

О МЕХАНИЗМЕ НЕДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ В ДВУХ ОБЛАСТЯХ ЭНЕРГИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДОЛГОЖИВУЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Ю. В. Васильев, В. А. Мазунов

Показано, что прилипание надтепловых электронов к молекулам азобензола происходит посредством электронно-возбужденного фешбаховского резонанса.

Общепризнано, что образование отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) при тепловой ($\sim kT$) энергии электронов происходит по механизму колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса¹. Единичные же примеры^{2,3} экспериментального наблюдения недиссоциативного захвата надтепловых ($kT \ll E_e \lesssim 1,5$ эВ) электронов молекулами с образованием долгоживущих ($\tau > 10^{-6}$ с) ионов, важные с точки зрения термализации электронов в средах, газовых изоляторов и других проблем, еще не нашли своего объяснения. Одним из путей установления механизма образования долгоживущих ОМИ при $E_e \sim 1$ эВ является поиск ряда соединений, варьирование заместителей с различными донорно-акцепторными свойствами которого не приводило бы к исчезновению резонансного пика при надтепловых E_e . Такой поиск привел к классу замещенных азобензола (АБ). Методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов¹) нами было установлено, что молекулы всех замещенных АБ (исследовано 21 индивидуальное соединение с $R = \text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{Hal}$ и др. в *para*-положении) захватывают электроны в двух областях энергии – 0 и $\lesssim 1$ эВ, – причем, положение более высокоэнергетического резонанса меняется в ряду в зависимости от R. Средние времена жизни ОМИ относительно автоотщепления электрона (τ) в максимумах резонансов также различны, но для первого резонанса оно всегда больше. Кривая эффективного выхода ОМИ из АБ, записанная при стандартной ширине электронного распределения по энергии $\Delta E_{1/2} \sim 0,3$ эВ, представляет собой два налагающихся друг на друга резонанса (рис. 1). Измерение τ в области 0–2 эВ обнаружило экспоненциальную зависимость от E_e . Выбывающиеся точки на ней наводят на предположение о наличии двух резонансных состояний в пике при надтепловой энергии (см. ниже).

В соответствии⁴ полученные в рамках данной работы фотоэлектронные (ФЭ) спектры показали, что интервалы энергии между полосами ФЭ спектров и максимумами кривых выхода отрицательных ионов равны между собой, если совместить первую полосу ФЭ спектра не с самым низкоэнергетичным пиком, а с максимумом выхода ОМИ при надтепловой энергии. Найденная корреляция (для АБ см. рис. 2) впервые установлена для такого широкого диапазона энергии (~ 7 эВ), вплоть до глубоких энергий ионизации при 14–15 эВ; согласно проведенному методом МПДП расчету этот интервал соответствует удалению электронов из более чем 15 двукратно-занятых орбиталей. Этот факт однозначно говорит о механизме захвата электронов надтепловой энергии молекулами замещенных АБ – электронно-возбужденном резонансе Фешбаха, то есть захвате электрона, сопровождаемом переводом электрона с занятой МО на вакантную. Относительно невысокая энергия резонанса ~ 1 эВ неудивительна, если учесть, что энергии низших триплетного и синглетного переходов составляют 1,5 эВ⁵ и 2,79 эВ⁶ соответственно.

Анализ ФЭ спектров всего ряда соединений, включая определение интегральных интенсивностей полос, а также квантовохимические расчеты методом МПДП и МЧПДП/3 показали,

¹) Масс-спектры отрицательных ионов получены на модифицированном приборе, описанном в³; калибровка шкалы энергии электронов осуществлена по максимуму пиков SF_6^- из SF_6 и C_6H_5^- из C_6H_6 (~ 0 и 8 эВ соответственно).

что первая полоса ФЭ спектра АБ в области 8,4–8,8 эВ соответствует ионизации двух перекрывающихся МО – разрыхляющей комбинации неподеленных пар атомов азота $a_g(n_-)$ и орбитали π -типа симметрии a_u . В таком случае второй пик ОМИ должен включать в себя два резонанса, отвечающих возбуждению электронов с орбиталей $a_g(n_-)$ и a_u . Действительно, специальный эксперимент с применением монохроматора электронов (разрешение 0,05 эВ) позволил обнаружить эти два состояния (рис. 1). (Определенное таким образом резонансное состояние ОМИ, образующееся возбуждением электрона с $a_g(n_-)$ -орбитали отвергает предположение о том, что за пик при надтепловой энергии ответственен резонанс Формы, хотя формально резонансы такого типа лежат выше материнского состояния, но ниже резонансов Фешбаха¹).

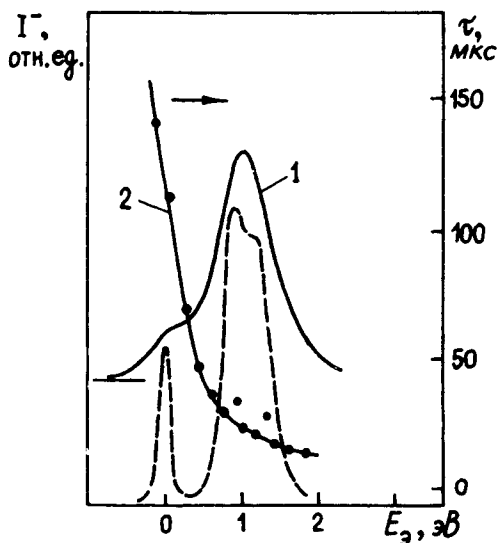


Рис. 1. Зависимости от энергии электронов тока отрицательных молекулярных ионов из азобензола (1) и их время жизни (2); пунктир – то же, что (1), но полученная с монохроматором электронов ($\Delta E_{1/2} = 0,05 \text{ эВ}$)

Наличие механизма электронно-возбужденного фешбаховского резонанса еще не означает, что ОМИ должны быть долгоживущими. В консервативной системе молекула + электрон всегда возможно перераспределение привнесенной экстра-электроном энергии, приводящее к быстрому автоотщеплению электрона. Мы предполагаем, что стабилизация этого состояния осуществляется за счет безызлучательного перехода из возбужденного в основное состояние ОМИ с сильным возбуждением колебательных мод. Это объясняет тот факт, что имеет место изображенная на рис. 1 зависимость τ от E_e в широком диапазоне. Из-за связи электронного и ядерного движений процесс становится гораздо медленнее, нежели процессы автоотщепления, определяемые кулоновским взаимодействием. Согласно установленному в⁷ принципу орбитальной корреляции захваченный и возбужденный электроны для АБ должны располагаться на двух разных МО – π - и σ -типа, в противном случае осколочные ионы образовались бы из всех резонансных состояний, где это возможно энергетически. Более того, низшая вакантная орбиталь π -типа локализована большей частью на атомах N, а орбиталь σ -типа в основном локализована на кольцах. Это обстоятельство также может быть причиной малости кулоновского взаимодействия и, в свою очередь, увеличения безызлучательного перехода в основное состояние ОМИ.

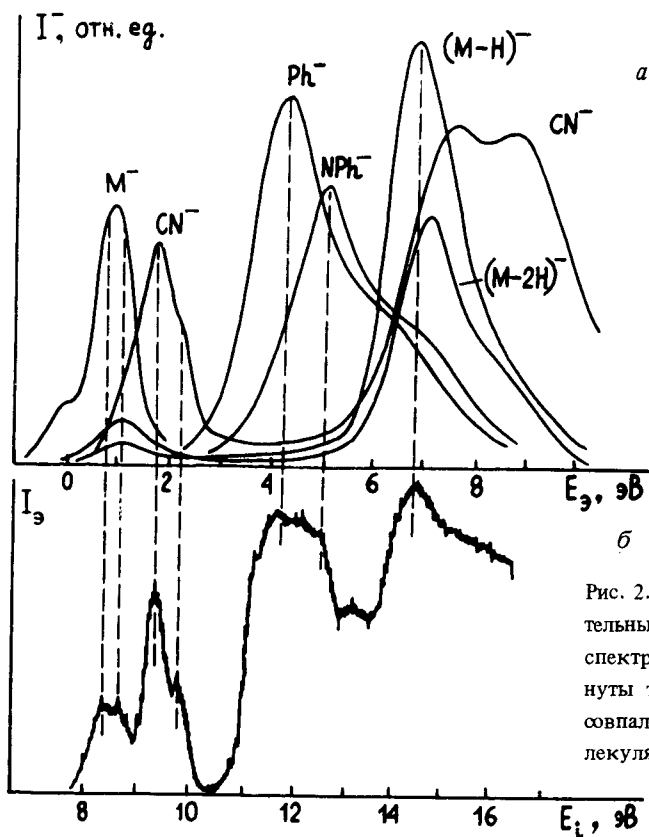


Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов (а) и фотоэлектронный спектр (б) азобензола; шкалы энергии сдвинуты так, чтобы первая полоса ФЭ спектра совпала со вторым резонансным пиком молекулярных ионов

В заключение отметим, что разница ~ 1 эВ между максимумом поглощения анион-радикалов АБ в области 550–600 нм⁸ и резонансом при надтепловой энергии служит оценкой электронного сродства АБ, поскольку в⁸ энергия возбуждения отсчитывается от основного состояния анион-радикала, а в данной работе – от основного состояния молекулы. Оценка сродства к электрону методом МПДП дала величину 1,18 эВ. Авторы выражают благодарность профессору В.И.Хвостенко за обсуждение результатов.

Литература

1. Bardsley J.H., Mandl F. Rept. Progr. Phys., 1968, 31, 471.
2. Хвостенко В.И. и др. Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов и фотоэлектронная спектроскопия. Уфа: БФАН СССР, 1983.
3. Хвостенко В.И. и др, Хим. физика, 1982, 1, 915.
4. Хвостенко О.Г. и др. Хим. физика, 1985, 4, 1366.
5. Monti S. et al. Chem. Phys. Lett., 1981, 77, 115.
6. Millefiori S., Millefiori A. J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1981, 77, 245.
7. Хвостенко В.И. и др. Докл. АН СССР, 1986, 291, 1172.
8. Neta P., Levanon H. J. Phys. Chem., 1977, 81, 2288.

Отдел физики Башкирского научного центра
Уральского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25 декабря 1989 г.