

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Хатымова Ляйсан Зявдатовна

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ
КАК МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ ОТРИЦА-
ТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества в объеме

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2023

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского Федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Хвостенко Ольга Григорьевна

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник

Рецензенты:

Шишлов Николай Михайлович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Отрицательные ионы (ОИ) известны ещё с начала 20 века, когда в 1913 г. Дж. Томсон впервые зарегистрировал изотопы отрицательных ионов неона, а в 1918 г. А. Демпстер сконструировал первый магнитный масс-спектрометр (МС) с источниками для электронной и термической ионизации. В 30-ые годы отрицательные ионы стали объектами более детальных исследований, а начиная с 1951 г., для их изучения стал широко применяться масс-спектрометрический метод. ОИ интенсивно изучались в последующие десятилетия, вплоть до настоящего времени с использованием разных методов. Среди них можно выделить два современных: спектроскопию проходящих электронов [1] и масс-спектрометрию отрицательных ионов (МСОИ) [2]. Оба метода базируются на процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами, представляющих элементарный акт взаимодействия электрона с молекулой и отражающих фундаментальные законы образования ОИ. Эксперимент РЗЭ осуществляется в высоком вакууме, в условиях однократных столкновений, при облучении исследуемых молекул, находящихся в газовой фазе, пучком моноэнергетичных электронов с энергией $E_{эл}$, варьируемой в интервале 0-15 эВ, и сопровождается образованием временно-живущих, нестабильных относительно автоотщепления добавочного электрона отрицательных молекулярных ионов (M^-), регистрируемых в нескольких резонансных состояниях (РС) при разных значениях $E_{эл}$. Каждое РС формируется по одному из механизмов РЗЭ, а в каждом РС ионы M^- имеют определенное электронное состояние, одну электронную конфигурацию. Время жизни (t_a) относительно автоотщепления добавочного электрона ионов M^- лежит в широком диапазоне от 10^{-15} до 10^{-6} с и выше [3], а ионы M^- , для которых $t_a \geq 10^{-6}$ с, относятся к категории долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ДОМИ) и непосредственно регистрируются в эксперименте. Более короткоживущие ионы M^- в МСОИ выявляются только по продуктам диссоциации, т.е. по фрагментарным отрицательным ионам (ФОИ), а в спектроскопии проходящих электронов – по падению тока электронов, проходящих через исследуемый образец. Среди всех ионов M^- , именно ДОМИ всегда привлекали к себе особое внимание, поскольку они участвуют во многих физико-химических процессах. Это – процессы, протекающие в земной ионосфере, в низкотемпературной плазме, ионосфере, лазерах, в ионно-молекулярных и биологических реакциях, фотосинтезе и в радиационной химии. ДОМИ занимают важное место в современных инновационных технологиях, таких, как солнечные батареи, запоминающие устройства и другие продукты микроэлектроники. Неудивительно, что большие усилия исследователей, как экспериментаторов, так и теоретиков в течение многих лет были направлены на установление основных принципов их образования, функционирования и распада.

ДОМИ в процессах РЗЭ образуются обычно по механизму колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса (КВФР) при захвате материн-

ской молекулой электронов с энергиями, близкими к нулю ($E_{эл} \approx 0$) [4], при условии, что материнские молекулы обладают положительным сродством к электрону ($EA > 0$ эВ). При этом образуется ион основного электронного состояния (${}^{\text{OC}}\bar{M}$), а задержка автоотщепления добавочного электрона от ${}^{\text{OC}}\bar{M}$ возникает по причине статистического перераспределения энергии EA между различными колебательными модами ядерного остова в процессе обмена энергии между этими модами. Однако существуют редкие случаи, когда в некоторых соединениях в процессах РЗЭ образуются ДОМИ с временами жизни порядка тех же микросекунд, но при захвате молекулами ненулевых электронов, т.е. электронов с энергией $E_{эл} > 0$, которая иногда достигает нескольких эВ. Такие ДОМИ являются аномалией, поскольку, согласно принципам РЗЭ, кинетическая энергия $E_{эл}$ захваченного электрона остается в ионе \bar{M} в течение всего времени его существования, что обусловлено условиями однократных столкновений эксперимента РЗЭ. И если молекула захватила электрон с энергией $E_{эл}$, ион \bar{M} оказывается выше молекулы по полной энергии на эту величину $E_{эл}$, что сохраняется в течение всего времени существования иона. Тогда ион должен выбросить добавочный электрон в течение времени не больше, чем $\sim 10^{-10}$ с. Тем не менее, в некоторых случаях происходит задержка автоотщепления электрона. Эффект был впервые обнаружен в гелии, где долгоживущие атомные отрицательные ионы He^- были зарегистрированы при $E_{эл} = 19$ эВ [5]. В молекулах аномальные ДОМИ также были найдены, но позже, впервые Христофору в парабензохиноне (ПБХ) и при гораздо меньших энергиях: при $E_{эл} \approx 1,5$ эВ [6]. Затем они были выявлены еще у ряда соединений, в частности, в фуллеренах C_{60} , C_{70} и их производных, где ДОМИ регистрируются в интервале энергий до $E_{эл} \sim 20$ эВ.

Для объяснения факта появления ДОМИ в эксперименте РЗЭ при $E_{эл} > 0$, были выдвинуты разные гипотезы. Первая из них была сформулирована применительно к гелию. Долгоживущий ион гелия, образующийся при $E_{эл} = 19$ эВ, был отнесен к категории иона-«квартета» (${}^4\text{He}^-$), т.е. иона с мультиплетностью $M = 4$, когда все три его электрона (два собственных и добавочный) расположены на разных атомных орбитах и имеют одинаково направленные спины $(1s2s2p)^4_{\uparrow\uparrow}$. Для распада иона ${}^4\text{He}^-$, т.е. для его превращения в основное синглетное состояние нейтрального атома He^0 требуется выброс добавочного электрона с одновременной инверсией спина одного из двух остающихся электронов, на что требуется время, что и приводит к задержке автоотщепления. Иными словами, большое время жизни отрицательного иона атома гелия обусловлено спиновым запретом. Выброс добавочного электрона из иона ${}^4\text{He}^-$ без инверсии спина остающегося электрона был бы возможен при распаде иона ${}^4\text{He}^-$ в триплетное состояние атома. Но в данном случае такой распад невозможен, так как низший по энергии (первый) триплет (T_1) атома He имеет энергию 19,82 эВ, т.е. более высокую, чем ион, что и приводит к единственному возможному пути распада – к распаду в основное состояние атома He, что требует инверсии спина одного из остающихся электронов. Позже аналогичная концепция была выдвинута для молекул, где бы-

ла показана возможность образования аналогичных молекулярных ионов-«квартетов» $^4M^-$ в результате интеркомбинационной конверсии (ИКК) в первоначально образующемся ионе $^2M^-$ [7, 8]. И точно также, как и в случае с гелием, здесь необходимым условием задержки автоотщепления электрона является отсутствие у материнской молекулы триплетного состояния, лежащего по энергии ниже этого иона. Было показано, что в большинстве случаев это условие выполняется. Однако имеются исключения. В некоторых соединениях ДОМИ образуются выше по энергии, чем T_1 , т.е. при $E_{эл} > E(T_1)$. Это явление наблюдается в фуллеренах и некоторых представителях полиароматических углеводородов (ПАУ), в частности, в пентаcene и тетраcene. Очевидно, что образование ДОМИ, нестабильных относительно T_1 , обеспечивается не спиновым запретом, а другими причинами. Настоящая работа посвящена проблеме образования таких ДОМИ, нестабильных относительно T_1 .

Цель работы состоит в установлении возможного механизма образования ненулевых долгоживущих отрицательных молекулярных ионов в процессах РЗЭ, нестабильных относительно первого триплета материнской молекулы, для которых не действует спиновый запрет на автоотщепление добавочного электрона. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи исследования:

- Получение масс-спектров ОИ РЗЭ тетрацианохинодиметана (TCNQ) и перилена – одного их представителей ПАУ, измерение t_a ДОМИ, зарегистрированных в этих спектрах, запись кривых эффективного выхода (КЭВ) всех ионов полученных спектров, включая ДОМИ и фрагментарные ионы, где КЭВ представляет собой зависимость интенсивности ионного пика от $E_{эл}$.

- Изучение электронного строения нейтральных молекул TCNQ и исследуемых ПАУ в их основных и электронно-возбужденных состояниях на основе данных фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), известных из литературы, УФ спектров оптического поглощения, записанных в настоящей работе, и квантово-химических расчетов, проведенных методами DFT, с учетом того, что эти молекулы являются материнскими по отношению к исследуемым ионам.

- Установление механизмов образования резонансных состояний, регистрируемых в TCNQ и ПАУ во всей области $E_{эл} = 0 - 15$ эВ, с определением электронных конфигураций ионов M^- , образующихся в этих резонансных состояниях, как короткоживущих, так и ДОМИ. Ниже эта процедура названа отнесением спектра РЗЭ.

- Разделение ДОМИ, регистрируемых в изученных соединениях, на стабильные и нестабильные относительно T_1 . Разработка концепции задержки автоотщепления электрона для ДОМИ, лежащих по энергии выше первого триплета материнской молекулы.

Научная новизна.

1. Предложен механизм образования долгоживущих отрицательных молекулярных ионов при $E_{эл} > 0$, основанный на смешении электронных состояний

(СЭС) иона одной симметрии с вкладом долгоживущего иона основного состояния.

2. Показано, что отрицательные ионы, образующиеся по механизму резонанса формы, могут обладать большим временем жизни за счет стабилизации орбитали иона, содержащей добавочный электрон в область отрицательных значений энергий.
3. Для отнесения резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов TCNQ использованы расчеты TD B3LYP/6-31G электронного спектра иона $^{\circ}\text{M}^-$, а также корреляции по энергии резонансных состояний с данными фотоэлектронной спектроскопии и УФ спектроскопии оптического поглощения.
4. С помощью УФ спектроскопии оптического поглощения, при использовании растворителей с тяжелым атомом (Br), высокой концентрации исследуемого вещества и кюветы с большой длиной оптического пути зарегистрирован первый триплет TCNQ при 1,96 эВ, энергия которого ранее не была известна, но была востребована ввиду широкого применения TCNQ в молекулярной электронике и при изучении процессов РЗЭ.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты настоящей работы важны для более глубокого понимания общих принципов, управляющих резонансными процессами образования отрицательных ионов в газовой фазе, что, в свою очередь, существенно для установления механизмов, обеспечивающих образование, эволюцию и распад отрицательных ионов в практической сфере, в частности в процессах переноса электрона в устройствах молекулярной электроники и в фотосистемах.

Методология и методы исследования рассмотрены во второй главе диссертации. Методология решения поставленных задач состояла в использовании комплекса методов: МСОИ, УФ спектроскопии оптического поглощения, ФЭС и квантово-химические расчетов, где центральная роль принадлежит МСОИ, предназначенной для регистрации ионов M^- . Применение ФЭС и УФ было вызвано необходимостью получения данных об электронном строении нейтральной молекулы, материнской по отношению к исследуемым ионам M^- . Информация о молекулах, описывающая их основное и электронно-возбужденные состояния, сопоставлялись с экспериментальными данными, полученными для соответствующих ионов M^- , включая ДОМИ, для определения природы резонансных состояний, механизмов их формирования, пространственного и электронного строения ионов на уровне электронных конфигураций. Расчеты применялись для интерпретации экспериментальных данных всех трех методов: ФЭС, УФ и МСОИ.

Среди использованных в настоящей работе методов, МСОИ занимает особое место. Это – уникальный метод, который создавался уфимской группой под руководством В.И. Хвостенко в течение ряда лет, начиная с 1960 г. Работа группы велась параллельно с работой зарубежных ученых, которые также осуществляли работы по созданию аналогичной спектроскопии, причем, работа группы В.И. Хвостенко велась зачастую с опережением зарубеж-

ных коллег. Следует отметить, что на западе метод создавался в другом варианте, в форме время-пролетной техники, и время показало, что версия статического секторного магнитного масс-спектрометра группы В.И. Хвостенко обладает значительно более высокой чувствительностью, чем время-пролетный. История создания МСОИ группой В.И. Хвостенко сопровождалась новаторскими конструкторскими решениями, получением большого массива экспериментальных данных, установлением принципов образования отрицательных ионов [9]. Эта история описана в работе [10].

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Если два состояния одной симметрии смешиваются в резонансном состоянии, регистрируемом при $E_{эл} > 0$ и один из компонентов – долгоживущий ион $^{OC}M^-$, смешанное состояние также может обладать большим временем жизни.
2. Ион основного электронного состояния ($^{OC}M^-$), будучи компонентом смешанного состояния, образующегося при $E_{эл} > 0$, несмотря на присутствие в нем большого излишка энергии, равного $EA + E_{эл}$, где EA – сродству молекулы к электрону, может обладать достаточно большим временем жизни за счет распределения излишка между орбиталями электронной оболочки.
3. Масс-спектры резонансного захвата электронов молекулами TCNQ и изученных ПАУ, регистрируемые в области 0 – 15 эВ, представлены всеми известными на сегодняшний день механизмами захвата электронов молекулами, среди которых имеют место КВФР, резонанс формы (РФ), электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР), межоболочечный резонанс (МОР) и интеркомбинационная конверсия, обеспечивающая образование ионов-«квартетов».
4. Триплетные переходы могут формировать в УФ спектре оптического поглощения интенсивные полосы, достаточные для их регистрации, за счет высокой концентрации образца в растворителе, содержащем в своей структуре тяжелый атом, и применения кюветы с большой длиной оптического пути.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010 – 2019 гг.), на Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2012 г., 2013 г., 2018г.), на конференции в Уфе 2019, на семинарах, проводимых в институтах Уфимского научного центра РАН и в ВУЗах Уфы.

Степень достоверности результатов подтверждена в 33 опубликованных работах, из которых 11 – статьи в центральных отечественных и международных научных рецензируемых журналах (перечень ВАК), 22 – публикации в сборниках, региональных журналах и тезисах докладов на всероссийских и региональных конференциях.

Личный вклад автора. Совместно с научным руководителем автор участвовал в постановке цели и задач работы, в обсуждении полученных результатов. Соискателем проводилась запись УФ спектров оптического по-

глощения изученных соединений, разработана методика регистрации в УФ спектрах слабоинтенсивных триплетных переходов, выполнены квантово-химические расчеты отрицательных ионов и материнских молекул в основном и электронно-возбужденных состояниях, расчеты электронных спектров ионов и молекул, проведена интерпретация использованных в работе фотоэлектронных спектров, УФ спектров и спектров РЗЭ, как полученных в настоящей работе, так и взятых из литературы, установлены экспериментально зарегистрированные синглетные и триплетные спектроскопические состояния возбужденных молекул, образующих исследуемые отрицательные ионы. Соискателем написаны статьи для печати в рецензируемых журналах и тезисы конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 71 рисунок и 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 132 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор, где дана информация о механизмах образования автоионизационных состояний отрицательных ионов M^- в процессах РЗЭ, включая долгоживущие ионы, проведен сравнительный анализ спектроскопических и других физико-химических свойств соединений, образующих долгоживущие M^- при различных энергиях захваченного электрона, представлен критический обзор концепций, объясняющих причины появления долгоживущих ионов при надтепловых энергиях, сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе описана экспериментальная техника, использованная в работе – масс-спектрометр, предназначенный для регистрации отрицательных ионов в резонансном режиме, и спектрофотометр Shimadzu UV-3600; рассмотрена методика регистрации синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний нейтральных молекул в спектрах оптического поглощения, приведены данные о технологии выполнения необходимых квантово-химических расчетов.

Третья глава посвящена исследованию электронного строения нейтральных молекул, материнских по отношению к ионам M^- . Это исследование представляет собой промежуточный этап работы, необходимый для установления в конечном счете механизмов образования резонансных состояний отрицательных ионов, регистрируемых в спектрах РЗЭ, включая ДОМИ при надтепловых энергиях. В качестве первоочередной задачи этого исследования была получена информация об орбиталях материнской молекулы, поскольку именно они составляют базу формирования резонансных состояний. Далее, учитывая тот факт, что среди механизмов резонансного захвата имеются такие, которые связаны с электронно-возбужденными состояниями материнских молекул, с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения

и DFT расчетов электронных спектров были получены экспериментальные и расчетные данные о синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояниях указанных молекул. Рассматривались соединения, образующие ДОМИ в нескольких резонансных состояниях: TCNQ и представители ПАУ – перилен, тетрацен и пентацен. Для сравнения было изучено также электронное строение пирена, который не продуцирует аномальных ДОМИ при надтепловых энергиях и для которого в итоге были определены причины отличия этого соединения от других представителей ПАУ.

§ 3.1. Электронное строение молекулы TCNQ. Первый триплет.

Среди соединений, изученных в настоящей работе, одним из наиболее известных, с точки зрения образования ДОМИ в нескольких резонансных состояниях, является тетрацианохинодиметан (TCNQ), который в течение многих лет привлекает к себе большое внимание также в связи с тем, что это соединение широко используется в электронике в качестве органического полупроводника. Орбитальная картина молекулы TCNQ была получена на основе ФЭ спектра, записанного ранее другими авторами [11], и расчетов B3LYP/6-31G, выполненных в настоящей работе. Расчеты показали хорошее воспроизведение ФЭ спектра, что позволило провести достоверную интерпретацию полос фотоионизации этого спектра. Электронно-возбужденные состояния TCNQ были изучены с помощью УФ спектроскопии и DFT расчетов, в результате чего была получена картина синглетного возбуждения молекулы TCNQ и был зарегистрирован T_1 . Триплету TCNQ было уделено особое внимание в связи с поставленной задачей по разделению ДОМИ на стабильные и нестабильные относительно T_1 . Энергия T_1 TCNQ ранее не была известна по той причине, что это соединение не фосфоресцирует. Значение $E(T_1)$ TCNQ получено впервые и определено как 1,96 эВ (Рисунок 1). Регистрация триплетной полосы в УФ спектре оптического поглощения – необычное событие. T_1 TCNQ был зарегистрирован в настоящей работе благодаря применению специальной методики, которая состояла в использовании высокой концентрации исследуемого вещества в растворе, кюветы в 100 мм (с большой длиной оптического пути) и двух Br-содержащих растворителей (Br-пропана и 1,2-ди-Br-этана (Рисунки 1а и 1г), которые были использованы наряду с другими растворителями (Рисунки 1б, 1в, 1д и 1е).

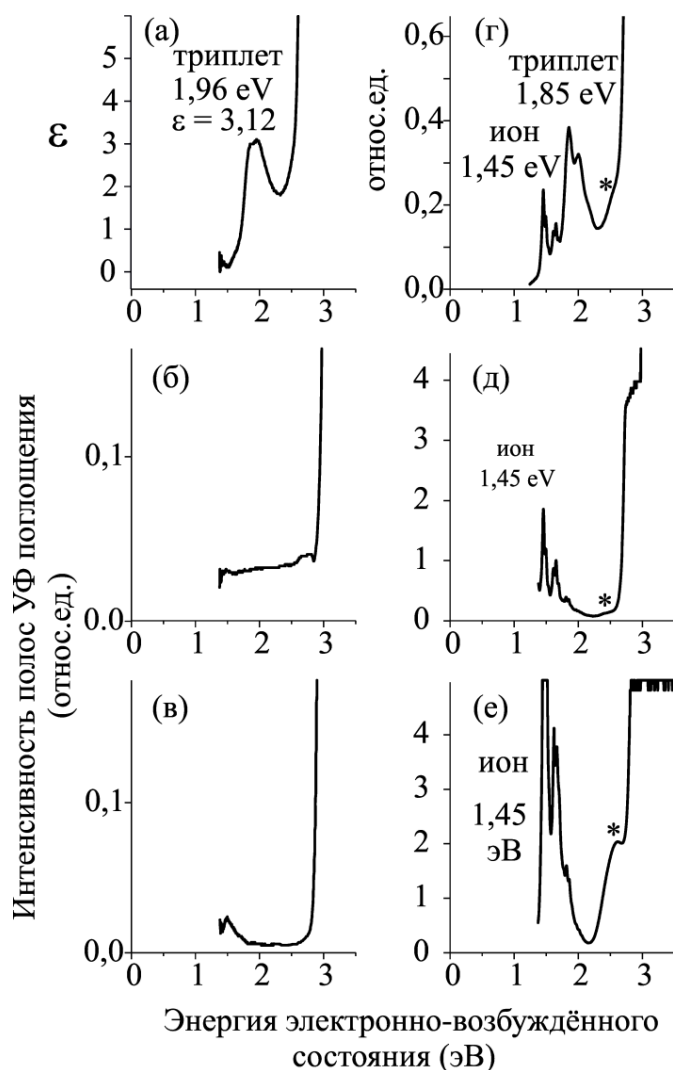


Рисунок 1 – УФ спектры оптического поглощения TCNQ, записанные в кювете 100 мм в 1,2 дибромэтано (а), гексане (б), CCl_4 (в), бромпропане (г), тетрагидрофуране (д) и в изо-пропанолe (е). Звездочка в спектрах г, д, е – электронно-возбужденный переход отрицательных ионов циклического димера при 2,5 эВ. е – молярный коэффициент поглощения (литр/моль·см).

Хорошо известно, что тяжелый атом, такой, как Br, входящий в структуру растворителя, увеличивает в исследуемой молекуле спин-орбитальное взаимодействие, что, в свою очередь, увеличивает вероятность интеркомбинационной конверсии и, соответственно, вероятность триплетного перехода. Из Рисунков 1а и 1г видно, что в спектрах, записанных в Br-пропане и 1,2-ди-Br-этано, регистрируется полоса при 1,85 и 1,96 эВ, соответственно. Она была отнесена к T_1 ввиду ее отсутствия в УФ спектрах, записанных в растворителях, не содержащих атом Br, а из двух значений 1,85 и 1,96 эВ было выбрано второе, соответствующее 1,2-ди-Br-этано, поскольку предполагалось, что неполярный растворитель, каковым является 1,2-ди-Br-этан, смещает полосу триплета относительно газовой фазы в меньшей степени, чем полярный Br-пропан.

§ 3.2. Отрицательный молекулярный ион в УФ спектре TCNQ. Сродство к электрону триплетно-возбужденной молекулы.

Определение величины $E(T_1) = 1,96$ эВ TCNQ позволило сделать ряд выводов. Один из них важен для понимания закономерностей процесса РЗЭ, связанных с образованием ЭВФР. ЭВФР формируется, когда налетающий на молекулу электрон затрачивает свою кинетическую энергию на возбуждение «собственного» электрона молекулы с одной из ЗМО на одну из ВМО и сам захватывается на ту же самую ВМО.

Таким образом, ион в этом резонансе имеет один неспаренный электрон на ЗМО и два спаренных электрона на всех остальных орбиталях, включая ВМО, задействованную в процессе. Материнским состоянием ЭВФР является триплет молекулы, соответствующий переходу между теми же самыми ЗМО и ВМО. Если возбуждение «собственного» электрона в ЭВФР произошло с высшей ЗМО (ВЗМО) на НВМО, с захватом добавочного электрона также на НВМО, то материнским состоянием для такого ЭВФР является T_1 , а сам ЭВФР в этом случае обозначается как ЭВФР₁. ЭВФР по энергии лежит ниже своего материнского триплета, и энергетическую разницу между ними можно назвать сродством к электрону электронно-возбужденной молекулы (EA^*).

Всегда считалось, что ЭВФР по энергии расположен довольно близко к своему материнскому триплету, ниже него всего на несколько десятых эВ, т.е. что $EA^*(T_1) \approx 0,1 - 0,5$ эВ. В то же время из значения $E(T_1) = 1,96$ эВ, полученного для TCNQ, следует, что для TCNQ $EA^*(T_1) = 3,31$ эВ. Это вытекает из того, что, помимо T_1 , в УФ спектрах TCNQ, записанных в полярных растворителях как в настоящей работе (Рисунки 1г, 1д и 1е), так и в ряде работ других авторов, было обнаружено образование в растворе отрицательно-го иона TCNQ основного состояния $^{OC}M^-$, который обнаруживается благодаря УФ полосе, регистрируемой при 855 нм (1,45 эВ). Полоса соответствует переходу $^{OC}M^- \rightarrow TCNQ^-$. Во всех работах, включая настоящую, электронная конфигурация иона $TCNQ^-$, была определена такой, какую имеет ион в вышеописанном ЭВФР₁. Поэтому переход при 1,45 эВ можно записать как $^{OC}M^- \rightarrow ЭВФР_1$. Величина 1,45 эВ указывает насколько ЭВФР₁ лежит по полной энергии выше иона $^{OC}M^-$. Она же позволяет определить, насколько ЭВФР₁ расположен по энергии ниже самой молекулы. Последнее можно определить, записав уравнение: $2,8 - 1,45 = 1,35$ эВ, где 2,8 представляет собой EA молекулы основного состояния [12]. Отсюда, в свою очередь, следует величина, указывающая, насколько ЭВФР₁ лежит ниже T_1 , которая есть ни что иное, как сродство триплетно-возбужденной молекулы: $EA^*(T_1) = 1,96 + 1,35 = 3,31$ эВ. Таким образом, $EA^*(T_1)$ больше, чем $EA = 2,8$ эВ основного состояния. Отсюда следует, что ЭВФР могут образовываться при низких энергиях захваченного электрона, иногда приближающихся к нулевым значениям. Такие результаты были получены в представленной диссертации при отнесении резонансных состояний из спектров РЗЭ также и для полиароматических углеводородов.

В четвертой главе решалась задача по установлению природы надтепловых ДОМИ, регистрируемых в спектрах РЗЭ TCNQ, перилена, тет-

рацена и пентацена. Использованные для этой цели спектры резонансного захвата TCNQ и перилена, были получены в настоящей работе, спектры тетрацена и пентацена были взяты из литературы. Для решения поставленной задачи выполнялась предварительная интерпретация полного спектра РЗЭ, регистрируемого в этих соединениях в области $E_{эл} = 0 - 15$ эВ, с отнесением резонансных состояний к тому или иному известному механизму захвата электрона, с установлением электронных конфигураций соответствующих ионов M^- . Затем полученная интерпретация спектра РЗЭ послужила основой для установления природы надтепловых ДОМИ. Ниже описана эта работа, проведенная для TCNQ и ПАУ.

§ 4.1. Отнесение резонансных состояний TCNQ. Два метода: использование данных ФЭС; расчет электронного спектра иона основного состояния.

По данным настоящей работы–ДОМИ TCNQ образуются в РС₁ при $E_{эл}=0$ эВ, $t_a=33000$ мкс; в РС₂ при $E_{эл}=0,5$ эВ, $t_a=26000$ мкс; в РС₃ при $E_{эл}=1,4$ эВ, $t_a=49600$ мкс; в РС₄ при $E_{эл}=2,0$ эВ, $t_a=8,300$ мкс; в РС₅ при $E_{эл}=3,6$ эВ, $t_a=480$ мкс. Учитывая, что $E(T_1) = 1,96$ эВ, резонансное состояние РС₅ при 3,6 эВ нестабильно относительно T_1 и, следовательно, требует установления причины образования в нем ДОМИ. Для решения этой задачи была проведена интерпретация всего спектра РЗЭ TCNQ области $E_{эл} = 0 - 15$ эВ, что осуществлялось на основе двух подходов. Первый состоит в применении данных ФЭС, которые показывают, что между резонансными состояниями из спектра РЗЭ и энергиями ионизации (ЭИ) из ФЭС существует корреляция (Рисунки 2а, 2б и 2в). Сравнивая Рисунки 2б и 2с можно видеть, что энергетические расстояния между соседними РС ($DE_{РС}$) и расстояния между ЭИ из ФЭ спектра ($DE_{ЭИ}$), соответствующие расстояниям между ЗМО, повторяют друг друга по принципу $DE_{РС} \approx DE_{ЭИ}$. Из этого следует, что в спектре доминируют электронно-возбужденные резонансы, причем такие, где соседние РС образуются за счет возбуждения «собственного» электрона молекулы с соседних ЗМО на одну и ту же ВМО, с захватом добавочного электрона также на одну и ту же ВМО, на ту же самую или на другую. Другими словами, все РС данного спектра имеют одинаковую электронную конфигурацию на ВМО и электронную вакансию на соседних ЗМО. Как отмечалось выше, если оба электрона, «собственный» (возбужденный) и захваченный оказались на одной и той же ВМО, резонансное состояние является ЭВФР. Именно это реализуется в TCNQ. Здесь оба электрона, возбужденный и захваченный находятся в каждом РС на НВМО (орбиталь № 53 на Рисунке 2в), что означает принадлежность всех указанных РС к типу ЭВФР. Вывод вытекает из конфигурации иона TCNQ⁻, зарегистрированного в УФ спектрах и отнесенного во всех работах (других авторов и в настоящей) к ЭВФР₁. Этот ион из УФ спектра, с одной стороны, относится к категории ЭВФР, обладая двумя спаренными электронами на НВМО, а с другой, является членом серии РС, коррелирующих с ФЭС по принципу $DE_{РС} \approx DE_{ЭИ}$. Отсюда следует, что и осталь-

ные члены серии имеют оба электрона на НВМО, и относятся, таким образом, к типу ЭВФР.

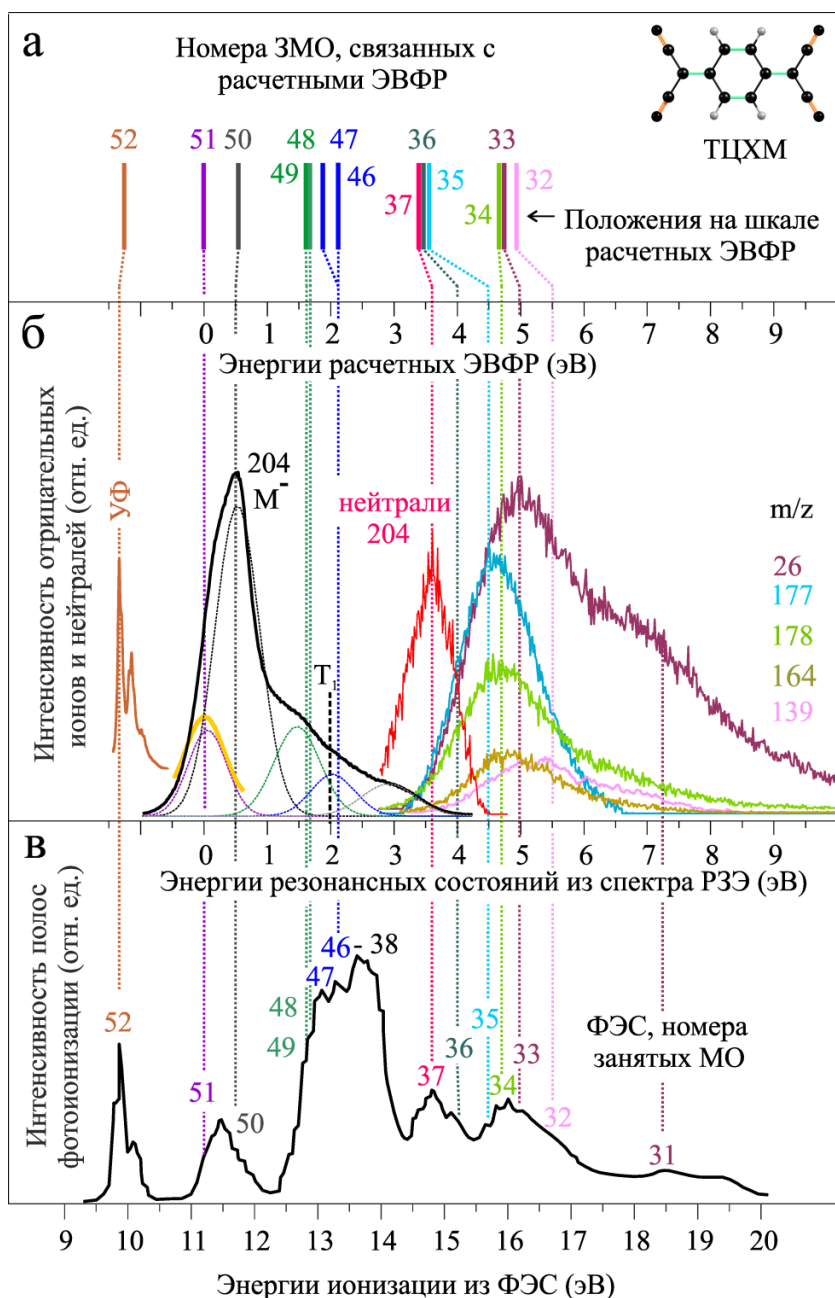


Рисунок 2 – (а) Расчет TD B3LYP/6-31G электронного спектра иона $TCNQ^-$ основного состояния: номера ЗМО с которых в ЭВФР возбуждается электрон (везде на НВМО № 53), положения на шкале энергии расчетных ЭВФР; (б) КЭВ отрицательных ионов из масс-спектра РЗЭ, m/z – массовые числа ионов; (в) ФЭС – фотоэлектронный спектр, номера занятых МО, соответствующих энергиям ионизации.

Таким образом, отправной точкой интерпретации спектра РЗЭ $TCNQ$ послужила корреляция РС и ФЭС, на основе чего резонансные состояния $TCNQ$ были отнесены к серии ЭВФР. Тот же результат был получен на основе второго подхода – из расчета электронного спектра иона $TCNQ$ основного состояния $^{OC}M^-$, где расчетные ЭВФР с теми же электронными конфигурациями были получены при тех же энергиях с точностью до сотых эВ, что и экспериментальные, отнесенные к ЭВФР на основе корреляции с ФЭС (Рисунок

2а). Совпадение результатов двух методик отнесения РС показало надежность обеих и дало возможность применять для интерпретации спектра РЗЭ других соединений, в частности, расчетный электронный спектр иона основного состояния, что было сделано в случае ПАУ.

Следует отметить, что расположение возбужденного и захваченного электронов на разных ВМО в электронно-возбужденном РС в принципе также возможно и, более того, широко распространено, соответствуя межоболочечному резонансу (МОР). Что касается самой корреляции РС и ФЭС по принципу $DE_{PC} \approx DE_{ЭИ}$, то она не является чем-то уникальным. Впервые она была обнаружена еще в работе [13] в диазобициклогексанах, а затем неоднократно наблюдалась в разных соединениях, как уфимскими, так и зарубежными авторами.

§ 4.2. Смещение состояний одной симметрии – причина большого времени жизни ионов TCNQ⁻ в резонансном состоянии при $E_{эл}=3,6$ эВ.

Отнесение РС в TCNQ к серии ЭВФР дало возможность установить симметрию состояний ионов M^- , регистрируемых в спектре РЗЭ этого соединения, а в итоге – выдвинуть гипотезу о возможных причинах появления ДОМИ в РС₅. Согласно отнесению РС в TCNQ к серии ЭВФР, «проблемное» РС₅ там представляет собой ЭВФР₃₇ (индекс 37 означает номер ЗМО, с которой произошло возбуждение электрона в данном ЭВФР). В то же время, согласно интерпретации ФЭС TCNQ, ЗМО₃₇ имеет симметрию b_{2g} . А поскольку симметрия состояния молекулярной системы определяется прямым произведением неприводимых представлений симметрий тех орбиталей, на которых находятся неспаренные электроны, электронное состояние иона в ЭВФР₃₇, имеющего только один неспаренный электрон, на ЗМО₃₇, обладает той же симметрией, что и ЗМО₃₇, т.е. симметрией B_{2g} . Среди других резонансных состояний спектра имеется еще два с такой же симметрией, одно из которых – долгоживущий ион основного состояния $^{OC}M^-$. Это означает, что по меньшей мере эти два состояния – ЭВФР₃₇ и $^{OC}M^-$ смешиваются между собой, образуя квантовую суперпозицию ($ЭВФР_{37} + ^{OC}M^-$). При этом известно, что смешанное квантово-механическое состояние несет в себе свойства обоих компонентов. А поскольку ион $^{OC}M^-$ обладает большим временем жизни, он привносит это свойство и в РС₅. Обозначим ион основного состояния с смеси как $^{OC}M^*$. Возможность увеличения t_a иона смешанного состояния, обусловленного вкладом долгоживущей компоненты, обсуждалось ранее в ряде теоретических работ. Механизм эффекта в том, что в случае быстрой декогеренции квантовой суперпозиции каждый ее член теряет дополнительный электрон со своей скоростью. Обозначив коэффициенты вклада каждой компоненты в суммарное состояние, например, как $w_1 = 0.9$ для короткоживущего ЭВФР₃₇ ($t_{a1} \sim 10^{-4}$ мкс) и как $w_2 = 0.1$ для иона $^{OC}M^*$ ($t_{a2} \sim 2 \cdot 10^3$ мкс), получим следующее среднее время жизни суммарного состояния:

$$*t_a = w_1 \cdot t_{a1} + w_2 \cdot t_{a2} \quad (1)$$

$$*t_a = 0.9 \cdot 10^{-4} + 0.1 \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ (мкс)} \approx 200 \text{ мкс} \quad (2)$$

где 200 мкс – величина того же порядка, что и реальное экспериментальное время жизни ионов в РС₅, равное 480 мкс.

§ 4.3. Свойства иона основного состояния при больших энергиях.

Описанный механизм порождает вопрос, почему ион $^{OC}M^-*$ обладает большим временем жизни, образуясь при $E_{эл} = 3,6$ эВ в качестве составной части «суммарного» иона ЭВФР₃₇₊ $^{OC}M^-*$ (Рисунок 3), при энергии, совершенно не характерной для иона основного состояния.

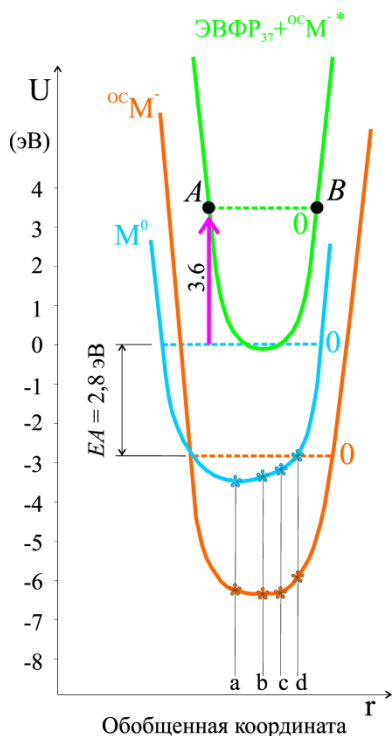


Рисунок 3 – Кривые потенциальной энергии молекулы M^0 TCNQ, ионов основного состояния $^{OC}M^-$ и смешанного состояния ЭВФР₃₇₊ $^{OC}M^-*$. (a) – геометрия молекулы, (b) – иона $^{OC}M^-$, (c) – первого триплета T_1 , (d) низшего иона-«квартета» $^4M^-_1$. Нулевой колебательный уровень везде составляет ~ 3,5 эВ, что было получено при расчетах частот колебаний M^0 , $^4M^-_1$ и $^{GS}M^-$.

По сравнению с «чистым» ионом $^{OC}M^-$, у иона в смеси имеется избышек энергии, составляющий $2,8 + 3,6 = 6,4$ эВ, который не сможет размещаться по колебаниям если, скажем, суммарный ион, образовался на нулевом колебательном уровне (A-B, Рисунок 3) многомерной кривой потенциальной энергии (КПЭ). Очевидно, что избышек в 3,6 эВ в ионе $^{OC}M^-*$ может концентрироваться в этом случае только в его электронной оболочке, распределяясь по его орбиталам, добавив к энергии каждой из них некоторую порцию. Если предположить, что распределение происходит более-менее равномерно, то каждая орбиталь получит в этом случае лишь несколько десятых эВ, в результате чего $E_{ПЗМО}$ в ионе $^{OC}M^-*$ сохранит свое отрицательное значение ($E_{ПЗМО} < 0$) и обеспечит тем самым ему большое время жизни. Можно отметить, что подобное явление имеет место, очевидно, в фуллеренах, где избышек энергии иона C^-_{60} при $E_{эл} = 5,35$ эВ (максимум аномального ионного пика) составляющий $5,35 + 2,65 = 8$ эВ ($2,65$ эВ = EA), фактически размещивается по его электронной оболочке, в данном случае – за счет возбуждения в ионе плазменных колебаний.

§ 4.3. Смещение состояний в перилене.

Вывод о том, что ион, лежащий по энергии выше T_1 , может стать долгоживущим за счет суперпозиции двух состояний с вкладом долгоживущего

иона ${}^{\text{O}}\text{C}\text{M}^-$, подтверждается результатами, полученными для ПАУ. Результат здесь также следует из отнесения РС, позволившего определить симметрии состояний последних, которое для ПАУ было проведено на основе расчета электронного спектра ${}^{\text{O}}\text{C}\text{M}^-$. Примером тому может служить перилен, спектр РЗЭ которого был записан в настоящей работе (Рисунок 4).

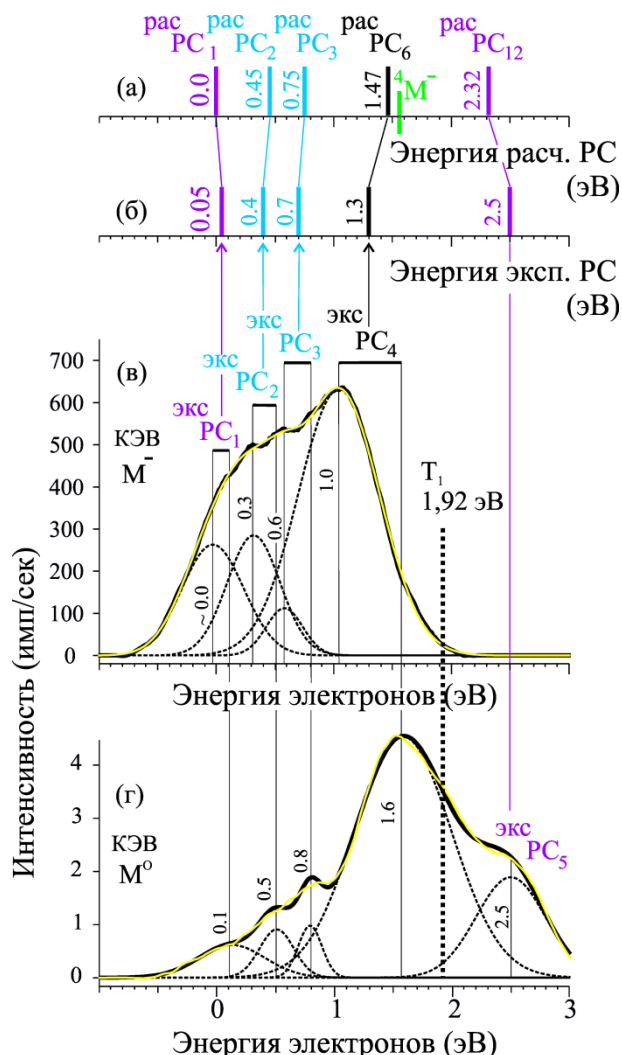


Рисунок 4 – Перилен. (а) энергии ${}^{\text{рас}}\text{PC}$ из расчета TD B3LYP/6-311+G(d,p) электронного спектра иона ${}^{\text{O}}\text{C}\text{M}^-$; (б) энергии ${}^{\text{экс}}\text{PC}_1 - {}^{\text{экс}}\text{PC}_5$ из спектра РЗЭ; (в) разложение на гауссианы сглаженной КЭВ ионов M^- ; (г) то же самое для КЭВ компоненты M^0 ; $E(\text{T}_1) = 1,92$ эВ – настоящая работа. Энергии гауссианов, приведенные в секциях (в) и (г) усреднены, усредненные значения показаны в секции (б); ${}^{\text{экс}}\text{PC}_1$ и ${}^{\text{экс}}\text{PC}_5$ характеризуются симметрией V_{1g} ; ${}^{\text{экс}}\text{PC}_2$ и ${}^{\text{экс}}\text{PC}_3$ характеризуются симметрией V_{3u} .

На Рисунках 4в и 4г приведены сглаженные и разложенные на гауссианы КЭВ молекулярных ионов M^- и нейтральной компоненты M^0 перилена области $E_{\text{эл}} = 0 - 3$ эВ, соответственно; на Рисунке 4б – энергии пяти экспериментальных ${}^{\text{экс}}\text{PC}_1 - {}^{\text{экс}}\text{PC}_5$, полученных в результате разложения, и T_1 перилена (1,92 эВ), откуда видно, что ${}^{\text{экс}}\text{PC}_5$ при 2,5 эВ является проблемным, так как лежит по энергии выше T_1 . На Рисунке 4а показаны энергии пяти ${}^{\text{рас}}\text{PC}_{1_n}$ ($n = 1, 2, 3, 6, 12$) из расчетного электронного спектра иона ${}^{\text{O}}\text{C}\text{M}^-$ (Таблица 1), с которыми соотнесены ${}^{\text{экс}}\text{PC}_1 - {}^{\text{экс}}\text{PC}_5$.

Из Таблицы 1 видно, что число расчетных РС в области 0 – 3 эВ составляет четырнадцать, в то время как в эксперименте в этой же области имеется пять РС. Несоответствие обусловлено тем, что расчет электронного спектра отражает только энергии РС, но не учитывает время жизни соответствующих ионов M^- , в то время как реальный спектр выявляет только те РС, которые обеспечивают достаточно большое время жизни ионов. Поэтому для соотнесения $^{экс}PC_1 - ^{экс}PC_5$ с теми или иными ^{рас}PC , необходимо было из четырнадцати расчетных выбрать пять. Выбор был сделан по принципу максимальной близости по энергии выбираемых расчетных РС к экспериментальным. В результате были выделены $^{рас}PC_n$ ($n= 1, 2, 3, 6, 12$), которые и были соотнесены с $^{экс}PC_1 - ^{экс}PC_5$.

Таблица 1 - Отнесение $^{экс}PC_1 - ^{экс}PC_5$ перилена (0 – 3 эВ) к ^{рас}PC из электронного спектра $^{OC}M^-$; МО – орбитали, вовлеченные в электронный переход (расчет TD B3LYP/6-311G); МО для $^4M^-$ – орбитали с неспаренными электронами; Сим – симметрия состояния иона, полученного в результате данного электронного перехода; $^{рас}E_1$ и $^{рас}E_2$ – энергии ^{рас}PC (TDB3LYP/6-311+G и TDB3LYP/6-311+G(d,p), соответственно); ^{экс}E – энергия ^{экс}PC ; t – время жизни ионов M^- ; Тип – механизм формирования ^{экс}PC . Жирный шрифт – резонансные состояния, регистрируемые в эксперименте.

^{рас}PC	МО	Сим	$^{рас}E_1$ эВ	$^{рас}E_2$ эВ	^{экс}PC	^{экс}E эВ	t мкс	Тип
$^{рас}PC_1=^{OC}M^-$	67(↑)	B_{1g}	0,00	0,00	$^{экс}PC_1$	0,05	1085	КВФР
$^{рас}PC_2$	67a→68a	B_{3u}	0,77	0,45	$^{экс}PC_2$	0,4	917	РФ₁
$^{рас}PC_3$	67a→69a	B_{3u}	1,11	0,75	$^{экс}PC_3$	0,7	404	РФ₂
$^{рас}PC_4$	67a→70a	A_u	1,16	0,87	-	-	-	РФ ₃
$^{рас}PC_5$	67a→71a	B_{2g}	1,28	1,02	-	-	-	РФ ₄
$^{рас}PC_6$	66b→67b	A_u	1,84	1,47	$^{экс}PC_4$	1,3	320	ЭВФР₁
$^{рас}PC_7$	67a→72a	A_g	2,14	1,24	-	-	-	РФ ₅
$^{рас}PC_8$	67a→73a	B_{1u}	2,40	1,68	-	-	-	РФ ₆
$^{рас}PC_9$	67a→74a	B_{2u}	2,46	1,77	-	-	-	РФ ₇
$^{рас}PC_{10}$	66b→68b	B_{2g}	2,58	2,52	-	-	-	МОР ₁
$^{рас}PC_{11}$	66b→69b	B_{2g}	2,68	2,92	-	-	-	МОР ₂
$^{рас}PC_{12}$	66a →70a	B_{1g}	2,73	2,32	$^{экс}PC_5$	2,5	42	МОР₃
$^{рас}PC_{13}$	67a→75a	B_{3g}	2,78	1,16	-	-	-	РФ ₈
$^{рас}PC_{14}$	67a→76a	A_g	2.98	1.24	-	-	-	РФ ₉
$^4M^-$	66(↑) 67(↑) 68(↑)	B_{2g}	1,94	1,57	$^{экс}PC_4$	1,3	320	ИИК
EA^{vert}	-	-	0.72	0.93	-	-	-	-

Из Таблицы 1 видно также и то, что «проблемный» РС₅ при 2,5 эВ, лежащий по энергии выше T₁ (E(T₁) = 1,92 эВ), относится к категории электронно-возбужденного межоболочечного резонанса (МОР) и имеет одну и ту же симметрию (B_{1g}) с ионом основного состояния $^{OC}M^-$. Это представляет полную аналогию вышерассмотренному случаю в TCNQ и указывает на смешение двух состояний, объясняя тем самым относительно большое время

жизни ионов в РС₅ перилена (42 мкс). Разница с TCNQ состоит лишь в том, что в TCNQ с ионом основного состояния смешивается ЭВФР, а в перилене – межоболочечный резонанс (МОР₃).

Аналогичное отнесение спектра РЗЭ на основе расчета электронного спектра $^{OC}M^-$ было выполнено для тетрацена и пентацена, где были получены такие же результаты по смещению состояний одной симметрии, объясняющие большое время жизни ионов M^- нестабильных относительно T₁, регистрируемых в этих соединениях.

§ 4.4. Долгоживущие молекулярные ионы резонансов формы в перилене, тетрацене и пентацене.

Отнесение РС, регистрируемых в изученных в настоящей работе ПАУ, приводит к выводу, что в этих соединениях среди РС, содержащие ДОМИ, имеются РФ. В перилене, например, это $^{экс}PC_2$ и $^{экс}PC_3$, отнесенные к РФ₁ и РФ₂ с захватом электрона на ВМО₂ и ВМО₃, соответственно (Таблица 1). В тетрацене это РС₂ по разным данным при 0,4-0,6 эВ, и в пентацене это РС₃ при 0,4 эВ, оба из которых отнесены к РФ₁ с захватом электрона на ВМО₂. Для объяснения этого эффекта, представляющего собой большое время жизни резонансов формы, которые обычно считаются наиболее короткоживущими среди всех механизмов, можно предположить две возможных версии.

Одна из них – хорошо известная, широко применяемая в ряде таких работ, как [14, 15], которая, как это было описано выше, указывает на безызлучательный переход иона из РФ на кривую потенциальной энергии иона $^{OC}M^-$ (РФ → $^{OC}M^-$), после чего избышек энергии $E_A + E_{эл}$, имеющийся в ионе, размешивается по колебательным степеням свободы ядерной подсистемы. Необходимо отметить, что в данном случае этот механизм очень вероятен, поскольку рассматриваемые РФ характеризуются малыми энергиями, всего на 0,4 – 0,6 эВ большими, чем КВФР, что означает близкое расположение друг к другу кривых потенциальной энергии РФ и $^{OC}M^-$, обеспечивающее большую вероятность перехода РФ → $^{OC}M^-$. Кроме того, такое небольшое превышение энергии РФ над КВФР означает, что и колебательное возбуждение иона $^{OC}M^-$, образовавшегося после перехода РФ → $^{OC}M^-$, больше, чем колебательное возбуждение иона $^{OC}M^-$, образовавшегося напрямую по механизму КВФР, всего на 0,4 эВ, что облегчает процесс размешивания излишка энергии $E_A + E_{эл}$ по колебаниям с сохранением условия $E_{ПЗМО} < 0$, когда добавочный электрон находится в связанном состоянии и не может быть в этот момент выброшен из иона.

Тем не менее, не смотря на большую вероятность в данном случае процесса РФ → $^{OC}M^-$, способного обеспечить задержку электрона в ионе, следует обозначить еще одну возможную причину такой задержки. Можно предположить, что ион становится долгоживущим уже в самом РФ, если при захвате молекулой добавочного электрона нарушается так называемое приближение замороженного остова (электронного), причем так, что ВМО, получившая добавочный электрон и ставшая в ионе ПЗМО, стабилизируется до отрицательных значений своей энергии. Когда приближение выполняется,

$E_{эл} = E_{ПЗМО}$. Тогда при $E_{эл} = 0,4$ эВ, например, мы имели бы $E_{ПЗМО} = +0,4$ эВ, что не позволило бы добавочному электрону надолго задерживаться в ионе. При нарушении же этого приближения $E_{эл} \neq E_{ПЗМО}$. В этом случае кинетическая энергия захватываемого электрона затрачивается на перестройку электронной оболочки иона, так, что это может привести к неравенству $E_{ПЗМО} < E_{эл}$. В результате $E_{ПЗМО}$ может приобрести отрицательное значение, обеспечив тем самым задержку электрона в ионе и образование ДОМИ прямо в самом резонансе формы. Такое взаимодействие захватываемого электрона с молекулой-мишенью, приводящее к «закачке» энергии налетающего электрона в электронную оболочку образующегося отрицательного иона, в чем-то подобно опять-таки тому же самому возбуждению плазменных колебаний в отрицательном ионе фуллерена, а также – эффекту распределения излишка энергии по орбиталям иона $^{OC}M^-$, когда тот представляет собой компонент смешанного состояния при большой $E_{эл}$.

§ 4.5. Ионы-«квартеты».

Интенсивные пики ДОМИ, образующихся по энергии ниже T_1 в TCNQ и изученных ПАУ, были отнесены в настоящей работе к ионам-«квартетам», в соответствии с подобными результатами, полученными ранее для других соединений [8]. В частности, PC_2 , PC_3 и PC_4 TCNQ можно отнести к ионам $^4M^-$ на основании расчета B3LYP/6-31G низшего по энергии иона-квартета ($^4M^-_1$) и TD B3LYP/6-31G расчета его электронного спектра. Расчеты подтверждают это, т.к. $^4M^-_1$ в TCNQ лежит выше по полной энергии, чем молекула на 0,36 эВ, что близко к экспериментальному $E_{эл} = 0,5$ эВ для PC_2 . На этом основании PC_2 TCNQ было отнесено к $^4M^-_1$, а PC_3 и PC_4 , согласно расчетам электронного спектра $^4M^-_1$, к следующим по энергии ионам-«квартетам» $^4M^-_2$ и $^4M^-_3$, которые по энергии выше $^4M^-_1$ на 1,12 и 1,8 эВ соответственно. Поскольку квартетный $^4M^-_1$ при этом выше молекулы на 0,36 эВ, положения $^4M^-_2$ и $^4M^-_3$ относительно молекулы можно оценить как $0,36+1,12=1,48$ эВ и $0,36+1,8=2,16$ эВ для $^4M^-_2$ и $^4M^-_3$, соответственно, что близко к экспериментальным 1,4 и 2,0 эВ для PC_3 и PC_4 . Экспериментальное PC_1 в TCNQ при $E_{эл} = 0$ представляет собой наложение КВФР на ионы основного состояния $^{OC}M^-$ (т.е. на ЭВФР₁). Аналогичные данные по квартетам были получены для перилена, тетрацена и пентацена.

Итоги проведенной работы подведены в Заключение и в Выводах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Большое время жизни отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана и полиароматических углеводородов в резонансных максимумах, лежащих по энергии выше первого триплета материнской молекулы, может быть обусловлено смешением состояний одной симметрии с вкладом долгоживущего иона основного состояния.
2. Большое время жизни и высокая интенсивность надтепловых резонансных максимумов, регистрируемых в изученных соединениях ниже первого триплета, может быть связано с формированием электронно-возбужденных фешбаховских и межоболочечных резонансов, которые после своего образования продуцируют в результате интеркомбинационной конверсии долгоживущие ионы-«квартеты», обладающие спиновым запретом на быстрое автоотщепление добавочного электрона.
3. Отнесение экспериментальных резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов возможно на основе расчёта электронного спектра иона основного состояния. Правомерность этого подхода подтверждается с сопоставлением полученных результатов с данными фотоэлектронной и УФ спектроскопий.
4. Пирен может не формировать долгоживущие ионы при надтепловых энергиях электронов ввиду отсутствия в этом соединении обоих из двух вышечисленных условий – образования низкоэнергетичного (ниже первого триплета) иона-«квартета» и смешения какого-либо состояния с долгоживущим нулевым, что обусловлено несовпадением их симметрий.
5. Одновременное использование растворителей, содержащих в структуре тяжелый атом (Br), высокой концентрации вещества и кюветы с большой длиной оптического пути позволило с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения впервые зарегистрировать при 1,96 эВ первый триплет TCNQ, соединения, широко применяемого в органической электронике.

Благодарности. Автор искренне благодарен своему научному руководителю О.Г. Хвостенко за инициирование данной работы и постоянную помощь в ее выполнении, выражает признательность д.физ.-мат.н. В.Г. Лукину за предоставление экспериментальных данных по МСОИ использованных в работе, благодарность д.физ.-мат.н. В.А. Мазунову, за вовлечение в данную научную область и знания полученные от него в этой области, признательность д.физ.-мат.н. М.В. Муфтахову, к.физ.-мат.н. Р.Р. Кинзябулатову и к.физ.-мат.н. Е.Е. Цеплину за содействие в приобретении навыков работы, С.Л. Хурсану за ценные замечания в области интерпретации экспериментальных данных, глубокую признательность всем соавторам публикаций по теме диссертации.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов

диссертационной работы:

1. Khvostenko, O.G. Correlation between the negative differential conductance of single molecules and gas-phase long-lived negative ions formed during resonant electron capture by the same molecules / O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, M.V. Grishin, S.Yu. Sarvadii, A. K. Gatin, G.M. Tuimedov, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina // *Chem. Phys. Lett.* – 2023. – V. 824.
2. Khvostenko, O.G. Long-lived negative molecular ions of TCNQ formed by the resonant capture of electrons with above zero energies / O.G. Khvostenko, L.Z. Khatymova, V.G. Lukin, R.R. Kinzyabulатов, G.M. Tuimedov, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – V. 711. – P. 81-86.
3. Khvostenko, O.G. The Lowest triplet of tetracyanoquinodimethane via UV-vis absorption spectroscopy with Br-containing solvents / O.G. Khvostenko, R.R. Kinzyabulатов, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121. – P. 7349-7355.
4. Khvostenko, O.G. Electronically excited negative ion resonant states in chloroethylenes / O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, G.M. Tuimedov, L.Z. Khatymova, R.R. Kinzyabulатов, E.E. Tseplin // *J. of Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2015. – V. 199. – P. 1-9.
5. Лукин, В.Г. Индуцированный заряд и диссоциация отрицательных ионов на проводящей поверхности / В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, Г.М. Туймедов, Цеплин Е.Е., С.Н. Цеплина // *Химическая физика.* – 2021. – Т. 40., № 11. – С. 29-39. (Lukin, V.G. Induced charge and dissociation of negative ions on a conducting surface / V.G. Lukin, O.G. Khvostenko, L.Z. Khatymova, G.M. Tuimedov, E.E. Tseplin, S.N. // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* – 2021. V. 15, No. 6. – P. 1008-1018.)
6. Хвостенко, О.Г. Смещение состояний одной симметрии в отрицательных ионах / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2020 – Т. 84, № 5. – С. 667-670. (O.G. Khvostenko, L.Z. Khatymova, V.G. Lukin. Mixing of States with the Same Symmetry in Negative Ions // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2020. – V. 84. – P. 555-558.)
7. Хатымов, Р.В. О резонансном захвате электронов молекулами вблизи порога ионизации / Р.В. Хатымов, Хатымова Л.З., Муфтахов М.В. // *Известия РАН. Серия Физическая.* – 2021. – Т. 85, № 8. – С. 1142–1147. (Khatymov, R.V. Resonance capture of electrons by molecules near the threshold of ionization / R.V. Khatymov, L.Z. Khatymova, and M. V. Muftakhov. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2021. – V. 85, No. 8. – P. 885-888.
8. Хатымова, Л.З. Диссоциация отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) на поверхности камеры ионизации при резонансном захвате медленных электронов / Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, Г.М. Туймедов, О.Г. Хвостенко // *Химия высоких энергий.* – 2019. – Т. 53, №1. – С. 45-53. (Khatymova, L.Z. Dissociation of molecular negative ions of tetracyanoquinodimethane at the ionization-chamber surface upon resonance electron capture / L.Z. Khatymova, V.G. Lukin, R.R. G.M. Tuimedov, O.G. Khvostenko // *High Energy Chemistry* – 2019. – V. 53, № 1 – P. 58-65.)
9. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения пентацена / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, О.Г. Хвостенко // *Химия высоких энергий* – 2018, Т. 52, № 1. – С. 24-30. (Khatymova, L.Z. Singlet and triplet transitions in UV absorption spectra of pentacene / L.Z. Khatymova, R.R. Kinzyabulатов, O.G. Khvostenko // *High Energy Chemistry.* – 2018. – V. 52. – No. 1. – P. 38–44.)
10. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения пирена / Л.З. Хатымова, О.Г. Хвостенко, Р.В. Хатымов // *Бутлеровские сообщения* – 2015. – Т.41, №2. – С. 124-129.
11. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения перилена / Л.З. Хатымова, О.Г. Хвостенко, Р.В. Хатымов, Е.Е. Цеплин // *Бутлеровские сообщения.* – 2014. – Т.39. – №9. – С. 27-34.
12. Хвостенко, О.Г. Квартетные состояния отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, Е.Е. Цеплин, Г.М. Туймедов // *Бутлеровские сообщения.* – 2013 – Т. 35, №8. – С. 9-13.

Список цитируемой литературы:

1. Schultz, G.J. Resonances in electron impact on diatomic molecules / G.J. Schultz // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – V. 45. – P.423-486.
2. Хвостенко, В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии / В.И. Хвостенко – М.: Наука, 1981. – 159 с.
3. Christophorou, L.G. The Lifetimes of Metastable Negative Ions / L.G. Christophorou // *Advances in Electronics and Electron Physics*; NY: Academic Press. – 1978 – V. 46. – P. 55-129.
4. Feshbach, H. Unified Theory of Nuclear Reactions / H. Feshbach // *Ann. of Phys.* – 1958. – V. 5. – P. 357-390.
5. Blau, L.M. Lifetimes and fine structure of the metastable autoionising $(1s2s2p)^4p_j$ states of the negative helium ion / L.M. Blau, R. Novick, D. Weinflash // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 24 – P. 1268-1272.
6. Christophorou, L.G. Long-lived parent negative ions in p-benzoquinone formed by electron capture in the field of the ground and excited states / L.G. Christophorou, J.G. Carter, A.A. Christodoulides // *Chem. Phys. Lett.* – 1969. – V.3, № 4. – P.237-240.
7. Allan, M. Vibrational and electronic excitation in p-benzoquinone by electron impact / M. Allan // *Chem. Phys.* – 1984. – V. 84, P.311-319.
8. Khvostenko, O.G. Doublet – Quartet Conversion in Negative Ions as a Possible Mechanism of the Electron Autodetachment Delay / O.G. Khvostenko, G.M. Tuimedov // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* – 2006. – V. 20. – P. 3699–3708.
9. Хвостенко, В.И. Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами / В.И. Хвостенко, С.Р. Рафиков // *Доклады АН СССР.* – 1975. – Т. 220. – С. 892-894.
10. Хатымова, Л.З. Отечественная история создания и развития физических методов химии в идеях и лицах. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов / Л.З. Хатымова, В.А. Мазунов, Р.В. Хатымов // *История науки и техники.* – 2011. – № 3. – С. 11-25.
11. Herman, F. Electronic structure of the tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecule / F. Herman, I.P. Batra // *Phys. Rev. Lett.* – 1974. – V. 33. – P. 94-97.
12. Compton, R.N. Negative ion properties of tetracyanoquinodimethan: Electron affinity and compound states / R.N. Compton, C.D. Cooper // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V.66, № 10. – P. 4325-4329.
13. Хвостенко, О.Г. Электронные состояния и диссоциация отрицательных молекулярных ионов / О.Г. Хвостенко, Б.Г. Зыков, Н.Л. Асфандиаров, В.И. Хвостенко, С.Н. Денисенко, Г.В. Шустов, Р.Г. Костяновский // *Хим. Физ.* – 1985. – № 10.– С. 1366-1373.
14. Cooper, C.D. Negative ion properties of p-benzoquinone: Electron affinity and compound states / C.D. Cooper, W.T. Naff, R.N. Compton // *The Journal of Chemical Physics* – 1975. – V. 63, № 6. – P. 2752-2757.
15. Pshenichnyuk, S.A. Resonance Electron Attachment to Tetracyanoquinodimethane / S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E.F. Lazneva and A.S. Komolov // *J. Phys. Chem.* – 2014. – V. 118. – P. 6810-6818.