

РЕЗОНАНСНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ НИЗКИХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭНЕРГИЙ МОЛЕКУЛАМИ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛИДА

*Б.Г.Зыков, Ю.В.Васильев, В.С.Фалько, А.Н.Лачинов,
В.И.Хвостенко, Н.Г.Гилева*

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН
450065 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 29 марта 1996 г.

После переработки 26 июля 1996 г.

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов исследовано взаимодействие электронов (0–15 эВ) с органическими молекулами, моделирующими мономерное звено полиарилефталидов, в которых ранее наблюдалось явление зарядовой неустойчивости. Обнаружена неустойчивость связи С–О относительно взаимодействия молекулы с низкоэнергетичными электронами и, как следствие, высокая вероятность разрыва этой связи, что может явиться объяснением необычных электрофизических свойств этих полимеров.

PACS: 36.20.-г

В тонких недопированных пленках полиарилефталидов (ПАФ) наблюдается явление зарядовой неустойчивости и переход типа диэлектрик – металл, индуцированный различными малыми по величине внешними воздействиями [1–3]. До сих пор природа этого явления не ясна. В работе [4] необычные электрофизические свойства полимеров этого класса впервые были увязаны с особенностями электронной структуры макромолекул. Позднее, в работе [5] исследования равновесной геометрии изолированной цепи одного из представителей ПАФ – поли(3,3'-фталидилиден-4,4'-бифенилилен)а полуэмпирическим методом AM1 (Austin Model I) [6] показали, что такая молекула обладает двумя равновесными состояниями. Первое – нейтральное низкоэнергетическое, второе – заряженное (с раскрытым гетероциклом). Переход между этими состояниями мог бы объяснить необычные электрофизические свойства полимеров. Однако потенциальный барьер между состояниями был достаточно велик – порядка 1.5 эВ, что плохо соответствовало аномально низкой величине внешних полей, вызывающих фазовый переход полимера в металлическое состояние [7]. В то же время, большинство экспериментальных результатов показало, что переход происходит лишь при достижении определенной концентрации объемного заряда в образце, который возникал, например, в результате ионизации ловушек [8], инъекции заряда с электродов и (или) эффекта Френкеля – Пула [9], облучения пучком электронов [10], резкого изменения граничных условий [11] и др. В рамках модели [5] можно было предположить, что именно взаимодействие зарядов из объемного облака с полимерной молекулой вызывает необходимую перестройку электронной структуры.

С целью экспериментальной проверки этой гипотезы в настоящей работе было изучено взаимодействие низкоэнергетичных электронов с молекулами фталида (I) и трех его производных – фенилфталида (II), бифенилфталида (III) и тетрафенилфталида (IV), представляющих собой физические модели

мономерных звеньев полимеров класса ПАФ. Исследования такого рода позволяют моделировать процесс накачки энергии в молекулярную систему при захвате медленных электронов и анализировать последствия такого процесса.

Идея экспериментов заключалась в следующем. Молекулярный пучок в камере столкновений пересекался под прямым углом с управляемым от компьютера, варьируемым по энергии в диапазоне $E_e \approx 0 - 15$ эВ, монокинетизированным пучком электронов, генерируемым трохлоидальным электронным монохроматором. Распределение электронного пучка по энергии на полувысоте было $\Delta\epsilon \approx 90 - 150$ мэВ при токе электронов 50–100 нА. Образованные в результате столкновения отрицательные ионы далее анализировались одноступенчатым секторным масс-спектрометром. Давление, измеряемое вне камеры столкновений, составляло $\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ мбар, что соответствует условиям однократных столкновений.

Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что процессы резонансного захвата электронов имеют место во всем исследуемом диапазоне энергий, но, ограничиваясь рамками поставленной задачи, далее будет обсуждаться только низкоэнергетическая область E_e .

На рис.1 представлены кривые эффективного выхода отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) из I–IV в области $E_e \approx 0 - 2$ эВ. Из рисунка видно, что долгоживущие (то есть наблюдаемые масс-спектрометрически) состояния ОМИ регистрируются как при $E_e \approx 0$ эВ, так и при более высоких энергиях. В частности, для соединения III среднее время жизни ОМИ относительно автоотщепления электрона $\tau_a \approx 1000$ мкс при $E_e \approx 0$ эВ. Образование долгоживущих ОМИ при $E_e > 0$ эВ достаточно редкое явление, впервые обнаруженное в [12], и до сих пор нет единого мнения по поводу того, что является причиной большой величины τ_a [13].

Интересно отметить, что на кривых эффективного выхода ОМИ из I наблюдается колебательная тонкая структура с интервалом ≈ 120 мэВ, что близко к величине валентных колебаний одинарной связи С–О ($\nu(\text{CO}) = 128$ мэВ [14]). Заметим, что в многоатомных молекулах, несмотря на большое количество колебательных степеней свободы, в процессе резонансного захвата электрона возбуждаются отдельные колебания, число которых ограничено правилами отбора по симметрии и связано с изменением геометрии ОМИ [15]. В случае фталида, таким образом, можно заключить, что из всех возможных колебаний только возбуждение $\nu(\text{CO})$ изменяет геометрию ОМИ таким образом, что последние становятся долгоживущими. Разумно предположить, что при возбуждении этой колебательной моды становится возможным переход ОМИ на другую поверхность с удлинённой ("разорванной") связью С–О, хотя сам факт наблюдения колебаний $\nu(\text{CO})$ оказался достаточно неожиданным. Дело в том, что в I, согласно расчёту AM1, нижняя незанятая молекулярная орбиталь (МО) и верхняя занятая МО являются π -типа, в которые цикл С–О–С практически не вносит вклада (мы рассматриваем эти две МО, так как при столь низких энергиях наиболее вероятно образование ОМИ либо по механизму резонанса формы с конфигурацией (1p), либо через фешбаховский резонанс или резонанс формы с конфигурацией (2p–1h)). Тот факт, что колебательная прогрессия начинается с $E_e \approx 0$ эВ и интенсивность выхода ионов постепенно возрастает, достигая своего максимума при $E_e \approx 0.6$ эВ, говорит о том, что мы имеем дело с одним резонансным состоянием, хотя механизмы образования ОМИ при $E_e \approx 0$ эВ и $E_e > 0$ эВ – различные. В первом случае – ядерно-возбуждённый

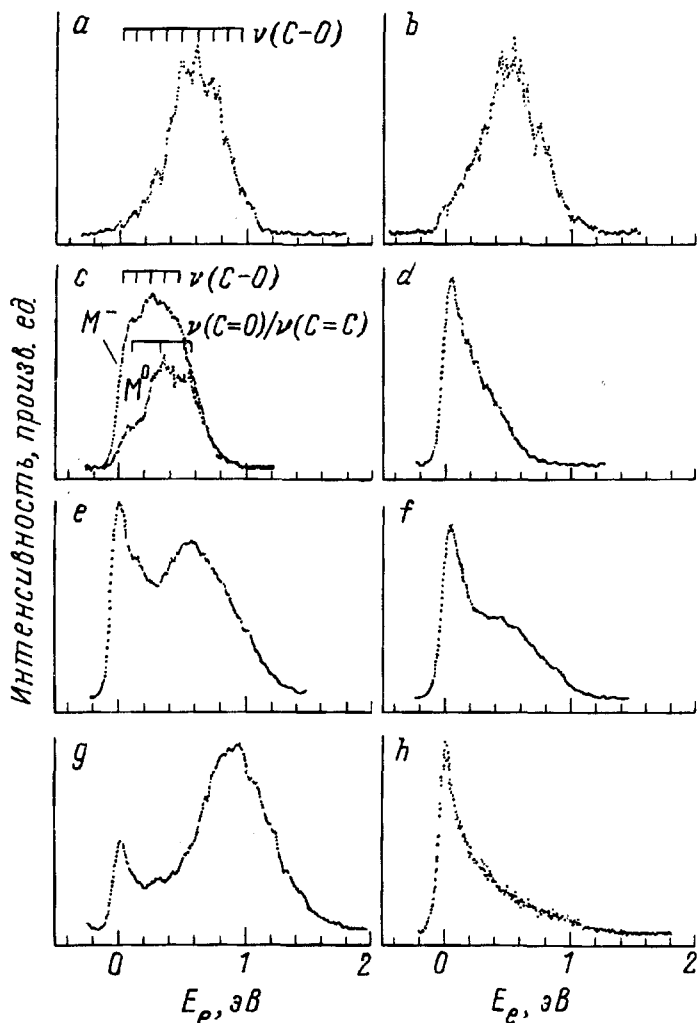


Рис.1. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов молекул фталида (I) при температуре 30° С (а) и 250° С (б), фенилфталида (II) при температуре 30° С (с) и 250° С (д), бифенилфталида (III) при температуре 120° С (е) и 250° С (ф), тетрафенилфталида при температуре 160° С (г) и 250° С (h) (см. текст)

резонанс Фешбаха, а во втором, принимая во внимание энергию резонанса, наиболее вероятное образование ОМИ по механизму резонанса формы (1р), когда в обоих случаях налетающий электрон занимает нижнюю нормально незанятую МО. Обратим внимание на еще одно обстоятельство. Колебательную структуру ранее неоднократно наблюдали масс-спектрометрически только на кривых эффективного выхода осколочных ОМИ (см., например, [16])¹⁾, что обычно связывали с безызлучательным переходом на другую поверхность (преддиссоциация). В [18] было показано, что такие безызлучательные переходы в многоатомных молекулах носят туннельный характер. В случае соединения I этот барьер, вероятно, достаточно велик и поэтому, несмотря на то, что теоретически величина поперечного сечения захвата электрона должна принимать максимальное значение при тепловой энергии, на самом деле, как это видно

¹⁾Насколько мы знаем, первое масс-спектрометрическое наблюдение колебательной структуры на кривых эффективного выхода долгоживущих ОМИ при $E_e > 0$ эВ приводится в [17] (при этом мы не учитываем известные факты, полученные спектроскопией проходящих электронов и потерь энергии электронов [15]).

из рис.1а, пиковое значение достигается при ≈ 0.6 эВ. В общем случае эта величина может не соответствовать энергии активации и скорее зависит от франк-кондоновских факторов.

Нами были выполнены также исследования зависимости сечения образования ОМИ от первоначальной температуры молекулы. Как видно из рис.1б, с ростом температуры интенсивность теплового резонанса в I увеличивается и происходит одновременное смещение максимума ионов в сторону меньших энергий. Этот факт мы связываем с возрастанием роли горячих полос. Падение τ_a теплового резонанса с ростом температуры также подтверждает это предположение. В соединении II максимум выхода ОМИ приходится на $\approx 0.25 - 0.3$ эВ, а число наблюдаемых колебательных переходов заметно уменьшается. В соединениях III и IV максимумы только слегка смещены от нуля в сторону больших энергий, а колебательная структура полностью исчезает, что является свидетельством перехода над барьером. Отметим также, что кривые эффективного выхода ОМИ из соединений III и IV более широкие, что может быть связано с присутствием других резонансных состояний, и это наиболее наглядно видно для IV. Для уверенной регистрации ОМИ из III и IV требовалась гораздо большая температура, чем для I и II, поэтому их регистрация при меньших температурах была достаточно сложной задачей. Тем не менее, тенденция увеличения интенсивности теплового резонанса с ростом температуры видна и в этом случае.

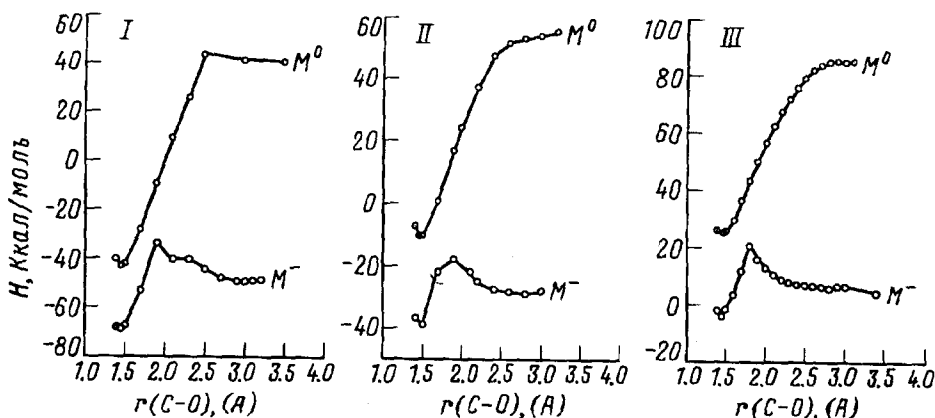


Рис.2. Сечения поверхностей потенциальной энергии молекул (I-III) и их отрицательных молекулярных ионов по длине связи (C-O)

На кривой выхода нейтралей MO (то есть ОМИ, претерпевших акт автоотщепления электрона во второй бесполовой области масс-спектрометра) наблюдается колебательная структура, отличная от $\nu(C-O)$, а именно $\nu(C=O)$ или $\nu(C=C)$, что показано на рис.1с для II. Таким образом, наиболее эффективно испытывают акт автоотщепления те ОМИ, которые не перешли на конфигурацию с разорванной связью или те из них, которые возвратились в первоначальную геометрию спустя какое-то время.

На рис.2 представлены результаты квантовохимических расчетов методом AM1 сечений поверхности потенциальной энергии по длине связи C-O для молекул I-III и соответствующих ОМИ, моделирующих процесс разрыва связи

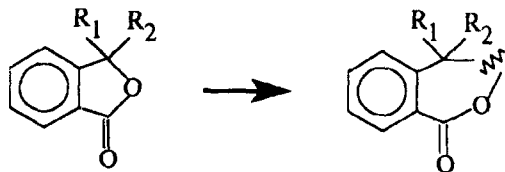


Рис.3. Схема, иллюстрирующая модельное представление о процессе разрыва связи С-О в молекулах I-III

С-О (рис.3) в этих системах. Нетрудно видеть, что имеет место качественное согласие данных этих расчетов и вышеописанных экспериментов. Расчеты подтвердили существование устойчивой конфигурации ОМИ с разорванной связью. Кроме того, при переходе от соединения I к III наблюдается тенденция уменьшения барьера для перехода на эту поверхность при захвате тепловых электронов.

Таким образом, результаты проведенных исследований в определенной степени подтверждают предположение авторов работы [5] о возможности существования устойчивых состояний полимерных цепей с раскрытым гетероциклом и указывают на возможный механизм их образования в реальных системах путем взаимодействия со свободными электронами тепловых энергий, что может объяснить молекулярный механизм зарядовой неустойчивости в полимерах типа ПАФ.

Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-19208а и 96-02-19264.

1. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 2 (1990).
2. A.Yu.Zherebov and A.N.Lachinov, *Synth. Metals* **44**, 99 (1991).
3. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, ЖЭТФ **102**, 187 (1992).
4. А.Н.Лачинов, М.Г.Золотухин, А.Ю.Жеребов и др., Письма в ЖЭТФ **44**, 6 (1986).
5. N.Johansson, A.N.Lachinov, S.Stafstrom, and W.R.Salaneck, *Synth. Metals* **67**, 1, 319 (1994).
6. M.J.S.Dewar, E.G.Zoobish, R.F.Healy, and J.J.P.Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
7. A.Brillante, M.Hanfand, K.Syassen, and J.Hocker, *Physica B* **139/140** 533 (1986).
8. A.N.Lachinov and A.Yu.Zherebov, *Synth. Metals* **59**, 3, 377 (1993).
9. A.Yu.Zherebov and A.N.Lachinov, *Synth. Metals* **46**, 181 (1992).
10. В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов, Письма в ЖЭТФ **61**, 504 (1995).
11. В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов, Письма в ЖЭТФ **61**, 902 (1995).
12. L.G.Christophorou, J.G.Carter, and A.A.Christodoulides, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 237 (1969).
13. S.Tobita, M.Meinke, E.Plenberger et al., *Chem. Physics*, **161**, 501 (1992).
14. В.А.Миронов, С.Я.Янковский, *Спектроскопия в органической химии*, М.: Химия, 1985.
15. M.Allan, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **48**, 219 (1989).
16. K.L.Stricklett and P.D.Burrow, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, 4241 (1986).
17. Yu.V.Vasil'ev and V.A.Mazunov, 13-th Int. Mass Spect. Conference, Budapest, 1994, Book of abstracts, p.172.
18. Э.С.Медведев, В.И.Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, М.: Наука, 1983.