

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ПРОХОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ ПОМОЩИ МОДЕЛИ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЫ

Н. Л. Асфандиаров, Е. П. Нафикова, С. А. Пшеничнюк*

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 20 июля 2006 г.

Экспериментальные данные, полученные методами спектроскопии проходящих электронов и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов молекулами хлор- и бромалканов, интерпретированы в рамках модели прямоугольной сферической потенциальной ямы. Учет рассеяния единственной парциальной p -волны падающего электрона позволяет воспроизвести наблюдаемое в спектрах проходящих электронов соотношение между шириной резонанса и его энергией, а также установить взаимосвязь между полным сечением рассеяния электронов на молекуле и сечением диссоциативного прилипания. Рассматриваемая модель является радикальным упрощением предложенного ранее подхода, основанного на теории Фешбаха – Фано.

PACS: 34.80.Bm, 34.80.Ht

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы спектроскопии проходящих электронов [1, 2] и масс-спектрометрии отрицательных ионов, образующихся при диссоциативном захвате электронов [3, 4], поставляют информацию соответственно о полном сечении σ_{cap}^{exp} захвата электронов молекулами и сечении σ_{DEA} диссоциативного прилипания электронов к молекулам (dissociative electron attachment). Вполне очевидно, что величина σ_{DEA} , являясь частью σ_{cap} , связана с ней соотношением вида [5]

$$\sigma_{DEA} = \sigma_{cap}s, \quad (1)$$

где s — фактор «выживания» иона. Наглядно процесс захвата электрона молекулой по механизму резонанса формы [3] с дальнейшей диссоциацией на фрагменты может быть представлен следующим образом (рис. 1). Пусть молекула с отрицательным сродством к электрону в основном электронном состоянии захватывает налетающий электрон (переход $A \rightarrow B$), образуя отрицательный ион по механиз-

му резонанса формы в его основном электронном состоянии. С наибольшей вероятностью этот процесс будет происходить при энергии вертикального захвата E_{VAE} (vertical attachment energy), энергия в точке B на рис. 1. Вплоть до достижения ионом точки C пересечения термов система остается нестабильной относительно выброса электрона. Поэтому лишь малая часть образовавшихся молекулярных ионов доживает до диссоциации. В масс-спектрометрическом эксперименте из молекул хлор- и бромалканов образуются только стабильные осколочные ионы халькогенидов (Hal^-). Соотношение между полным и диссоциативным сечениями захвата может варьироваться в самых широких пределах в зависимости от величины фактора выживания s , который в достаточно грубом приближении может быть записан в виде [5]

$$s = \exp(-\rho) \approx \exp(-\Gamma_a/\Gamma_d), \quad (2)$$

где Γ_a и Γ_d — автоионизационная и диссоциативная ширины резонанса. Неоднократно отмечалось, что совместное использование методов спектроскопии проходящих электронов и масс-спектрометрии отрицательных ионов в исследованиях рассеяния элек-

*E-mail: nail@anrb.ru

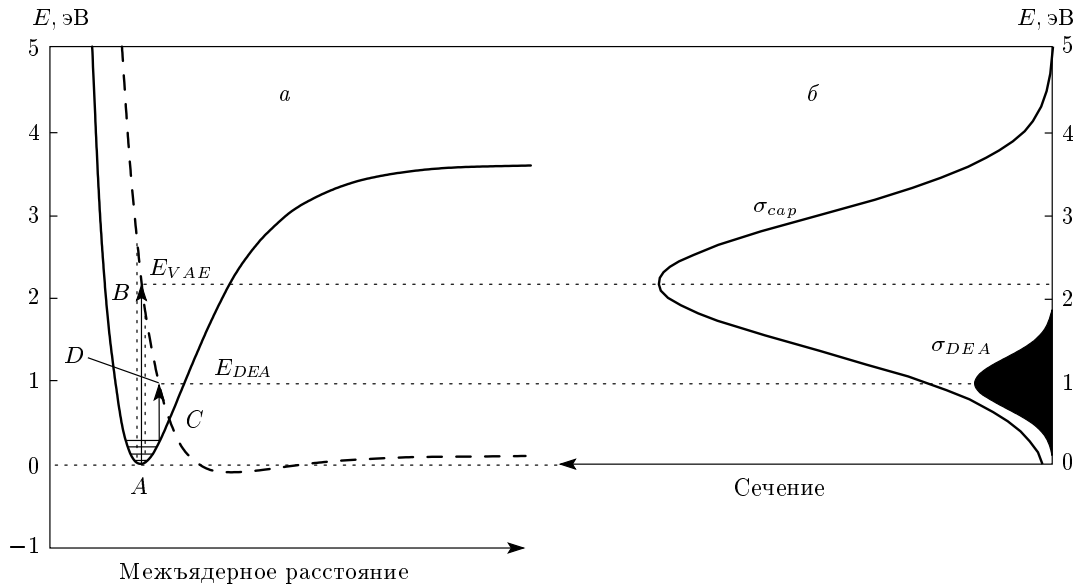


Рис. 1. а) Схематическое представление потенциальных поверхностей молекулы (сплошная линия) и иона (штрихи). б) Зависимости полного σ_{cap} и диссоциативного σ_{DEA} сечений захвата от энергии электрона

тронов на молекулах многократно повышает эффективность каждого из них. Однако до сего времени число таких работ очень мало [6–8]. В работах [6, 7] исследован широкий ряд хлорзамещенных алканов и выявлена следующая закономерность, наблюдаемая в спектрах проходящих электронов. Ширина резонанса ΔE_{dps} (deep-to-peak separation) в спектрах хлорзамещенных алканов является степенной функцией энергии E_{VAE} этого резонанса:

$$\Delta E_{dps} = 0.51 E_{VAE}^{1.44}. \quad (3)$$

В методе спектроскопии проходящих электронов принято оперировать следующими величинами: E_{peak} — положение максимума отрицательной производной сечения по энергии $-d\sigma_{cap}^{exp}/dE$; E_{dip} — положение минимума на кривой $-d\sigma_{cap}^{exp}/dE$. Разность $\Delta E_{dps} = E_{peak} - E_{dip}$ принимают за ширину резонанса. В работе [9] было указано, что закономерность (3) можно рассматривать как проявление порогового закона Вигнера [10]

$$\Gamma_a \propto E^{l+1/2},$$

где E — энергия электрона, l — орбитальный момент парциальной волны падающего электрона. Предполагается, что при не слишком низких энергиях основной вклад в полную ширину резонанса вносит автоионизационная ширина, а шириной франк-кондоновского коридора можно пренебречь [8]. Следовательно, можно допустить, что в

случае хлорпроизводных алканов в процессе рассеяния доминирующую роль играет единственная p -гармоника в разложении плоской волны падающих электронов по парциальным волнам. Кроме того, было найдено следующее эмпирическое выражение для максимума сечения диссоциативного захвата электронов [6]:

$$\sigma_{DEA}^{peak} = 5.41 \cdot 10^{-(16+0.613E_{VAE}^{2.01})}. \quad (4)$$

Подчеркнем, что выражение (4) является функцией, аппроксимирующей набор экспериментальных точек, и не несет строгого физического смысла.

Одной из попыток найти удовлетворительный способ описания процессов диссоциативного прилипания электронов, опираясь на данные спектроскопии проходящих электронов, является работа [11]. В ней потенциал взаимодействия электрона с молекулой-мишенью выбирался в виде комбинации прямоугольных ям, имитирующих атомы углерода, хлора и связи C–Cl в молекуле CCl_4 . Кроме того, была учтена поляризация молекулы-мишени. По своей сути этот подход основан на приближении объединенного атома, использовавшегося для анализа порядка следования молекулярных орбиталей до создания методов квантовой химии [12]. В работе [13] был предложен упрощенный вариант приближения объединенного атома, учитывающий лишь часть из занятых орбиталей моделируемой молекулы. Он позволяет оценить энергию резонанса формы исходя из

величины сродства к электрону молекулы, симметрии ее нижней вакантной орбитали, а также характерного размера центра захвата. Работа [13] была посвящена исследованию молекул, обладающих положительным сродством к электрону. Рассматриваемые в данной статье молекулы имеют отрицательное сродство к электрону.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воспользуемся опубликованными ранее экспериментальными данными о величинах E_{VAE} и энергиях E_{DEA} максимума выхода осколочных ионов Hal^- , образующихся при диссоциативном захвате электронов молекулами галогензамещенных алканов [6, 9, 14–16]. Рисунок 2, опубликованный в работе [14], иллюстрирует полученную методом спектроскопии проходящих электронов зависимость ширины резонанса от энергии его максимума. Отметим, что данные, полученные этим методом для молекулы хлорметана, считаются не вполне достоверными [6] и точку на рис. 2, относящуюся к хлорметану, иногда помещают вблизи аппроксимирующей кривой $\Delta E_{dps} = 0.51 E_{VAE}^{1.44}$. Для анализа поведения полного сечения захвата электронов молекулой как функции энергии падающих электронов, а также поиска взаимосвязи между величинами σ_{cap} и σ_{DEA} воспользуемся результатами работы [11], применив упрощение, предложенное нами ранее [13].

Абстрагируясь от деталей внутреннего строения и пренебрегая поляризуемостью молекулы-мишени, выберем ее рассеивающий потенциал в виде сферической ямы [13], изображенной на рис. 3. Радиус ямы R_0 выберем исходя из размеров атома-заместителя в исследуемом углеводороде, следуя соображениям, использованным в работе [13]. Для атома хлора оптимальная величина $R_0(Cl) = 1.5 \text{ \AA}$, для брома $R_0(Br) = 1.77 \text{ \AA}$. Глубину ямы выберем такой, чтобы резонанс в сечении рассеяния p -волны совпадал с энергией E_{VAE} , измеренной методом спектроскопии проходящих электронов. Однако решение этой задачи неоднозначно. В мелкой яме возникает лишь один связанный $1s$ -уровень, с увеличением глубины ямы при данном радиусе появляется второй уровень $1p$ -состояния. Именно уровень $1p$ можно интерпретировать как вакантную молекулярную орбиталь σ_{C-Hal}^* , на которую происходит захват дополнительного электрона. Таким образом, рассматриваемый подход учитывает лишь низшую вакантную орбиталь молекулы-мишени и является одним из вариантов модели, примененной в рабо-

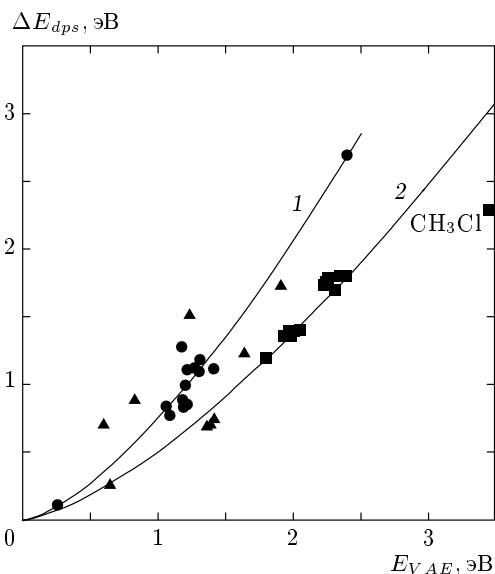


Рис. 2. Ширина резонанса в спектрах проходящих электронов для 36 различных галогеналканов как функция энергии его максимума: 1 — $\Delta E_{dps} = 0.755 E_{VAE}^{1.452}$; 2 — $\Delta E_{dps} = 0.51 E_{VAE}^{1.44}$; точки — экспериментальные данные из работ [6, 9, 14–16] для бромалканов (●) и моно- (■) и полизамещенных (▲) хлоралканов

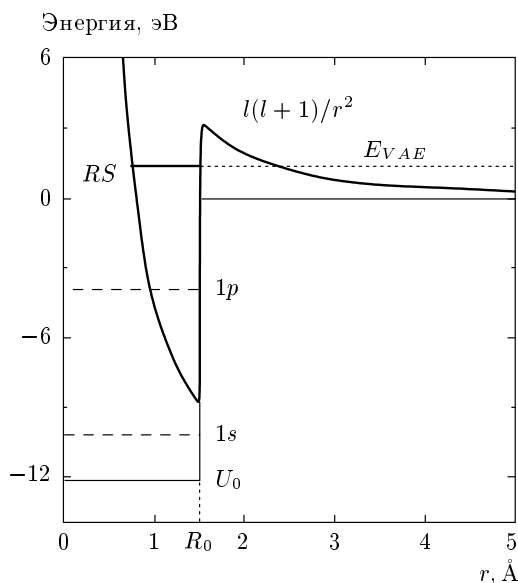


Рис. 3. Вид потенциала притяжения электрона к молекуле для случая хлоралкана. Штриховые линии — $1s$ - и $1p$ -уровни энергии в яме, RS — короткоживущее резонансное состояние при энергии E_{VAE} . Центробежный член $l(l+1)/r^2$ приведен для случая рассеяния p -волны

те [11]. Рисунок 3 иллюстрирует случай расчета сечения захвата p -волны электрона молекулой 2-хлорпропана ($U_0 = 12.2$ эВ, $R_0 = 1.5$ Å, $E_{VAE} = 1.99$ эВ); $1s$ - и $1p$ -уровни в яме расположены при энергиях соответственно -10.02 эВ и -4.08 эВ. Расчет полного сечения упругого рассеяния электрона на выбранном модельном потенциале проводился с помощью метода Факсена–Хольцмарка [18] — аналога классической теории рассеяния Рэля. Разумеется, такой подход позволяет оценить лишь сечение упругого рассеяния электронов на молекуле, поскольку он не учитывает ядерную подсистему, но введение фактора выживания (1), (2) позволяет также оценить сечение диссоциативного захвата электронов.

Основное уравнение для расчета сечений захвата электрона в модели сферической потенциальной ямы имеет вид [17]

$$\tau = 2\hbar \frac{d\delta_l}{dE},$$

где τ — задержка электрона в области рассеивающего потенциала по сравнению со временем t_0 свободного пролета этого участка пространства $t_0 = 2R_0/v$, v — скорость электрона, E — энергия электрона, δ_l — фазовый сдвиг l -й парциальной волны

$$\delta_l = \arctg \left[\frac{k j_l'(kR_0) j_l(KR_0) - K j_l'(KR_0) j_l(kR_0)}{k n_l'(kR_0) j_l(KR_0) - K j_l'(KR_0) n_l(kR_0)} \right],$$

где

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}, \quad K = \frac{\sqrt{2m_e(E+U)}}{\hbar},$$

$j_l(kR_0)$, $j_l(KR_0)$, $n_l(kR_0)$, $n_l(KR_0)$ — функции Бесселя, m_e — масса электрона, «штрих» означает производную. Уравнение Шредингера задачи рассеяния и форма потенциала имеют вид

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - U_0(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l = 0,$$

$$U_0(r) = \frac{2m}{\hbar^2} U(r), \quad U_r = \begin{cases} U, & r < R_0, \\ 0, & r \geq R_0, \end{cases} \quad (5)$$

$$\sigma_{cap}^{theor} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l,$$

$$\tau_l = t_0 + \tau, \quad \Gamma_l = \frac{\hbar}{\tau_l}.$$

Полное сечение σ_{cap}^{theor} захвата, в соответствии с выводами работ [6, 7], принималось равным сечению захвата единственной парциальной p -волны. Результаты типичных расчетов представлены на рис. 4а.

В отличие от достаточно узких резонансов, описываемых формулой Брэйта–Вигнера [17], резонансы на ямах умеренной глубины характеризуются тем, что максимум сечения рассеяния не совпадает с минимумом его автоионизационной ширины Γ_a . Следовательно, поведение фактора выживания (1) будет существенно отличаться от случая, рассмотренного в классической работе О’Мэлли [5]. В работе [6] показано, что измеряемая в спектрах проходящих электронов величина ΔE_{dps} при не слишком близкой к нулю энергии электронов определяется преимущественно автоионизационной шириной резонанса. Для сравнения результатов расчета со спектрами проходящих электронов была построена отрицательная производная сечения захвата по энергии, $-d\sigma_{cap}^{theor}/dE$, показанная на рис. 4а. Расчеты показали, что для хлорпроизводных алканов зависимость ширины резонанса, вычисленная в его максимуме, как функция E_{VAE} подчиняется уравнению

$$\Delta E_{dps}^{theor} = 0.556 E_{VAE}^{1.429}, \quad (6)$$

что весьма близко к зависимости (3), наблюдаемой в эксперименте [6, 7], рис. 5а. Отметим, что ширина резонанса ΔE_{dps}^{theor} вычисляется аналогично экспериментальным величинам ΔE_{dps} по разности энергий в точках максимума E_{peak} и минимума E_{dip} на кривой $-d\sigma_{cap}^{theor}/dE$. Зависимость расчетной автоионизационной ширины Γ_a резонанса, взятой в максимуме сечения захвата, для рассматриваемого ряда соединений также подчиняется степенному закону вида (6), но с несколько иными коэффициентами, сильнее отличающимися от найденных в эксперименте [6, 7]. Для исследованных бромпроизводных экспериментальные и расчетные зависимости также близки: соответственно $\Delta E_{dps} = 0.755 E_{VAE}^{1.452}$ и $\Delta E_{dps}^{theor} = 0.644 E_{VAE}^{1.424}$. Видно, что модель сферической потенциальной ямы дает хорошие результаты при описании характера спектров проходящих электронов. Расчетная энергетическая зависимость ширины резонанса имеет достаточно сложный профиль, однако вблизи максимума резонанса она хорошо аппроксимируется степенной функцией, что согласуется с эмпирически найденной закономерностью.

Перейдем ко второй задаче — поиску взаимосвязи между полным и диссоциативным сечениями захвата электрона. Воспользуемся подходом, рассмотренным в работе [5]. Имея расчетную зависимость σ_{cap} , нам необходимо задаться разумной зависимостью диссоциативной ширины Γ_d резонанса. Возвращаясь к рис. 1, мы можем заключить, что в пренебрежении деталями, можно записать

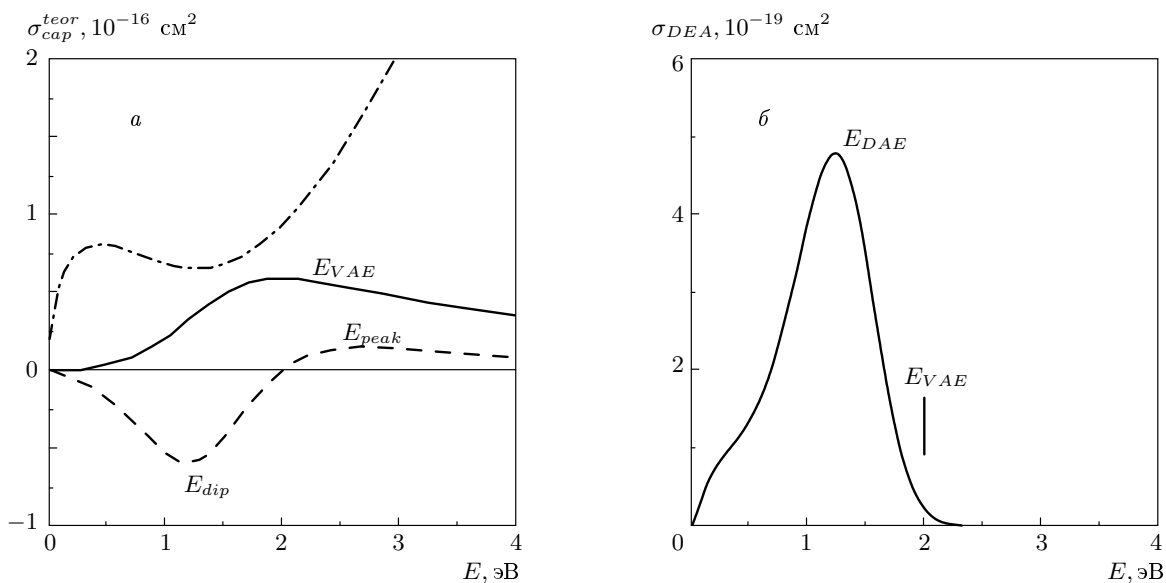


Рис. 4. Результаты расчета в рамках модели сферической потенциальной ямы для случая молекулы 2-хлорпропана: *a* — полное сечение захвата σ_{cap}^{theor} (сплошная кривая), автоионизационная ширина Γ_a резонанса (штриховая) и расчетный спектр проходящих электронов, $-\frac{d\sigma_{cap}^{theor}}{dE}$ (штрихпунктирная); *б* — расчетное сечение диссоциативного захвата

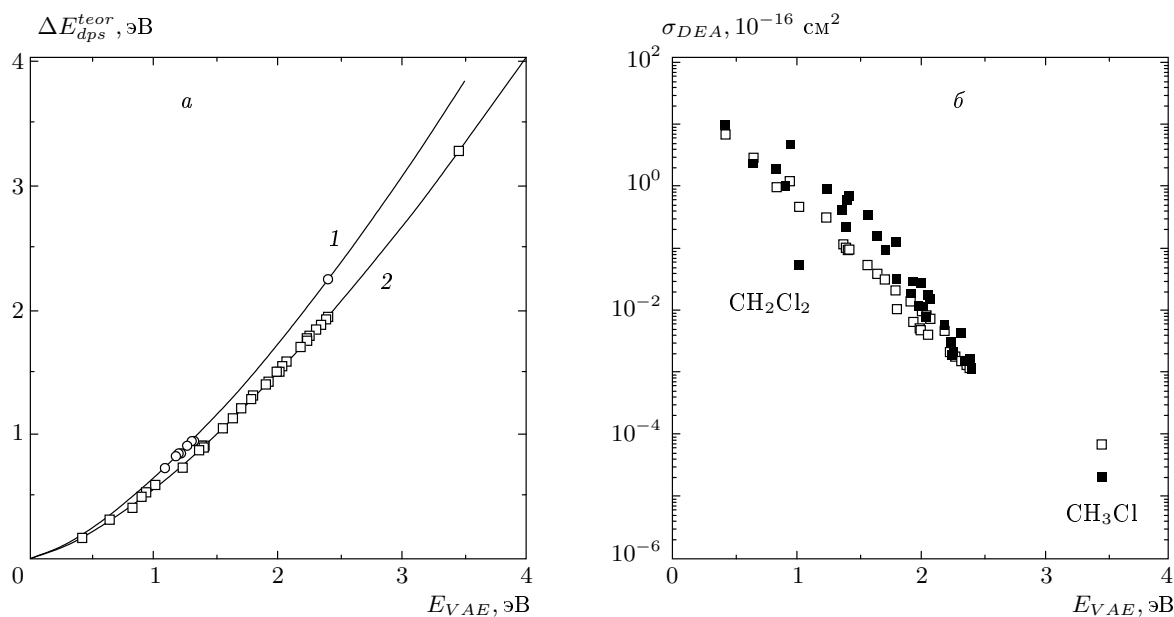


Рис. 5. *a*) Расчетные зависимости ширины резонанса для хлор- (□) и бромпроизводных (○) алканов: 1 — $\Delta E_{dps}^{theor} = 0.644E_{VAE}^{1.424}$; 2 — $\Delta E_{dps}^{theor} = 0.556E_{VAE}^{1.429}$. *б*) Сравнение экспериментально измеренных (■) и расчетных (□) величин сечения диссоциативного захвата электронов для хлорзамещенных алканов в зависимости от энергии вертикального захвата

$$\Gamma_d = \frac{\hbar}{t_d} \propto mE^{-0.5}, \quad (7)$$

где t_d — время, за которое ядра раздвигаются до точки C , в которой автоотщепление становится закрытым каналом распада, m — константа, учитывающая массу отрывающегося атома галогена, равная 0.17 для хлора и 0.11 для брома; E — энергия захваченного электрона. Подставляя в соотношение (1) выражения (6) и (7), получаем связь полного и диссоциативного сечений захвата для хлорпроизводных алканов:

$$\begin{aligned} \sigma_{DEA} &= \sigma_{cap}^{theor} \exp\left(-\frac{\Gamma_a}{\Gamma_d}\right) = \\ &= \sigma_{cap}^{theor} \exp\left(-\frac{0.556E_{VAE}^{1.929}}{m}\right). \end{aligned}$$

Типичный профиль рассчитанного сечения диссоциативного захвата приведен на рис. 4б.

Сравнение известных из литературы экспериментальных и расчетных величин σ_{DEA} как функции энергии вертикального захвата E_{VAE} приведено на рис. 5б. Исключая из рис. 5б две точки, относящиеся к хлорметану и дихлорметану, экспериментальные величины σ_{DEA} которых вызывают сомнение, получаем коэффициент корреляции между расчетом и экспериментом, $R^2 = 0.94$. Следует заметить, что согласие расчета и эксперимента не столь впечатляющее, но, скорее, удивительно то, что при таком количестве упрощений модель дает практически полуколичественное согласие с экспериментом и разумные, по порядку величины, сечения диссоциативного захвата электронов. Это означает, что процесс рассеяния электронов на молекулах галогензамещенных алканов происходит «локально» на связи C–Hal и, в соответствии с выводами работ [6, 7], доминирующий вклад в рассеяние вносит p -гармоника падающей волны электронов. Во избежание неоправданных усложнений модели, было предположено, что в случае полизамещенных производных как полное, так и диссоциативное сечение захвата аддитивно возрастает с количеством атомов хлора в молекуле. Это соответствует приближению независимых и не взаимодействующих центров рассеяния. В отличие от модели, предложенной в работе [11], радиус ямы не варьировался от молекулы к молекуле, что не помешало получить разумное согласие расчета с экспериментом в ряду из двадцати двух хлоралканов.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что модель сферической потенциальной ямы, учитывающая энергию и симметрию нижней вакантной молекулярной орбитали молекулы-мишени, позволяющая интерпретировать экспериментальные данные спектроскопии проходящих электронов и масс-спектрометрии отрицательных ионов. Расчетная зависимость ширины резонанса в ряду исследованных молекул практически совпадает со степенным законом, найденным из экспериментальных данных [6, 7]. Согласие расчетных сечений диссоциативного захвата электронов с литературными данными позволяет заключить, что модель адекватно описывает основные закономерности процесса захвата электрона и диссоциации короткоживущего молекулярного отрицательного иона, образованного по механизму резонанса формы.

Авторы выражают признательность П. Д. Барроу (P. D. Burrow) и Г. А. Гэллапу (G. A. Gallup) (University Nebraska-Lincoln, USA) и Г. С. Ломачину (Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН) за ценные замечания при обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант № RC1-2515-UF-03) и РФФИ (грант № 06-03-32059).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sanche and G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **5**, 1672 (1972).
2. K. D. Jordan and P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* **11**, 341 (1978).
3. В. И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, Наука, Москва (1981).
4. Е. Илленбергер, Б. М. Смирнов, *УФН* **168**, 731 (1998).
5. T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **150**, 14 (1966).
6. K. Aflatooni and P. D. Burrow, *J. Chem. Phys.* **113**, 1455 (2000).
7. G. A. Gallup, K. Aflatooni, and P. D. Burrow, *J. Chem. Phys.* **118**, 2562 (2003).
8. A. Modelli and M. Venuti, *Int. J. Mass Spectrom.* **205**, 7 (2001).

9. K. Aflatooni, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7359 (2000).
10. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
11. G. A. Gallup, *Phys. Rev. A* **71**, 022710 (2005).
12. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, Мир, Москва (1969), с. 277.
13. Е. П. Нафикова, Н. Л. Асфандияров, А. И. Фокин, Г. С. Ломакин, *ЖЭТФ* **122**, 700 (2002).
14. S. A. Pshenichnyuk, I. A. Pshenichnyuk, E. P. Nafikova, and N. L. Asfandiarov, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **20**, 1097 (2006).
15. A. Modelli and D. Jones, *J. Phys. Chem. A* **108**, 417 (2004).
16. С. А. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандияров, И. Вноровска, И. Шамрей-Форысь, М. Форысь, *Масс-спектрометрия* **3**, 55 (2006).
17. Т. Ю Ву, Т. Омуре, *Квантовая теория рассеяния*, Наука, Москва (1969), с. 18.