ЖЭТФ, 2025, том 168, вып. 3 (9), стр. 296–303 © 2025

СРОДСТВО МОЛЕКУЛ К ЭЛЕКТРОНУ И АКТИВАЦИОННЫЙ БАРЬЕР НА ПУТИ АВТООТЩЕПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА ИЗ ГАЗОФАЗНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Р. В. Хатымов [a*], ***М. В. Муфтахов*** [b], ***П. В. Щукин*** [b], ***Л. З. Хатымова*** [b], ***А. Г. Терентьев*** [a], ***Г. Ф. Рудаков*** [a], ***Р. Ф. Туктаров*** [b]

[a] *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» 125047, Москва, Россия*

[b] *Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук 450075, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 24 апреля 2025 г.,
после переработки 24 апреля 2025 г.
Принята к публикации 19 июня 2025 г.

Методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов для ряда производных s-тетразина исследованы процессы образования и распада отрицательных ионов. С помощью квантово-химических расчетов и статистической модели мономолекулярного распада отрицательных ионов на основе теории Райса – Рамспергера – Касселя – Маркуса показано, что конформационная нежесткость молекулярных отрицательных ионов влияет на их время жизни относительно автоотщепления электрона. С учетом возникающего приращения активационного барьера на пути выброса электрона оценки адиабатического электронного сродства для молекул 3,6-дифенил-, 3,6-ди(пиридин-2-ил)- и 3,6-ди(пиридин-3-ил)-1,2,4,5-тетразина составили 1.68, 1.62 и 1.91 эВ соответственно. Решена проблема определения времени достижения анионом пространственной конфигурации, благоприятной для выброса электрона.

DOI: 10.31857/S0044451025090020

1. ВВЕДЕНИЕ

Сродство к электрону — такая же важная энергетическая характеристика молекул, как и энергия ионизации или энтальпия образования. Адиабатическое электронное сродство (EA_a), представляющее собой энергетическую разницу между основными ровибронными состояниями нейтральной молекулы и молекулярного отрицательного иона (МОИ, M^-), характеризует способность молекул присоединять и удерживать добавочный электрон. Особый интерес для науки и техники представляют (электронофильные) молекулы с большим $EA_a > 1$ эВ, находящие применение в органической электронике в составе полупроводников n-типа, необходимых для создания органических светодиодов, транзисторов, солнечных батарей, устройств хранения электроэнергии и др. [1, 2]. Большинство молекул азотистых энергонасыщенных (взрывчатых) веществ, судя по характерному обилию в их составе электроноакцепторных нитро- и/или иминных групп, тоже обладают большой величиной EA_a, что подтверждается теоретическими квантово-химическими оценками [3–5]. Экспериментальные же данные о EA_a в литературе редки и противоречивы, вероятно, из-за характерного для подобных соединений быстрого диссоциативного распада МОИ [5, 6].

Среди методов измерения EA_a [7] в последние годы наметился прогресс в связи с развитием способа, основанного на масс-спектрометрическом измерении времени жизни τ_a изолированных МОИ [8], образующихся при резонансном захвате электронов (РЗЭ) [9–11]. Многоатомные молекулы при столкновениях с низкоэнергетическими свободными электронами образуют временноживущие МОИ, метастабильные относительно самопроизвольного выброса избыточного электрона (автоотщепления, или автонейтрализации) [12]. Автоотщепление электро-

* E-mail: khatymov.r.v@muctr.ru

на $M^- \xrightarrow{\tau_a} M^0 + \bar{e}$ во многом подобно статистическим явлениям метастабильной фрагментации, задержанной ионизации и автоионизации возбужденных молекул, термоэлектронной эмиссии из горячих твердых тел и др. [13,14]. Электронное сродство при этом по своему физическому смыслу выступает таким же потенциальным барьером на пути высвобождающегося электрона, как работа выхода из металла или энергия ионизации молекулы.

Для установления связи между EA_a и τ_a разработаны теоретические модели автоотщепления электрона, которые основываются на статистических квазиравновесной теории [15,16], теории [17] Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) [18, 19], законе Аррениуса [20, 21]. Они исходят из предположения, что избыточная энергия, привнесенная в молекулу захваченным электроном (равная его кинетической энергии и энергии EA_a, неизбежно возникающей в момент формирования аниона), быстро трансформируется в энергию движения атомных ядер, статистически перераспределяясь по всем колебательным степеням свободы МОИ. При этом независимо от механизма первоначального захвата электрона, в результате безызлучательных процессов внутренней конверсии, анион за короткое время (10^{-12}–10^{-14} с) оказывается в основном электронном состоянии, колебательно чрезвычайно возбужденном, из которого и происходит в дальнейшем выброс «лишнего» электрона. Таким образом, величина τ_a не связана непосредственно с атомным составом молекул, их принадлежностью к тому или иному классу соединений, а зависит лишь от числа атомов в молекуле (анионе) и ее симметрии, температуры (внутренней энергии) и величины EA_a [22,23]. Это служит основанием для оценок EA_a через измерение времени жизни МОИ.

Важным моментом в статистическом подходе является то, что отрыв электрона от МОИ отождествляется с разрывом межатомной связи, как при мономолекулярном диссоциативном распаде. Следуя этому подобию, отрыв электрона можно ассоциировать с преодолением некоего активационного барьера ε_a (см. рис. 1). В случае диссоциативного распада задержку (быстроту, константу скорости) процессу задает статистическая вероятность накопления достаточной порции энергии ε_a на отдельной, активной колебательной моде, отвечающей растяжению данной разрываемой связи [17]. В отличие от этого, вопрос, как зафиксировать наступление благоприятного момента для выброса избыточного электрона, до сих пор остается нерешенным, хотя ясно, что этот момент определяется несколько иным

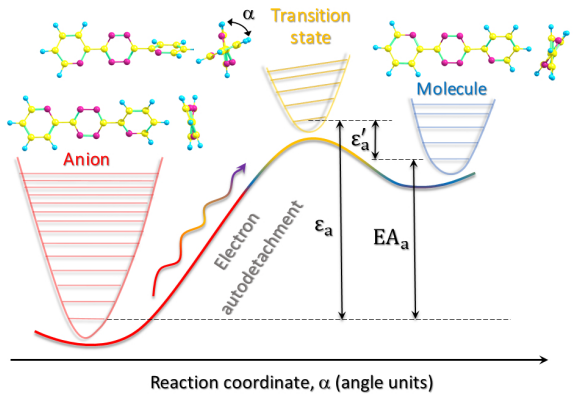

Рис. 1. Схематическая диаграмма координаты реакции статистического автоотщепления электрона. Показаны расчетные геометрические структуры (общий вид и вид с торца) аниона, переходного состояния и нейтральной молекулы для (o-Py)$_2$Tz (см. текст)

условием: вероятностью достижения колеблющимися атомами МОИ такой пространственной конфигурации (переходного состояния, см. рис. 1), которую может принимать также и нейтральная молекула. Чем более многоатомна молекула (анион), т. е. чем по большему числу колебательных степеней свободы распределена избыточная энергия, тем длительнее время τ_a достижения этой конфигурации. Чем больше суммарной энергии ε_a требуется накопить в моменте на определенных межатомных колебаниях для деформации МОИ в эту переходную конфигурацию, тем дольше время τ_a ожидания этого момента. Если среднее время жизни МОИ τ_a превосходит характерное время пролета ионов в масс-спектрометре до системы детектирования $\sim 10^{-5}$ с, то оно может быть измерено, а сами ионы принято называть долгоживущими.

На рис. 1 схематически показана энергетическая диаграмма процесса автоотщепления электрона из основного состояния. При примитивном подходе предполагается, что высота активационного барьера на пути отщепления электрона равна электронному сродству молекулы, т. е. $\varepsilon_a \equiv EA_a$. Данное упрощение, действительно, оправдывает себя для соединений с развитой π-системой сопряженных связей, таких как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и их аза-производные [19, 24], тетрапиррольные соединения [25], фуллерены [18, 26], для которых геометрические структуры нейтральной молекулы и аниона различаются незначительно. Между тем в некоторых случаях даже незначительное превышение высоты барьера ε_a над EA_a (на величину ε'_a, формально соответствующую активационному барьеру обратной реакции,

см. рис. 1) может существенно повлиять на время жизни МОИ, и упомянутая тождественность может оказаться слишком грубым допущением, приводя к чрезмерно завышенным оценкам величины EA_a.

Подобные системы, для которых ε_a не равна EA_a, рассмотрены в настоящей работе. Речь идет о производных s-тетразина (3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразина), аза-насыщенного аналога бензола. Он является родоначальником семейства разнообразных соединений, перспективных для органической электроники и фотоники [27], фармакологии и агрохимии [28], а также в качестве высокоэнергетических материалов [29]. Изучаемые соединения можно считать структурно-нежесткими по отношению к резонансному захвату электрона, поскольку в отрицательно заряженном состоянии их равновесная геометрическая структура претерпевает существенные искажения. Эта особенность, как будет показано в работе, оказывает существенное влияние на эффективность автоотщепления электрона и должна быть учтена при оценках молекулярного сродства к электрону.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина Ph_2Tz, 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,2,4,5-тетразина $(o\text{-}Py)_2Tz$ и 3,6-ди(пиридин-3-ил)-1,2,4,5-тетразина $(m\text{-}Py)_2Tz$ (структурные формулы см. на рис. 2) были синтезированы по известным методикам [28, 30]. Контроль чистоты образцов осуществлялся по температурам плавления и с помощью хроматомасс-спектрометрического комплекса (ГХ-МС) с квадрупольным масс-спектрометром («Кристалл 5000.2», ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия, 2021 г.). Отсутствие значимого количества посторонних примесей было подтверждено при ГХ-МС-анализе как в штатном режиме электронной ионизации (при энергии ионизирующих электронов $E_e = 70$ эВ), так и в режиме ионизации РЗЭ при низких энергиях $E_e = 0$–10 эВ с регистрацией отрицательных ионов (ОИ) [31]. Целесообразность внедрения и применения последнего для структурно-аналитических исследований органических соединений была показана ранее [4, 5, 11, 32–35]. Для исследуемых соединений, в частности, масс-спектры ОИ представлены единственными пиками ионов M^- и дегидрированных ионов $[M\text{–}H]^-$, что совпадает с типичной картиной для электронофильных полифенилов и ПАУ [19, 24, 36].

Эти исходные данные были приняты для дальнейших подробных исследований с помощью магнитного секторного масс-спектрометра МИ-1201 (СССР, 1987 г.), адаптированного для изучения процессов ассоциативного и диссоциативного РЗЭ и автонейтрализации ОИ [10, 19, 37]. Вкратце, электроны, термоэмитированные вольфрамовым катодом, проходят с заданной (в диапазоне 0–15 эВ) кинетической энергией E_e сквозь камеру ионизации и взаимодействуют с напущенными туда парами исследуемого вещества, образуя ОИ. ОИ вытягиваются из камеры ионизации, разгоняются ускоряющим электростатическим полем ($U_{acc} = 3.2$ кВ), пролетают через область магнитного поля анализатора, приобретая отклоненную траекторию в соответствии с отношением массы к заряду m/z, и регистрируются вторично-электронным умножителем. Интенсивность сигнала ОИ и нейтральных продуктов автоотщепления электрона записывается при фиксированном магнитном поле анализатора, отвечающем выбранному значению m/z, в виде кривых эффективного выхода (КЭВ) в зависимости от E_e.

Калибровка шкалы E_e осуществлялась по максимуму резонансного пика МОИ из элегаза SF_6 ($E_{max} \sim 0$ эВ). По ширине (полной ширине на полувысоте, FWHM) пика SF_6^-/SF_6 оценивалась также и ширина энергетического распределения электронов, которая на полувысоте составляла 0.47–0.51 эВ. Кроме того, КЭВ этих ионов была принята в качестве аппаратной функции $g(E_e)$ в теоретических расчетах (см. ниже).

Напуск образцов в камеру ионизации масс-спектрометра осуществлялся трубкой прямого ввода. Достаточная для проведения измерений плотность паров достигалась сублимацией образцов нагревом трубки до температуры 52 °C для Ph_2Tz, 110 °C для $(o\text{-}Py)_2Tz$ и 71 °C для $(m\text{-}Py)_2Tz$. При этом камера ионизации поддерживалась при температуре $T = 100$, 117 и 110 °C соответственно.

В предположении экспоненциального характера убывания числа ионов время жизни M^- относительно автоотщепления электрона τ_a измерялось с помощью времяпролетного метода Эдельсона – Хвостенко [9, 38] по соотношению концентрации (интенсивностей сигнала) ионов $[M^-]$ и продуктов их автонейтрализации $[M^0]$:

$$\tau_a = -\frac{\Delta t}{\ln\left(1 - [M^0]/[M^-]\right)}, \qquad (1)$$

где $\Delta t = t_5 - t_4 \approx 7.79$ мкс — расчетное время пролета ионами с $m/z = 234$–236 бесполевой зоны перед ионным детектором (см. блок-схему в [19]). Для этого дополнительно записывались КЭВ M^0 пу-

тем удаления из ионного пучка заряженной компоненты подачей напряжения на отклоняющие пластины, установленные непосредственно перед детектором ионов, с корректировкой вклада «ложных» нейтралей [39].

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Для теоретических расчетов времени жизни τ_a мы применили адаптированную для случая автоотщепления электрона [19] статистическую модель мономолекулярного распада ОИ [26, 40], построенную на теории РРКМ [17, 41, 42]. В этой модели наиболее влиятельным параметром для микроканонической константы скорости распада k является активационная энергия ε_a:

$$k(\varepsilon_{vib}^{-}, \varepsilon_a) = \frac{\sigma W^{\ddagger}(\varepsilon_{vib}^{-} - \varepsilon_a)}{h\,\rho(\varepsilon_{vib}^{-})}, \qquad (2)$$

где h — постоянная Планка. Сумма состояний $W^{\ddagger}(\varepsilon_{vib}^{-} - \varepsilon_a)$ в активированном комплексе, заключенных в интервале энергий от 0 до $(\varepsilon_{vib}^{-} - \varepsilon_a)$ в степенях свободы, ортогональных координате реакции (за вычетом активного колебания), и плотность состояний $\rho(\varepsilon_{vib}^{-})$ вычислялись по алгоритму Бейера – Свинегарта [43].

Молекулярные ОИ, образующиеся при резонансном захвате изолированными молекулами свободных электронов со строго заданной энергией E_e, обладают вполне предсказуемой внутренней энергией. Она а) наследует термическую энергию ε_{vib}^{0}, содержавшуюся в родительских молекулах, б) возрастает в момент захвата электрона на величину энергии электрона E_e и в) возрастает на величину EA_a молекулы, распределяясь в итоге по всем колебательным степеням свободы распадающихся МОИ:

$$\varepsilon_{vib}^{-} = \varepsilon_{vib}^{0} + E_e + EA_a. \qquad (3)$$

Возможной убылью внутренней энергии анионов из-за радиационного охлаждения можно пренебречь [44].

С учетом искажения (уширения) больцмановского распределения внутренней колебательной энергии родительских молекул [45] вследствие захвата электронов с собственным тепловым распределением, функция распределения анионов принята в виде свертки с аппаратной функцией $g(E_e)$:

$$f(\varepsilon_{vib}^{0}) = \int \rho(\varepsilon_{vib}^{0}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{vib}^{0}}{kT}\right) g(\varepsilon_{vib}^{0} - E_e)\, dE_e, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана.

Вычисление отношения интенсивности $[\mathrm{M}^0]$ к $[\mathrm{M}^-]$ проводилось с помощью уравнения

$$\frac{[\mathrm{M}^0]}{[\mathrm{M}^-]} = 1 - \frac{\int f(\varepsilon)\, e^{-k(\varepsilon)t_5}\, d\varepsilon}{\int f(\varepsilon)\, e^{-k(\varepsilon)t_4}\, d\varepsilon}. \qquad (5)$$

В рамках изложенной модели РРКМ оцениваемая величина EA_a отвечает наилучшему совпадению теоретической кривой τ_a^{RRKM} с экспериментальной τ_a^{exp} на протяжении как можно более широкого диапазона E_e. Это достигается подгонкой расчетного отношения $[\mathrm{M}^0]/[\mathrm{M}^-]$ из (5) при подстановке в (1) путем вариации параметров ε_a и EA_a.

Квантово-химические расчеты выполнялись в программном пакете Gaussian 09 [46] в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) в приближении CAM-B3LYP/6-311+$G(d,p)$, целесообразность которого применительно к ОИ была показана ранее [47–49].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КЭВ долгоживущих M^- и фрагментных $[\mathrm{M–H}]^-$ ионов в зависимости от E_e представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Выход ионов наблюдается в нескольких резонансных областях. По аналогии с ранее исследованными ПАУ [19,24,50] разумно предположить, что при тепловой энергии ($E_e \sim 0$ эВ) образование долгоживущих M^- происходит по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха (КВФР) с захватом электрона на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) (антисимметричного π^*-типа [30]).

Для всех трех объектов настоящего исследования образование долгоживущих M^- наблюдается и в надтепловой области вплоть до $E_e \approx$ 2–3 эВ (рис. 2, верхние панели). К настоящему времени накопилось множество примеров наблюдения M^- при нетепловых энергиях $E_e > 0$ эВ [19, 24, 25, 37, 39, 50–53], и это явление, присущее многоатомным соединениям из самых разных классов, уже нельзя назвать экзотикой или аномалией. Анализ литературных данных показал [11], что оно является признаком большого электронного сродства молекул (оценочно, $EA_a > 0.7$ эВ для данного экспериментального оборудования [50]). В обозначенной области E_e под плавными огибающими КЭВ M^- (рис. 2, верхние панели) угадывается наличие множества скрытых пиков, постепенно переходящих в пики продуктов их диссоциативного распада $[\mathrm{M–H}]^-$ (рис. 3). Происхождение данных резонансов можно объяснить присоединением электронов к серии лежащих

выше НВМО орбиталей π^*-типа по механизму резонанса формы [24, 50].

Отдельного внимания заслуживают выделяющиеся высокоэнергетические резонансные пики $[M–H]^-$ с максимумами соответственно при 6.94, 7.50 и 7.32 эВ (рис. 3). Их можно отнести к «предыонизационным» электронно-возбужденным резонансам Фешбаха [54], основанием чему служат наши теоретические оценки (по процедуре Δ_{SCF} в приближении CAM-B3LYP/6-311+$G(d,p)$) величин пороговой энергии ионизации молекул. Для Ph_2Tz, $(o\text{-}Py)_2Tz$ и $(m\text{-}Py)_2Tz$ они составили соответственно 8.06, 8.05 и 8.43 эВ, близко примыкая к данным резонансным пикам $[M–H]^-$.

Нейтральные продукты автонейтрализации M^0, КЭВ которых приведены на рис. 2 (верхние панели), демонстрируют максимальный выход ближе к высокоэнергетическому уменьшению интенсивности родительских M^-. Полученные с помощью (1) экспериментальные графики $\tau_a(E_e)$ на рис. 2 (см. нижние панели, точечные кривые τ_a^{exp}) достигают максимальных значений $\tau_a^{exp} = 0.01$–0.1 с при $E_e \approx 0$ эВ, где наблюдаются упомянутые выше КВФР. По порядку величины τ_a^{exp} для всех трех соединений сравнимы с измеренным в аналогичных условиях временем жизни МОИ почти соразмерного (чуть меньшего по числу атомов) феназина [24]. Оцененная разными методами величина EA_a для этого соединения составила не менее 1.27 эВ [24, 55]. Ориентируясь на это, для более аза-насыщенных объектов настоящего исследования можно ожидать и еще большего сродства.

С повышением E_e от 0 эВ вплоть до минимума выхода M^- графики $\tau_a(E_e)$ для всех трех соединений представляют на логарифмической шкале монотонно убывающие, практически линейные зависимости. Как было установлено в [24], характерный «крюк» на высокоэнергетическом конце линейного участка обусловлен асимметричной (негауссовой) формой энергетического распределения захватываемых электронов $g(E_e)$. За пределами обозначенного интервала кривые $\tau_a(E_e)$ становятся зашумленными из-за низкой интенсивности сигналов M^0 и M^-. Наблюдаемое убывание τ_a с увеличением E_e связано с повышением скорости автоотщепления электронов по мере приращения внутренней энергии МОИ за счет энергии захваченного электрона E_e. Плавность, отсутствие каких-либо резонансных особенностей на кривых $\tau_a(E_e)$ можно объяснить выбросом электрона из (лимитирующего) распадного состояния, единого для всех МОИ в этом интервале E_e. Иными словами, вне зависимости от образования в разных

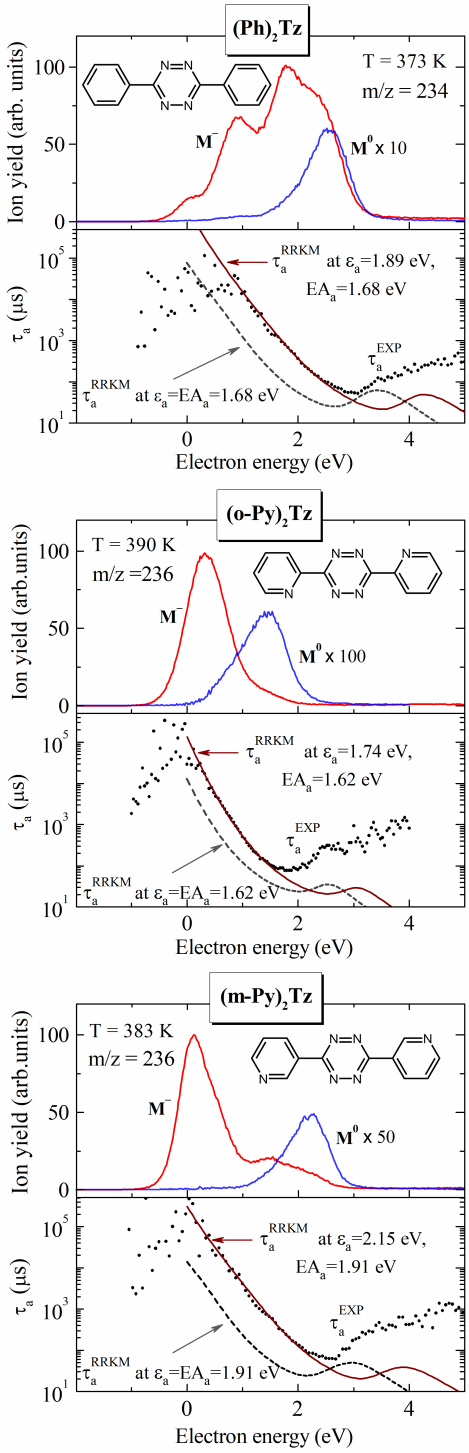

Рис. 2. Структурные формулы исследованных соединений, КЭВ молекулярных ионов M^- и продуктов их автонейтрализации M^0 (верхние панели), экспериментальные кривые τ_a^{exp} зависимости времени жизни ионов M^- от E_e и результат их аппроксимации τ_a^{RRKM} с помощью статистической модели РРКМ (нижние панели) в предположении наличия (сплошные кривые) и отсутствия (штриховые кривые) добавочного активационного барьера ε'_a (см. рис. 1)

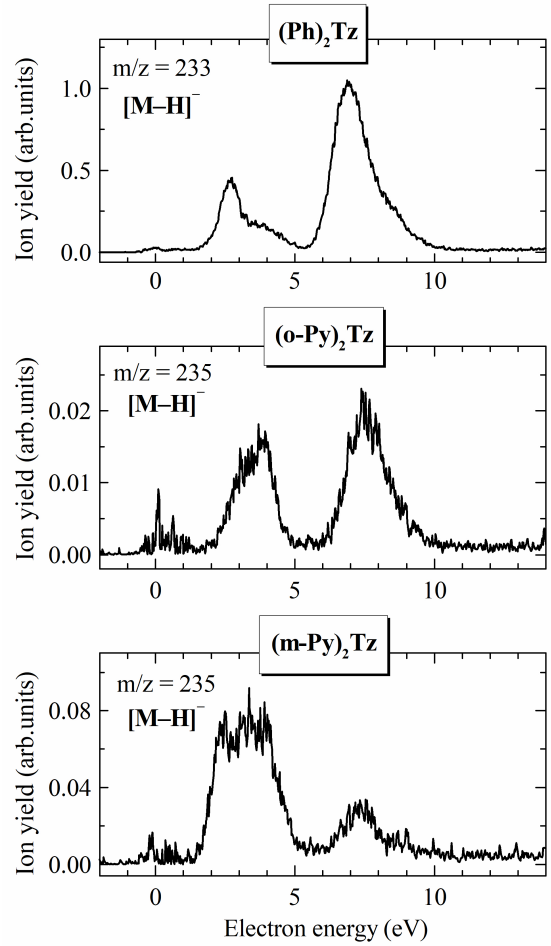

Рис. 3. Кривые эффективного выхода фрагментных ионов $[M–H]^-$ из дифенил- и дипиридил-производных s-тетразина в зависимости от энергии электронов

первоначальных резонансах, приходящихся на этот надтепловой интервал E_e (в частности, в резонансах формы, которые, как известно, обладают малым собственным временем жизни 10^{-15}–10^{-10} с [12]), все МОИ преобразуются в упомянутые выше долгоживущие КВФР основного электронного состояния, которые и могут быть масс-спектрометрически зарегистрированы. При этом интенсивность образования единственных обнаруженных фрагментных ионов $[M–H]^-$ (рис. 3) в данном интервале E_e несопоставимо слабее выхода родительских M^- (ср. рис. 2, верхние панели), и конкуренцией фрагментации с автоотщеплением можно пренебречь.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Судя по своему строению, исследуемые олигомерные молекулы имеют возможность изгибаться вдоль оси симметрии, а боковые кольца — поворачиваться вокруг одинарной связи, соединяющей их с тетразиновым циклом. При поиске теоретическими методами квантовой химии оптимальных геометрических структур обнаружилось, что форма молекулярных ионов M^- данных соединений заметно отличается от формы нейтральных молекул M. Так, на рис. 1 для сравнения показан в профиль и анфас общий вид аниона и молекулы (o-Py)$_2$Tz, которые, как видно, различаются поворотом боковых пиридиновых колец относительно плоскости центрального тетразинового кольца. Данная картина напоминает различия между молекулой бифенила и его заряженными формами, взаимный поворот фенильных колец в которых был объяснен наличием торсионного барьера [56]. Было решено провести поиск переходных состояний (активированных комплексов) между заряженной и нейтральной формами с помощью процедуры QST-2 (quadratic synchronous transit method), который позволил локализовать структуры с некомпланарными кольцами, отвечающие промежуточной геометрии между M^- и M (transition state, см. рис. 1). Найденные переходные состояния по своей энергии ε_a достаточно значимо, на величину $\varepsilon'_a = 0.26$ эВ для Ph$_2$Tz, 0.14 эВ для (o-Py)$_2$Tz и 0.25 эВ для (m-Py)$_2$Tz, превосходят расчетные энергии электронного сродства молекул $EA_a^{calc} = 1.69$, 1.61 и 2.03 эВ соответственно (расчет проводился методом CAM-B3LYP/6-311+$G(d,p)$ по процедуре Δ_{SCF} с учетом энергии нулевых колебаний). Заметим, что ранее [49] аналогичные теоретические оценки EA_a^{calc} методом CAM-B3LYP/6-31+$G(d)$ для Ph$_2$Tz показали сравнимую величину 1.55 эВ.

Единственные мнимые колебательные частоты ν_a для найденных переходных состояний отвечают за торсионные колебания боковых колец и составляют -65.72, -55.46 и -67.61 см$^{-1}$ для Ph$_2$Tz, (o-Py)$_2$Tz и (m-Py)$_2$Tz соответственно. В теоретических расчетах τ_a, базирующихся на простой аррениусовской модели автоотщепления электрона [21, 48], предэкспоненциальный временной (обратночастотный) фактор τ_0, наряду с альтернативными предположениями, интерпретируется как характерное время движения ядер от равновесной геометрии аниона к геометрии, из которой становится возможным автоотщепление электрона. В результате эмпирической оптимизации параметров данной модели для разных классов соединений были предложены значения τ_0, лежащие в диапазоне от 100 до 1000 фс [8]. Масштабы данного параметра τ_0 вполне сопоставимы с упомянутыми выше расчетными активными

частотами (волновыми числами) ν_a, которые в пересчете отвечают периодам колебаний 507, 601, 493 фс соответственно.

Рассмотренные выше результаты квантовохимических расчетов ε_a, EA_a^{calc} и ν_a были приняты в модели РРКМ (см. разд. 3) в качестве параметров начального приближения. Полученные при подстановке этих параметров в уравнения (1)–(5) кривые энергетической зависимости τ_a^{RRKM} от E_e показали хорошее согласие с экспериментом. При минимальной дополнительной подгонке наилучшая сходимость теоретических графиков τ_a^{RRKM} с монотонным участком экспериментальных кривых τ_a^{exp} (см. рис. 2, нижние панели) была достигнута при значениях $EA_a = 1.68$ эВ для Ph_2Tz, 1.62 эВ для $(o\text{-}Py)_2Tz$ и 1.91 эВ для $(m\text{-}Py)_2Tz$. Эти значения можно расценивать как экспериментальные.

Следует подчеркнуть, что величина активационной энергии ε_a в примененной модели РРКМ является наиболее критическим параметром. Так, здесь же на рис. 2 (нижние панели) штриховыми линиями показаны кривые τ_a^{RRKM}, полученные в примитивном предположении отсутствия добавочного активационного барьера ε'_a. Как видно, в этом случае теоретические кривые оказываются далеки от экспериментальных, располагаясь ниже примерно на порядок величины, и попытки компенсировать это отклонение за счет вариации двух других параметров EA_a и/или ν_a не приводят к удовлетворительной аппроксимации экспериментальной кривой τ_a^{exp}.

6. ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показано, что активационный барьер на пути выброса электрона, обусловленный искажением пространственной структуры анионов при резонансном захвате электронов молекулами, может оказать существенное влияние на скорость процесса автоотщепления электрона и время жизни молекулярных отрицательных ионов. Это должно учитываться при экспериментальных оценках молекулярного адиабатического электронного сродства, опирающихся на теоретические статистические модели. При оценке параметров активационного барьера в настоящей работе попутно решена давняя проблема выбора активной частоты колебаний, ответственных за автоотщепление электрона, которая до этого определялась исходя из общих физических соображений лишь приблизительно, с помощью процедур подгонки [8, 19]. Подтвержден физический смысл предэкспоненциального временного фактора в простой аррениусовской модели автоотщепления электрона как характерного времени движения атомных ядер от равновесной геометрии аниона к геометрии нейтральной молекулы.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 125020601570-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stolar and T. Baumgartner, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 9007 (2013).

2. Y.-C. Chang, M.-Y. Kuo, C.-P. Chen et al., J. Phys. Chem. C **114**, 11595 (2010).

3. R. Tsyshevsky, P. Pagoria, M. Zhang et al., J. Phys. Chem. C **119**, 3509 (2015).

4. А. Г. Терентьев, А. В. Дудкин, Р. В. Хатымов и др., ЖОХ **95**, 27 (2025).

5. Р. В. Хатымов, А. В. Дудкин, А. Г. Терентьев и др., Масс-спектрометрия **22** (1), 43 (2025).

6. A. Edtbauer, P. Sulzer, A. Mauracher et al., J. Chem. Phys. **132**, 134305 (2010).

7. E. C. M. Chen and E. S. D. Chen, *The Electron Capture Detector and the Study of Reactions with Thermal Electrons*, John Wiley and Sons, New Jersey (2004).

8. E. S. Chen and E. C. M. Chen, Rapid Commun. Mass Spectrom. **32**, 604 (2018).

9. В. И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, Наука, Москва (1981).

10. В. А. Мазунов, П. В. Щукин, Р. В. Хатымов и др., Масс-спектрометрия **3** (1), 11 (2006).

11. Р. В. Хатымов, А.Г. Терентьев, Изв. АН, сер. хим. № 4, 605 (2021).

12. L. G. Christophorou, *The Lifetimes of Metastable Negative Ions*, in Adv. Electron. Electron Phys., ed. by L. Marton, Acad. Press (1978), Vol. 46, p. 55.

13. B. Climen, F. Pagliarulo, A. Ollagnier et al., Eur. Phys. J. D **43**, 85 (2007).

14. J. N. Bull, C. W. West, and J. R. R. Verlet, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 32464 (2015).

15. R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hurst et al., J. Chem. Phys. **45**, 4634 (1966).

16. A. I. Ivanov and O. A. Ponomarev, Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. **25**, 2323 (1976).

17. T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford Univ. Press, New York (1996).

18. Y. V. Vasil'ev, R. R. Abzalimov, S. K. Nasibullaev et al., Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. **12**, 229 (2005).

19. R. V. Khatymov, P. V. Shchukin, M. V. Muftakhov et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 3073 (2020).

20. S. Matejcik, T. D. Mark, P. Spanel et al., J. Chem. Phys. **102**, 2516 (1995).

21. N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. S. Vorob'ev et al., Rapid Commun. Mass Spectrom. **29**, 910 (2015).

22. R. V. Khatymov and A. G. Terentyev, Russ. Chem. Bull. **70**, 605 (2021).

23. С. А. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандиаров, А. С. Воробьев и др., УФН **192**, 177 (2022).

24. R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, R. F. Tuktarov et al., J. Chem. Phys. **160**, 124310 (2024).

25. R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, R. F. Tuktarov et al., J. Chem. Phys. **150**, 134301 (2019).

26. R. V. Khatymov, P. V. Shchukin, R. F. Tuktarov et al., Int. J. Mass Spectr. **303**, 55 (2011).

27. G. N. Lipunova, E. V. Nosova, G. V. Zyryanov et al., Org. Chem. Front. **8**, 5182 (2021).

28. G.-W. Rao and W.-X. Hu, Bioorg. Med. Chem. Lett. **16**, 3702 (2006).

29. S. Gorecki and A. Kudelko, Appl. Sci. **15**, 821 (2025).

30. C. Li, H. Ge, B. Yin et al., RSC Adv. **5**, 12277 (2015).

31. А. Г. Терентьев, Р. В. Хатымов, А. В. Мальцев, Заводская лаборатория. Диагностика материалов **86** (4), 12 (2020).

32. А. Г. Терентьев, Р. В. Хатымов, М. В. Иванова, Изв. УНЦ РАН № 3, 86 (2014).

33. Р. В. Хатымов, М. В. Иванова, А. О. Терентьев и др., ЖОХ **85**, 1855 (2015).

34. А. Г. Терентьев, Р. В. Хатымов, М.А. Лёгков и др., Масс-спектрометрия **13** (3), 193 (2016).

35. А. Г. Терентьев, Р. В. Хатымов, Изв. АН, сер. хим. № 5, 899 (2020).

36. М. В. Муфтахов, Р. В. Хатымов, Р. Ф. Туктаров, ЖТФ **88**, 1893 (2018).

37. В. И. Хвостенко, В. А. Мазунов, В. С. Фалько и др., Хим. физика № 7, 915 (1982).

38. D. Edelson, J. E. Griffiths, and K. B. McAfee, J. Chem. Phys. **37**, 917 (1962).

39. Р. Ф. Туктаров, Р. В. Хатымов, П. В. Щукин и др., Письма в ЖЭТФ **90**, 564 (2009).

40. P. V. Shchukin, M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov et al., Int. J. Mass Spectr. **273**, 1 (2008).

41. R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **20**, 359 (1952).

42. J. C. Lorquet, Int. J. Mass Spectr. **200**, 43 (2000).

43. T. Beyer and D. F. Swinehart, Commun. ACM **16**, 379 (1973).

44. P. V. Shchukin, R. V. Khatymov, and M. V. Muftakhov, Bull. Russ. Acad. Sci., Phys. **89**, 346 (2025).

45. H. Eyring, S. H. Lin, and S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1980).

46. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2013).

47. М. М. Таюпов, М. Ф. Абдуллин, А. В. Маркова и др., Изв. УНЦ РАН № 3, 9 (2024).

48. Н. Л. Асфандиаров, М. В. Муфтахов, А. М. Сафронов и др., ЖТФ **92**, 1652 (2022).

49. M. Moral, G. García, A. Penas et al., Chem. Phys. **408**, 17 (2012).

50. R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, and P. V. Shchukin, Rapid Commun. Mass Spectrom. **31**, 1729 (2017).

51. C. D. Cooper, W. T. Naff, and R. N. Compton, J. Chem. Phys. **63**, 2752 (1975).

52. O. G. Khvostenko, V. G. Lukin, and E. E. Tseplin, Rapid Commun. Mass Spectrom. **26**, 2535 (2012).

53. О. Г. Хвостенко, Л. З. Хатымова, В. Г. Лукин, Изв. РАН, сер. физ. **84**, 667 (2020).

54. Р. В. Хатымов, Л. З. Хатымова, М. В. Муфтахов, Изв. РАН, сер. физ. **85**, 1142 (2021).

55. S. Slimak, A. Lietard, K. D. Jordan et al., J. Phys. Chem. A **128**, 5321 (2024).

56. S. Arulmozhiraja and T. Fujii, J. Chem. Phys. **115**, 10589 (2001).