text{MP}(S_4)$  с электронной конфигурацией соответствующего

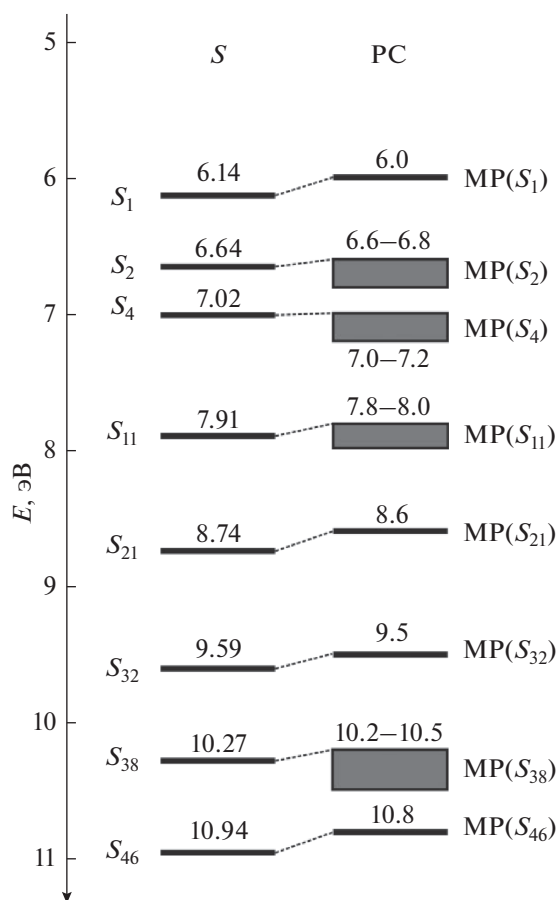
Таблица 2. Отнесение резонансных состояний отрицательного молекулярного иона 1Н-1,2,4-триазола

РС	$E$ , эВ	Электронная конфигурация	$EA_V$ , эВ	$m/z(I)$
$\text{MP}(S_1)$	6.0	$(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$ a	0.14	67(2.4), 42(6), 26(390)
$\text{MP}(S_2)$	6.6–6.8	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\sigma_{(\text{N}-\text{H})_2}^*)^1 (QR^*)^1$	0.04	42(9), 41(890), 40(70),
$\text{MP}(S_4)^6$	7.0–7.2	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$	0.02	67(10), 66(100), 39(44), 26(710)
$\text{MP}(S_{11})^6$	7.8–8.0	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_4}^*)^1 (QR^*)^1$	0.11	67(5), 66(90), 41(600), 40(12), 26(760)
$\text{MP}(S_{21})^6$	8.6	$(n_{\text{N}_1}(\text{a}''))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_4}^*)^1 (QR^*)^1$	0.14	66(55), 39(22), 26(450)
$\text{MP}(S_{32})^6$	9.5	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (R_{28}^*)^1 (QR^*)^1$	0.09	67(4), 26(360)
$\text{MP}(S_{38})^6$	10.2–10.5	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (R_{29}^*)^1 (QR^*)^1$	0.07	41(300), 39(48), 26(370)
$\text{MP}(S_{46})^6$	10.8	$(\sigma_{(\text{C}-\text{H})_2})^1 (\sigma_{(\text{N}-\text{H})_2}^*)^1 (QR^*)^1$	0.14	67(13), 66(130), 40(10), 26(360)

РС – тип резонансного состояния, в скобках указано материнское состояние резонанса;  $E$  – энергия резонанса;  $EA_V$  – вертикальное сродство к электрону соответствующего материнского состояния;  $m/z(I)$  – массовое число аниона на кривой которого регистрируется резонанс, в скобках указана интенсивность пика (имп/с), соответствующего этому резонансу.

a  $(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$  – данное обозначение электронной конфигурации ОИ показывает, что один электрон расположен на ЗМО молекулы  $n_{\text{N}_3}(\text{a}')$ , один электрон на ВМО молекулы  $\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*$  и один на высоколежащей диффузной квазиридберговской ВМО  $QR^*$ ; остальные ЗМО молекулы полностью заняты электронами, а ВМО – свободны.

<sup>6</sup> В качестве материнского состояния указано близкое по энергии синглетное состояние с наибольшей силой осциллятора, имеющее положительное электронное сродство к рассматриваемому резонансу.



**Рис. 2.** Корреляционная диаграмма энергий возбужденных синглетных состояний молекулы 1H-1,2,4-триазола ( $S$ ), рассчитанных методом TDDFT/6-311+G(d,p), и энергий резонансных состояний отрицательного молекулярного иона 1H-1,2,4-триазола (PC).

молекулярного иона  $(\pi_{(C=N)_2})^1(\pi_{(C=N)_3}^*)^1(QR^*)^1$ . По аналогичному принципу проведено отнесение остальных зарегистрированных в этой энергетической области резонансных состояний при энергиях 7.8–8.0, 8.6, 9.5, 10.2–10.5 и 10.8 эВ (рис. 2, табл. 2). В целом, на основании наблюдаемой корреляции, представленной на рис. 2, можно заключить, что сродство к электрону молекулы 1H-1,2,4-триазола, находящейся в том или ином синглетно-электронно-возбужденном состоянии, невелико и не превышает величину 0.2 эВ, что полностью согласуется с результатами работ [4, 10–12].

Что касается резонансных состояний 1H-1,2,4-триазола в области энергий 1–4 эВ, то обычно в этой области находятся резонансы формы [3], но могут быть обнаружены и электронно-возбужденные фешбаховские резонансы [30], поэтому этот вопрос требует дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что резонансные состояния отрицательных молекулярных ионов 1H-1,2,4-триазола, регистрируемые в области электронной энергии 5–12 эВ, коррелируют с энергиями электронно-возбужденных синглетов нейтральной молекулы. Обнаруженная корреляция позволяет отнести эти резонансы к типу межоболочечных, материнскими состояниями которых являются соответствующие синглеты. Оценка сродства к электрону молекулы 1H-1,2,4-триазола, находящейся в различных электронно-возбужденных синглетных состояниях, дала значения для этого сродства меньшие, чем 0.14 эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardsley J.N., Mandl F. // Rep. Prog. Phys. 1968. V. 31. № 2. P. 471.
2. Schultz G.J. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 423.
3. Christophorou L.G. Electron-Molecule Interactions and their Applications. Academic Press, Orlando, FL, 1984.
4. Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S., Khvostenko O.G. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. № 12. P. 1975.
5. Illenberger E., Momigny J. Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization; Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag: New York, 1992.
6. Fabrikant I.I., Eden S., Mason N.J. et al. // Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics 2017. V. 66. P. 545.
7. Feshbach H. // Ann. Phys. 1958. V. 5. № 4. P. 357.
8. Buckman S.J., Hammond P., Read F.H. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983. V. 16. № 21. P. 4039.
9. Dressler R., Allan M., Tronc M. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1987. V. 20. № 2. P. 393.
10. Khvostenko O.G., Yarullina Z.Sh., Shishlov N.M. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. № 12. P. 1091.
11. Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M. et al. // J. Electron Spectrom. Relat. Phenom. 2009. V. 171. № 1–3. P. 37.
12. Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tuimedov G.M. et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2015. V. 199. P. 1.
13. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
14. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г. // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981.
15. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 29.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
18. Petersson G.A., Al-Laham M.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 6081.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision C.1; Gaussian Inc: Wallingford CT, 2009.

20. *Atkinson M.R., Parkes E.A., Polya J.B.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 4256.
21. *Lumme P., Pitkänen I.* // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. № 10. P. 1106.
22. *Palmer M.H., Camp P.J., Hoffmann S.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 9. e094310.
23. *Scalmani G., Frisch M.J., Mennucci B. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 9. e094107.
24. *Wu L., Ouyang B., Zhao Y. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48. № 9. P. 1201.
25. *Boo B.H., Kim J.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2013. V. 34. № 1. P. 309.
26. *Khvostenko O.G., Kinzyabulatov R.R., Khatymova L.Z. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 39. P. 7349.
27. *Tseplin E.E., Tseplina S.N.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 716. P. 142.
28. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 96.
29. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 517.
30. *Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 81.