Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 5, с. 331 – 335 © 2010 г. 10 сентября

О механизме задержки распада двухатомного отрицательного иона Cl_2^- до микросекундных времен

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

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2010 г.

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов исследован процесс диссоциативного захвата медленных электронов молекулами тетрахлорэтилена (C_2Cl_4). Зарегистрированы метастабильные ионы с нецелочисленными значениями массовых чисел 7.5, 17.5 и 19 а.е.м., отвечающие распадам $C_2Cl_4^- \to Cl^- + C_2Cl_3$ и $Cl_2^- \to Cl^- + Cl$, происходящим на микросекундной шкале времен. Обнаружено, что ионы Cl_2^-, являющиеся в рассматриваемом случае осколочными, способны распадаться на микросекундной шкале времен, что весьма неожиданно для системы с одной внутренней степенью свободы. Предположено, что этот процесс обусловлен вращательным возбуждением ионов Cl_2^-. Тем самым получена экспериментальная оценка времени вращательно-колебательной релаксации в ионе Cl_2^-.

Введение. Хлорзамещенные этилены, широко используемые в химической промышленности, являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. Они обнаруживаются в почве и грунтовых водах. Исследования скоростей их распада являются поэтому весьма актуальными и финансируются такими организациями как национальный центр исследований окружающей среды (США) [1]. Первые исследования короткоживущих состояний отрицательных ионов этилена связаны с именами создателей метода спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) Л. Санча и Дж. Шульца. В работе [2] ими был получен спектр проходящих электронов (ПЭ), в котором наблюдался пик при 1.74 эВ, приписанный захвату дополнительного электрона на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) π^*-типа, относящуюся к неприводимому представлению b_{2g} точечной группы симметрии D_{2h}. Историю исследований этилена и его фтор- и хлорпроизводных методами СПЭ и спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) можно проследить по работам [3 – 10]. По мере увеличения числа атомов хлора, энергия вертикального захвата (E_{VA}, vertical attachment energy) электрона на НВМО π^*-типа понижается, а ширина пиков уменьшается. Напротив, последовательное введение атомов фтора повышает величину E_{VA} и приводит к уширению полос спектров ПЭ.

Наименьшего значения величина E_{VA} достигает в случае молекулы тетрахлорэтилена, становясь меньше 0.3 эВ, но оставаясь положительной [4]. Это означает, что в равновесной геометрии молекула C_2Cl_4 обладает отрицательным сродством к электрону. Таким образом, имеющиеся в литературе данные по спектроскопии ПЭ свидетельствуют о том, что для всех хлор- и фторпроизводных этилена величина вертикального сродства к электрону отрицательна.

Отдельные представители рассматриваемого ряда молекул были исследованы различными вариантами СДЗЭ [5 – 9]. Хлорзамещенные производные характеризуются интенсивными каналами распада молекулярных отрицательных ионов (ОИ) с образованием ионов Cl^-, Cl_2^-, $(M\text{-}Cl)^-$, и лишь в случае тетрахлорэтилена наблюдаются долгоживущие молекулярные ОИ со временем жизни относительно автоотщепления 14 ± 3 мкс [6]. Это является прямым свидетельством того, что адиабатическое электронное сродство молекулы тетрахлорэтилена положительно [6]. Ситуация, когда знаки вертикального и адиабатического сродства молекулы к электрону различны, достаточно необычна и требует специального анализа, хотя сам факт наблюдения долгоживущих ионов $C_2Cl_4^-$ и объяснен ранее [8, 10]. Суть этого эффекта иллюстрирует рис.1. При равновесном расстоянии ядер молекулы захват электрона происходит на НВМО π^*- типа симметрии b_{2g} при энергии 0.23 эВ, по данным расчета HF/6-311G(d), скорректированным по формулам (1) и (2), аналогично тому, как это было сделано в работе [11]:

$$E_{VA}^{\text{calc.}}(\pi^*) = -2.36111 + 0.91332 \cdot E_{VO}(\pi^*), \qquad (1)$$

$$E_{VA}^{\text{calc.}}(\sigma^*) = -2.65453 + 1.1065 \cdot E_{VO}(\sigma^*), \qquad (2)$$

где $E_{VA}^{calc.}$ – расчетные величины энергий вертикального захвата, E_{VO} – полученные в расчетах энергии виртуальных МО. Возбуждение внеплоскостных колебаний b_{2g}-типа симметрии приводит к понижению потенциальной энергии иона в π^*-состоянии и динамическому понижению группы симметрии моле-

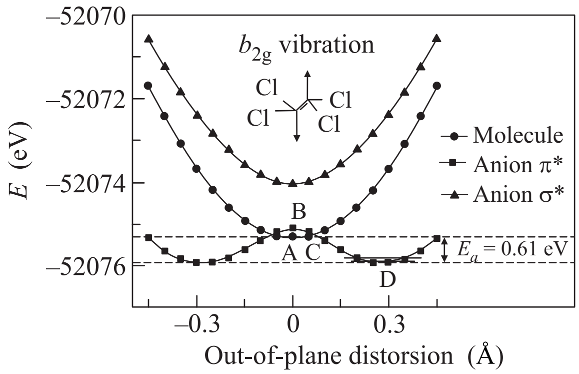

Рис.1. Зависимость потенциальной энергии молекулы и отрицательного иона в π^*- и σ^*-состояниях при внеплоскостных колебаниях b_{2g} типа симметрии

кулярного ОИ от D_{2h} до C_{2h}. Отметим, что расчетная величина адиабатического сродства к электрону $^2B_{2g}$ π-состояния, равная 0.61 эВ, в пределах ошибки измерения воспроизводит экспериментальную величину адиабатического сродства к электрону $E_a = 0.640 \pm 0.030$ [12].

В цитированных работах в надтепловой области энергий электронов наблюдались осколочные ионы Cl_2^-. Наш опыт говорит, что это рядовое явление в масс-спектрах ОИ полигалогензамещенных молекул, см., например, [13, 14]. Однако вполне очевидно, что образование подобных ионов протекает путем перегруппировочных процессов [15], требующих достаточно больших времен по сравнению с типичным периодом колебаний ядер в ионе. Как известно, молекула хлора при захвате электронов в газовой фазе не образует молекулярных ионов [16 – 18]. Образование ионов Cl^-/Cl_2 – процесс экзотермический [18]:

$$e^- + Cl_2(^2\Sigma_g^+) \rightarrow Cl_2^{-*}(^2\Sigma_u^+) \rightarrow Cl^-(^1S) + Cl(^2P)$$

$$\Delta H_0 = -1.10\,\text{эВ}. \tag{3}$$

Сечения ДЗЭ молекулами Cl_2 теоретически подробно исследовано в работах [19, 20]. В частности, проанализировано влияние колебательного [20] и вращательного возбуждений [19] молекул-мишеней на сечение ДЗЭ.

Методика эксперимента. Конструкция масс-спектрометра и методика получения масс-спектров и кривых эффективного выхода ОИ описаны ранее в работах [13, 14]. Кратко: пучок электронов определенной энергии (ширина на полувысоте распределения оценивается величиной 0.4 эВ) пропускается через ячейку столкновений, содержащую газ исследуемого вещества. Регистрируется ток отрицательных ионов, прошедших масс-спектрометр, в зависимости от энергии электронов, меняющейся в диапазоне 0 – 14 эВ. Ток электронного пучка на коллекторе оставляет 1 мкА. Точность определения резонансов ± 0.1 эВ. Ускоряющее напряжение -4 кВ; время вытягивания ионов с $m/e = 146$ а.е.м. из камеры ионизации ~ 10 мкс; время пролета этих ионов от момента образования при захвате электрона до регистрации оценивается величиной 26 мкс; остаточное давление в камере ионизации $\sim 10^{-4}$ Па, что исключает возможность влияния двойных соударений.

Результаты и обсуждение. Кривые эффективного выхода (КЭВ) ионов как функция энергии падающих электронов приведены на рис.2. Наблюдаемые

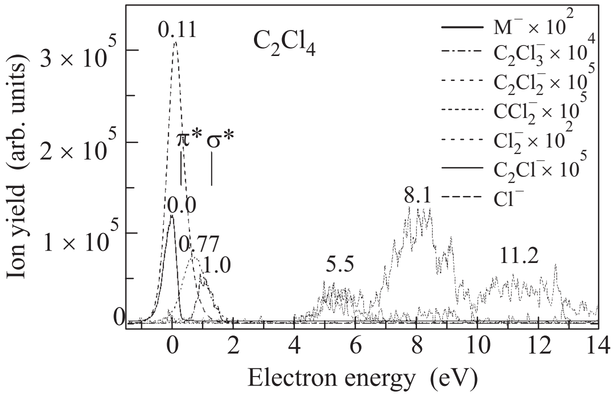

Рис.2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов при ДЗЭ молекулами тетрахлорэтилена. Вертикальные линии обозначают положения пиков в спектре ПЭ

в спектре резонансные состояния ОИ группируются в двух областях энергий: 0 – 1 эВ и выше 4.5 эВ. Это хорошо согласуется с данными предшествующих работ [6 – 10]. Первые два резонансных состояния, представленные ионами $C_2Cl_4^-$, $C_2Cl_2^-$, Cl_2^- и Cl^-, связаны с наблюдаемыми в спектрах ПЭ состояниями ОМИ с захватом электрона на вакантные π^*- и σ^*_{C-Cl}-орбитали. Логично предположить, что пик молекулярных ионов при тепловых энергиях электронов со средним временем жизни относительно автоотщепления ~ 50 мкс (см. рис.2), а также осколочные ионы Cl^- с максимумом эффективного выхода при энергии 0.11 эВ образуются при захвате дополнительного электрона на НВМО. Эксперименты с высоким разрешением по энергии электронов [9, 10] позволяют разрешить два пика в сечении образования ионов Cl^-. Первый при близкой к нулю энергии электронов и второй, проявляющийся как неразрешенное плечо при энергии 0.3 – 0.4 эВ. Вследствие более низкого разрешения в нашем эксперименте, эти пики сливаются в один с максимумом при 0.11 эВ. Мы не будем пытаться интерпретировать спектроскопические состояния ионов в области высоких энергий, поскольку они, по всей видимости, обусловлены захватом дополнительного электрона по механизму электронно-возбужденного резонанса. Ограничимся областью низких энергий электронов, до 2 эВ, где образование ионов происходит по механизму резонанса формы с захватом электрона на две нижние вакантные МО π^*- и σ^*-типа. В этой области энергии наблюдаются ионы $C_2Cl_4^-$, $C_2Cl_3^-$, Cl_2^- и Cl^-, см. рис.2.

Вполне очевидно, что канал образования осколочных ионов Cl^- является наиболее энергетически выгодным, однако не подавляет нацело выход молекулярных ОИ. По оценкам работы [9], подавляющая часть ионов Cl^- образуется на временной шкале $\sim 10^{-9}$ с, что гораздо дольше, нежели характерный период колебаний $C-Cl$ связи. Обусловлено это тем, что ни одно из нормальных колебаний иона $C_2Cl_4^-$ не способно привести к прямой диссоциации с образованием иона хлора и нейтрального фрагмента C_2Cl_3. Аналогией служит классический пример диссоциации молекулы CO_2, рассмотренный в книге Герцберга [21]. Ни симметричное, ни антисимметричное валентные колебания $C-O$ связей в CO_2 не приводит к распаду молекулы на атом O и CO. Лишь смешение этих колебаний, имеющих существенно отличающиеся частоты, способно привести к рассматриваемому каналу диссоциации. В классическом приближении можно анализировать движение фигуративной точки системы в фазовом пространстве рассматриваемых колебаний по фигурам Лиссажу и вычислять вероятность ее попадания в долину, приводящую к изолированным фрагментам O и CO, см. рис.123 в работе [21]. Случай распада $C_2Cl_4^-$ с образованием иона Cl^- более сложен и требует участия как минимум трех нормальных колебаний, см. рис.3, а следовательно, и существенно задержан по времени. Действительно, в эксперименте наблюдаются так называемые метастабильные ионы с нецелочисленными значениями массовых чисел, определяемых выражением [15] $m^* = m^2/M$, где m – масса дочернего иона, M – масса родительского иона, см. рис.4. Метастабильные ионы с $m^* = 7.4$ a.e.m. соответствуют отрыву изотопа $^{35}Cl^-$ от молекулярного иона $m/z = 166$, $m^* = 8.15$ a.e.m. – изотопа $^{37}Cl^-$ от молекулярного иона $m/z = 168$. Отметим, что ширина этих пиков на шкале масс не велика, хотя и достоверно превышает типичную ширину "нормальных" ионов, образованных до выхода ионов из камеры ионизации, см. рис.4. Это свидетельствует о том, что кинетическая энергия разлета осколков в реакции $C_2Cl_4^- \rightarrow C_2Cl_3^\bullet + Cl^-$ достаточно мала.

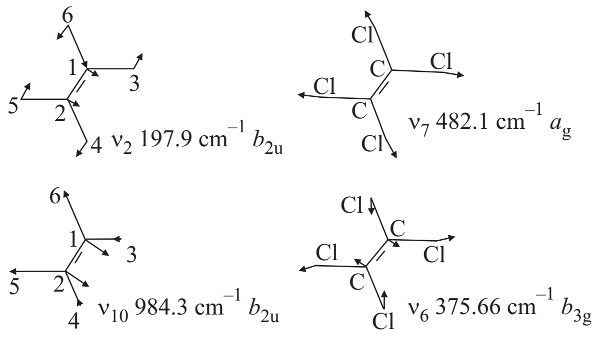

Рис.3. Нормальные колебания иона $Cl_2C{=}CCl_2^-$, необходимые для его диссоциации с образованием иона Cl_2^- и молекулы дихлорацетилена

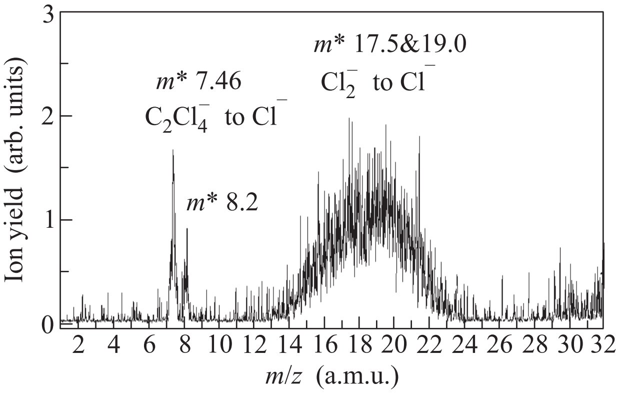

Рис.4. Метастабильные ионы, наблюдаемые в масс-спектре ОИ C_2Cl_4

Самой неожиданной экспериментальной находкой является, по-видимому, обнаружение аномально широкого пика метастабильных ионов, регистрируемая масса которых простирается от 15 до 23 а.е.м. с максимумами в районе $m/z = 17.5$ и 19, см. рис.4. Нет сомнений в том, что это проявление распада ионов Cl_2^- с образованием ионов хлора, обладающих значительной трансляционной энергией. Это необычно уже потому, что ион Cl_2^- обладает всего одной внутренней степенью свободы, а следовательно, либо должен распасться "сразу", если его запас колебательной энергии превышает энергию разрыва связи, либо обречен быть стабильным, поскольку "резервуар" колебательной энергии, типичный для сложных молекул, отсутствует, если нет столкновений с другой частицей. А значит, задержка диссоциации на время порядка нескольких микросекунд связана с особенностями процесса образования самих ионов Cl_2^-. Максимум кривой эффективного выхода ионов Cl_2^- лежит при энергии 0.75 – 0.8 эВ, максимум КЭВ метастабильных ионов $m^* \sim 19$ а.е.м. – при 0.6 эВ. КЭВ дочерних ионов Cl^- простирается от ~ 0 до ~ 1 эВ, накрывая собой КЭВ Cl_2^- и метастабильных ионов. Ранее было установлено, что подавляющая часть ионов Cl^- образуется сравнительно "быстро", на наносекундной шкале времен [9]. Поэтому вычленение доли ионов Cl^-, образованных на микросекундном временном диапазоне, невозможно. Квантово-химические расчеты, выполненные в приближении HF/6-311G(d), предсказывают, что образование ионов Cl_2^- с образованием структуры нейтрального фрагмента Cl – C≡C – Cl (отрыв атомов хлора в позициях замещения 1 и 2) имеет порог появления -0.07 эВ, то есть возможен при нулевых энергиях падающих электронов. Отрыв же молекулярного иона хлора от одного из атомов углерода молекулярного иона $Cl_2C = CCl_2^-$, согласно результатам расчетов, имеет порог реакции 2.18 эВ. Вполне очевидно, что отрыв Cl_2^- от молекулярного иона $C_2Cl_4^-$ требует одновременного участия целого набора нормальных колебаний. Как минимум, для этого необходимо участие колебательных мод ν_5, ν_7, и ν_9, см. рис.3. Рассуждения, приводящие к такому выводу аналогичны тем, которые использованы в книге [21] при анализе диссоциации молекулы CO_2. Колебание ν_2 сближает атомы хлора, а комбинация симметричного и антисимметричного колебаний ν_7 и ν_{10} уводит ион Cl_2^- от нейтральной молекулы дихлорацетилена. Подчеркнем, что лишь одно антисимметричное колебание ν_{10} не может привести к искомому распаду, поскольку при достаточно высоких степенях возбуждения сближение противолежащих (от отрываемых) атомов хлора с атомами углерода препятствует диссоциации. Лишь сложение колебаний ν_{10} и ν_7 способно увести систему в долину, имеющую асимптотику распада ClC≡CCl+Cl_2^- [21].

Однако даже незначительное примешивание антисимметричных колебаний ν_6 должно привести к тому, что отрывающийся ион Cl_2^- будет вращаться как целое[1)]. Отметим также, что ион Cl_2^- обладает одной колебательной модой и двумя вырожденными вращательными степенями свободы, которые и делят между собой избыток его внутренней энергии. Правда, говорить о равнораспределении энергии по степеням свободы в данном случае бессмысленно. Эффект вращения должен смещать кривую Морзе вверх и вправо по мере роста вращательного квантового числа J, см. рис.5, аналогичный рисунку 165 в книге [22]. По данным расчета в базисе HF/6-31G(d) колебательный

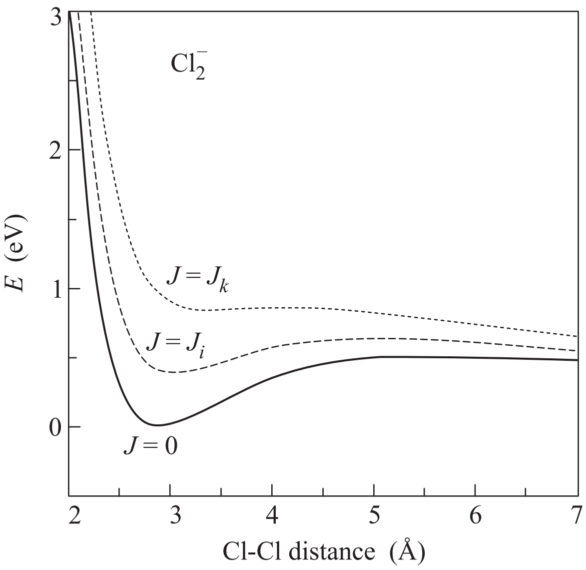

Рис.5. Иллюстрация эффекта влияния вращательного возбуждения на кривые потенциальной энергии иона Cl_2^-

квант в основном состоянии иона Cl_2^- равен 0.03 эВ. Ион, образованный во вращательно возбужденном состоянии J_k, метастабилен и способен перейти в состояние J_i, передав часть вращательной энергии на колебание Cl – Cl-связи. Но состояние J_i уже нестабильно относительно распада. Таким образом, мы видим, что даже двухатомные отрицательные ионы, при определенных условиях их образования, способны проявлять свойства, типичные для многоатомных систем, – распадаться на микросекундной шкале времен, образуя так называемые метастабильные ионы.

Альтернативным объяснением распада ионов Cl_2^- на микросекундной шкале времен является эффект туннелирования атома хлора через центробежный барьер, возникающий при вращении иона. Выбор между двумя вариантами объяснения связан с точными расчетами вероятностей вращательно-колебательных переходов в ионе Cl_2^- и туннелирования атома хлора.

Выводы. Экспериментально показано, что распад, по крайней мере, части ионов Cl_2^-, образованных при диссоциации молекулярных ионов $C_2Cl_4^-$, происходит на микросекундной шкале времен. Предположено, что причиной такой задержки распада является вращательное возбуждение ионов Cl_2^-. Если данная интерпретация верна, то получена экспериментальная оценка времени вращательно-колебательной релаксации в ионе Cl_2^-.

[1)] Это вполне очевидно для того, кто хоть раз пытался щелчком отправить окурок сигареты в урну, как правило, он летит вращаясь.

1. http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseac-

tion/display.abstractDetail/abstract/5813/report/F.
2. L. Sanche and G.J. Schulz, J. Chem. Phys. **58**, 479 (1973).
3. P.D. Burrow and K.D. Jordan, Chem. Phys. Lett. **36**, 594 (1975).
4. P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu, and K.D. Jordan, Chem. Phys. Lett. **82**, 270 (1981).
5. K.A.G. MacNeil and J.C.J. Thynne, Trans. Faraday Soc. **64**, 2112 (1968).
6. J.P. Johnson, L.G. Christophorou, and J.G. Carter, J. Chem. Phys. **67**, 2196 (1977).
7. H. Drexel, W. Sailer, V. Grill et al., J. Chem. Phys. **118**, 7394 (2003).
8. J.K. Olthoff, J.A. Tossel, and J.H. Moore, J. Chem. Phys. **105**, 5627 (1985).
9. Yu.V. Vasil'ev, V.G. Voinov, D.F. Barofsky, and M.L. Deinzer, Int. J. Mass Spectrom. **277**, 142 (2008).
10. E. Illenberger, H. Baumgartel, and S. Suzer, J. Electron Spectr. Rel. Phen. **33**, 123 (1984).
11. S.W. Staley and J.T. Strnad, J. Phys. Chem. **98**, 116 (1994).
12. E.C.M. Chen, J.R. Wiley, C.F. Batten, and W.E. Wentworth, J. Phys. Chem. **98**, 88 (1994).
13. S.A. Pshenichnyuk, I.A. Pshenichnyuk, E.P. Nafikova, and N.L. Asfandiarov, Rapid Commun. Mass Spectrom. **20**, 1097 (2006).
14. S.A. Pshenichnyuk, N.L. Asfandiarov, W. Barszczewska et al., National institute for fusion science, Research report of NIFS-DATA Series, NIFS-DATA, 2005, v. 92, p. 1.
15. J.H. Beynon, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Elsevier. Amsterdam-London-New York-Princeton, 1960.
16. L.G. Christophorou and J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 131 (1999).
17. W.-C. Tam and S.F. Wong, J. Chem. Phys. **68**, 5626 (1978).
18. P. Tegeder and E. Illenberger, J. Physics: Conference Series **86**, 012007.1 (2007).
19. P. Kolorenč and J. Horáček, Phys. Rev. A **74**, 062703 (2006); I. Fabrikant, T. Leininger, and F.X. Gadéa, J. Phys. B **33**, 4575 (2000).
20. M.-W. Ruf, S. Barsotti, M. Braun et al., J. Phys. B **37**, 41 (2004).
21. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, М.: Мир, 1969. (G. Gerzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, Toronto-New York-London, 1966.
22. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение двухатомных молекул*, М.: Мир, 1949 (G. Gerzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I. Diatomic molecules*, New York, 1939).