

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Современное состояние и перспективы спектроскопии диссоциативного захвата электронов

С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, А.С. Воробьев, Ш. Матейчик

Представлены последние достижения в области экспериментального и теоретического исследования резонансного рассеяния медленных (0–15 эВ) электронов на молекулярных мишенях в газовой фазе, приводящего к образованию и распаду отрицательных ионов. Основное внимание уделено спектроскопии диссоциативного захвата электронов как методу исследования динамики молекул, содержащих избыточный электрон, на микросекундной шкале времени. Кратко описаны некоторые направления исследований фундаментальных процессов в изолированных отрицательных ионах, содержащих до нескольких электронвольт избыточной энергии, а также возможности приложения результатов в междисциплинарных областях. Целью данной работы является также привлечение внимания к указанным исследованиям, быстро развивающимся за рубежом, но незаслуженно скудно представленным в отечественной научной литературе.

Ключевые слова: резонансное рассеяние электронов, резонанс формы, колебательный резонанс Фешбаха, долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, диссоциативный захват, автоотщепление электрона, электронно-стимулированные процессы, спектроскопия, масс-спектрометрия

PACS numbers: 34.80. – i, 34.80.Ht, 34.90. + q

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.09.039054>

Содержание

1. Введение (177).

- 1.1. Краткие сведения о диссоциативном захвате электронов.
- 1.2. основополагающая литература.
- 1.3. Актуальные приложения результатов.
- 1.4. Состояние отечественных исследований.
- 1.5. Структура данного обзора.

2. Экспериментальные методы исследования резонансного захвата электронов (180).

- 2.1. Метод электронного роя и техника скрещённых пучков.
- 2.2. Техника визуализации среза скорости.
- 2.3. Поляризованные электроны и регистрация нейтральных фрагментов.
- 2.4. Масс-анализатор на основе секторного магнитного поля и квадрупольный фильтр.
- 2.5. Методы формирования молекулярного пучка.

3. Теоретические и расчётные методы. Интерпретация экспериментальных результатов (183).

- 3.1. Эффекты дальнего действия при резонансном рассеянии электронов и невалентные состояния отрицательных ионов.
- 3.2. Методы *ab initio* в приложении к задачам резонансного рассеяния.
- 3.3. Моделирование диссоциации отрицательных ионов методами молекулярной динамики.
- 3.4. Квантово-химические расчёты для оценки положения резонансов формы и порогов появления фрагментов.
- 3.5. Кинетические уравнения распада отрицательных молекулярных ионов.
- 3.6. Статистический подход для описания автоотщепления электрона.

4. Некоторые современные направления исследований диссоциативного захвата электронов (191).

- 4.1. Механизмы радиационного повреждения клеток.
- 4.2. Электронно-стимулированные процессы в молекулах биологически активных соединений.
- 4.3. Электронные свойства и стабильность структурных элементов органической электроники.
- 4.4. Оценка сродства к электрону из данных о временах жизни отрицательных молекулярных ионов.
- 4.5. Механизмы стабилизации долгоживущих отрицательных молекулярных ионов.

5. Заключение (199).

Список литературы (200).

С.А. Пшеничнюк^(1,a), Н.Л. Асфандиаров^(1,b), А.С. Воробьев^(2,c), Ш. Матейчик^(3,d)

⁽¹⁾ Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский Федеральный исследовательский центр РАН, просп. Октября 151, 450075 Уфа, Российская Федерация

⁽²⁾ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация

⁽³⁾ Department of Experimental Physics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 84248 Bratislava, Slovakia

E-mail: ^(a) sapsh@anrb.ru, ^(b) nail_asf@mail.ru,^(c) vendas@list.ru, ^(d) matejcik@fmph.uniba.sk

Статья поступила 21 августа 2020 г.,
после доработки 30 сентября 2021 г.

1. Введение

1.1. Краткие сведения о диссоциативном захвате электронов

Способность многих атомов и молекул присоединять дополнительный электрон, известная с начала XX в. [1, 2], при определённых условиях приводит к образова-

нию связанных состояний — отрицательных ионов (ОИ), времена существования которых находятся в интервале от фемто- до миллисекунд. Этот процесс осуществляется при переносе электрона от нейтральной частицы или другого ОИ [3, 4] либо при захвате, в отечественной литературе используется также термин "прилипание" [5], свободных электронов. Последний процесс можно рассматривать как рассеяние электронов на молекулах [6] при малых энергиях, значительно ниже как потенциала ионизации молекулы-мишени, так и энергии прямого образования ионных пар. При условии, что энергия налетающего электрона позволяет ему занять одну из вакантных орбиталей молекулы-мишени, говорят о резонансном рассеянии и образовании короткоживущих состояний ОИ, распад которых возможен путём диссоциации на фрагменты (диссоциативный захват электронов, ДЗЭ) либо самопроизвольного выброса (автоотщепления) захваченного электрона [7, 8]. При этом сечение рассеяния резко возрастает, и на плавно спадающем фоне сечения потенциального рассеяния в зависимости от энергии электронов наблюдаются узкие максимумы, соответствующие образованию связанных состояний. Становление основных методик и техники эксперимента, а также сама история исследований резонансного захвата берут своё начало в работах второй половины XX в. [9–11] одновременно с развитием основных теоретических представлений о данном явлении [6, 12, 13].

1.2. Основополагающая литература

Настоящий обзор не претендует на полное освещение обозначенной проблемы, поэтому в данном разделе кратко упомянуты основополагающие труды, которые могут быть полезны интересующемуся читателю. С момента опубликования фундаментальных работ Шульца (Schulz), посвящённых базовым сведениям о резонансном захвате электронов атомами и двухатомными молекулами [10, 11], в печати появилось множество монографий и обзорных работ по аналогичной тематике. Отметим среди них труды Христофору (Christophorou) [14] и Илленбергера (Illenberger) [15], освещающие всё многообразие используемых экспериментальных и теоретических методов. Работа [16] разъясняет, каким образом данное направление исследований позволяет решать задачи, возникающие в различных, порой достаточно неожиданных, областях знания, таких как физика плазмы, микро- и наноэлектроника, нанолитография, исследования ДНК, физика атмосферы и межзвёздной среды. В плане теоретического описания следует упомянуть работы по основам физики электрон-молекулярных столкновений [17] и применению методов *ab initio* [18]. Основные результаты и этапы развития метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МСОИ РЗЭ) в Уфе описаны в трудах Хвостенко [19, 20].

Уникальное экспериментальное оборудование метода спектроскопии электронного удара представлено в обзоре Алана (Allan) [21]. Отметим, что трохлоидальный монохроматор [22, 23] является наиболее подходящим устройством для уменьшения разброса первичных электронов по энергии. Обзор [24] посвящён описанию как теоретических подходов к исследованию захвата электронов (метод проекционных операторов, уравнения Фаддеева, теория R-матрицы), так и ряда эксперименталь-

ных методов в условиях парных (столкновительная ионизация ридберговских атомов, фотоионизация инертных газов, метод скрещённых пучков) и многократных (метод роя, зонд Ленгмюра, импульсный радиолиз) столкновений. Пороговые явления в сечении рассеяния электронов, исследуемые со сверхвысокой разрешающей способностью (микроэлектронвольты), описаны в работах [25, 26]. В работе Фабриканта (Fabrikant) [27] рассмотрены методы теории R-матрицы, позволяющие объяснить широкий круг наблюдаемых явлений: от поведения сечения при низких энергиях и пороговых эффектов до температурной зависимости скорости захвата электронов. Структура и динамика атомарных ОИ представлены в обзоре [28]. Отметим также недавние работы [29–31].

1.3. Актуальные приложения результатов

Элементарный процесс захвата электрона изолированной молекулой интересен как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [14–16]. Образование отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) происходит по резонансным механизмам [10, 11] и описывается в терминах энергий и симметрии вакантных молекулярных орбиталей (МО), что способствует развитию методов квантовой химии [32, 33]. Распад ОМИ путём автоотщепления электрона либо диссоциации на фрагменты определяется фундаментальными характеристиками молекулы-мишени: числом колебательных степеней свободы, пространственной структурой, колебательном состоянием [34], сродством к электрону. ДЗЭ является наблюдаемым проявлением последовательности квантовых процессов: захвата электрона на одну из вакантных МО, переноса энергии электронного возбуждения на колебательные моды [35], перераспределения избыточной энергии по колебаниям ОМИ, её концентрации на определённой координате реакции и диссоциации ОМИ [36]. Таким образом, исследования ДЗЭ являются источником новых сведений о строении и динамике микроскопических систем.

Захват электрона определяет широкий круг явлений — от химических реакций, свойств газовых диэлектриков [37], реакций в атмосфере [38] и межзвёздной среде [39, 40] до электронных процессов в тонких плёнках и окислительно-восстановительных реакций. Результаты важны в таких областях, как физика низкотемпературной плазмы [41], биофизика, физика атмосферы, молекулярная электроника, медицина, токсикология и фармакология, науки о материалах [42] и окружающей среде [43], и находят применения в научных и прикладных задачах, наиболее актуальными среди которых можно считать радиационную биологию [44], управление химическими реакциями на поверхностях [45], происхождение жизни [46]. Тем самым становится очевидной необходимость исследований ДЗЭ для всевозможных структур не только в плане понимания фундаментальных природных явлений на молекулярном уровне, но и для приложения результатов в междисциплинарных и прикладных задачах.

1.4. Состояние отечественных исследований

Исследования ДЗЭ, проводимые в настоящее время в Уфе, являются уникальными для нашей страны, что отнюдь не связано с потерей ими актуальности, как это проиллюстрировано на рис. 1, где показаны основные

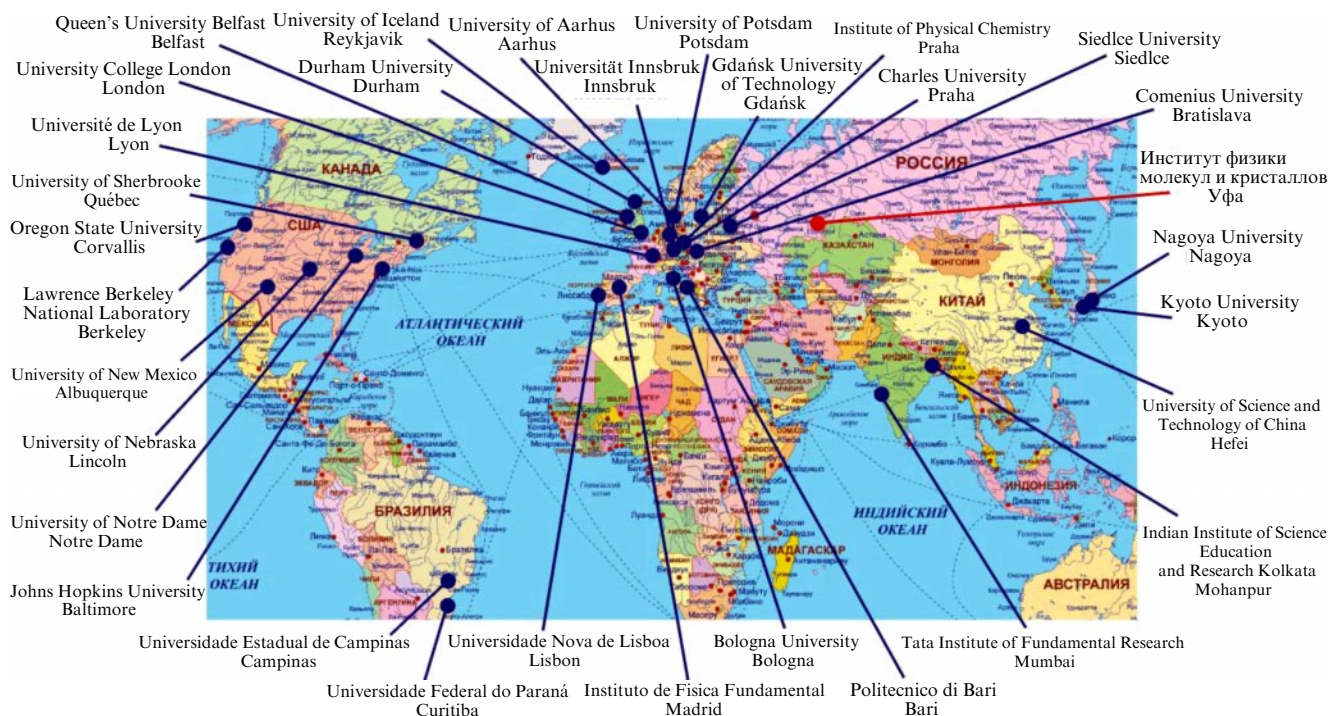


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Некоторые исследовательские группы, занимающиеся проблемами резонансного рассеяния электронов, процессами образования и распада отрицательных ионов. Красным отмечен фактически единственный коллектив на территории нашей страны.

зарубежные коллективы, работающие в аналогичной области. Малой известностью этого направления в отечественной науке, вероятно, объясняется тот факт, что в обзорах [47, 48], посвящённых механизмам биологического действия радиации, где, в частности, указано на необходимость поиска новых радиационно-индуцируемых факторов, отсутствует упоминание механизма ДЗЭ, вклад которого в хромосомные aberrации установлен [49] (см. далее раздел 4.1).

По-видимому, основным фактором плачевного состояния исследований ДЗЭ в нашей стране следует считать историко-политический. Становление метода МСОИ РЗЭ в Уфе происходило в 1960-х годах XX в. [19, 20] одновременно с усилиями зарубежных коллег [10, 11]. Более полные исторические сведения можно найти в работе [50]. Десятилетие спустя появляются обзорные работы как на страницах журнала *УФН* [51, 52], так и в зарубежной печати [7, 21]. Помимо уфимской школы в данное направление были вовлечены Новосибирск [53], Владивосток [54], Ужгород [55, 56], Москва [57], Ленинград [58], Рига [59], Чебоксары и Минск [60, 61]. Распад СССР катастрофически повлиял на развитие достаточно новой на тот момент области науки.

Наиболее свежим обзором, освещающим тематику ДЗЭ для отечественного читателя, является статья Илленбергера и Смирнова, опубликованная более 20 лет назад [5]. В зарубежной печати новые результаты представлены в монографии [31] и обзорах [29, 62]. Отметим также объявленный ранее ренессанс в исследованиях резонансного рассеяния [63] и множество работ, представленных далее. В связи с вышеизложенным освещение некоторых достижений в области резонансного рассеяния в отечественной научной печати представляется совершенно необходимым.

1.5. Структура данного обзора

Настоящая работа не претендует на всеобъемлющий характер изложения материала, но представляет взгляд авторов на обозначенную тему. В обзоре рассмотрены статьи, опубликованные в основном за последние два десятилетия, т.е. после работы [5], и представляющие, по мнению авторов, интересные и новые направления исследований. В разделе 2 дано описание экспериментов по исследованию электрон-молекулярных столкновений в режиме резонансного захвата, представлена техника уфимского эксперимента как пример использования секторного магнитного поля в качестве масс-анализатора, упомянут сравнительно недавно появившийся метод визуализации скорости, а также использование поляризованных электронов и возможность регистрации нейтральных фрагментов. В разделе 3 кратко рассмотрены теоретические подходы, попытки моделирования ДЗЭ и расчёты молекулярных характеристик методами теории функционала плотности (ТФП). Основное внимание уделено использованию простых методов, описывающих результаты эксперимента для достаточно больших молекул, что является невыполнимой задачей в рамках более строгих теоретических подходов. Раздел 4 посвящён рассмотрению новых результатов, включая принципиальную возможность оценки сродства к электрону из данных о временах жизни ОМИ, что можно рассматривать в качестве отдельной перспективной задачи развития спектроскопии ДЗЭ, решение которой, однако, сопряжено с модификацией техники эксперимента. Также в разделе 4 описаны исследования, имеющие приложения в области радиобиологии. Представлены результаты исследований ДЗЭ для биологически активных соединений и структурных элементов органической электроники.

Таким образом, помимо некоторых решённых проблем, связанных с новыми направлениями в технике эксперимента (разделы 2.2 и 2.3) и развитием расчётных методов для интерпретации экспериментальных результатов (разделы 3.2–3.4), данный обзор затрагивает ряд фундаментальных вопросов, касающихся процессов образования и распада ОИ при парных столкновениях электронов с изолированными многоатомными молекулами. Наиболее важными из не решённых на данный момент задач, по мнению авторов, следует считать определение скорости безызлучательной релаксации (внутренней конверсии) резонансов формы, приводящей к быстрой стабилизации короткоживущих (фемтосекунды) состояний ОИ, а также скорости и путей перераспределения внутренней энергии и колебательной релаксации в долгоживущих (микросекунды) молекулярных анионах. Данные процессы определяют динамическое поведение и распад ОИ по каналам автоотщепления электрона и диссоциации на фрагменты (разделы 3.5, 3.6, 4.5), однако их описание затруднено из-за очевидного проявления ангармонизма, а также различия колебательных спектров ОИ и нейтральной молекулы. Решение указанных задач осложняется не только присутствием в молекулярной системе дополнительного электрона и большой, до нескольких эВ, величиной избыточной внутренней энергии, но и тем фактом, что в настоящее время интерес представляют в основном многоатомные структуры, расчёты которых связаны со значительными затратами компьютерного времени. Следует отметить, что существенный прогресс достигнут в понимании эффектов дальнего действия и образования невалентных состояний ОИ, являющихся во многих случаях промежуточными состояниями, обеспечивающими начальную задержку электрона около молекулы-мишени и приводящими к появлению колебательных резонансов Фешбаха, проявляющихся в спектрах проходящих электронов в виде узких (десятые доли эВ) особенностей, расположенных по энергии ниже первого резонанса формы (раздел 3.1).

Использование результатов спектроскопии ДЗЭ для моделирования биологических процессов на молекулярном уровне (разделы 4.1 и 4.2), а также для понимания электронных процессов в элементах органической электроники (раздел 4.3) требует решения задачи об экстраполяции результатов газофазных экспериментов на наличие конденсированного окружения, являющегося в случае биологических систем многофазным и многокомпонентным. Эта проблема на данный момент далека от решения, хотя и понятно, что его достижение возможно на основе комплексных исследований с помощью нескольких экспериментальных методов, включая исследования электрохимических процессов в растворах и захвата электронов молекулами, внедрёнными в кластеры, в комбинации с моделированием электронного рассеяния при наличии окружения. Отдельной задачей является развитие нового метода оценки сродства к электрону по результатам измерения среднего времени автоотщепления электрона (раздел 4.4), что одновременно решает задачу интерпретации результатов спектроскопии ДЗЭ в реальных условиях эксперимента, т.е. при наличии распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям, а электронов — по энергии. В заключении обозначены перспективы развития данной области, а также возникшие в результате проведённых исследований новые задачи, включая междисциплинарные.

2. Экспериментальные методы исследования резонансного захвата электронов

2.1. Метод электронного роя и техника скрещённых пучков

Для исследования захвата электронов молекулами существуют два основных подхода: метод роя (swarm) электронов, в отечественной литературе также употребляется термин "облако", и эксперименты со скрещёнными пучками (crossed beam technique), описанные в разделе 2.4. Работы на базе первого из этих методов в недалёком прошлом занимали значительную долю в области изучения захвата электронов [64, 65]. В последние два-три десятилетия количество работ, использующих этот подход, явно уменьшается. Прилипание электронов к молекулам в ройных экспериментах изучается при давлении около 1 Торр как на базе послесвечения тлеющего разряда (flowing afterglow) [66], так и на основе подвижности электронов в однородных электрических полях (pulsed Townsend method). Метод Таунсенда развивался в последнее десятилетие в работах групп из Мексики [67–71], Польши [72] и Сербии [73, 74]. В недавних работах швейцарских учёных метод Таунсенда использован для исследований транспорта и кинетики взаимодействия электронов в газах [75, 76], что позволяет определять транспортные параметры электронов и ионов, включая дрейфовую скорость, полное сечение столкновения электронов с молекулами и сечение захвата. Движение электронов происходит в однородном электрическом поле в буферном газе с отрицательным сродством к электрону (инертные газы, N_2 , CO_2) при низкой концентрации исследуемых молекул. Источники электронов работают на основе фотоэлектрического эффекта с использованием УФ-лазера с наносекундной длительностью импульса.

В работах польских исследователей, выполненных методом Таунсенда, зависимость сигнала ОИ от концентрации молекул позволила установить скорость захвата электронов для галогеносодержащих соединений [77–79]. Метод спектрометрии ионной подвижности (ion mobility spectrometry) реализуется на базе дрейфовых труб [80–83] при высоких давлениях, близких атмосферному, а источником электронов является радиоактивный элемент, например, бета-излучение ^{63}Ni , либо фотокатод, облучаемый в УФ-диапазоне. Для исследований захвата электронов используется также отрицательный коронный разряд в инертных газах. Скорость прилипания электронов к молекулам можно определять из зависимости тока электронов от концентрации молекул, а также по моменту регистрации ОИ, движущихся медленнее электронов, что позволяет установить их природу и скорость захвата.

Наибольшее развитие в области пучковых экспериментов связано с использованием времяпролётных масс-спектрометров, а также техники визуализации среза скорости (velocity slice imaging), которая позволяет исследовать не только кинетику захвата электронов, но и динамику этого процесса путём определения симметрии промежуточных состояний ОИ (transient negative ions). Большой вклад в применение времяпролётной техники внесли работы индийских учёных [30, 84–86], которые использовали прибор со скрещёнными пучками и линейный масс-спектрометр для определения абсолютных парциальных сечений ДЗЭ. Исследования молекул в возбуждённых колебательных состояниях проводились с помощью ла-

зера [84–86]. Времяпролётный масс-спектрометр, включающий несколько сегментов для компенсации магнитного поля источника электронов, изготовленный во Фрибурге (Швейцария) и способный измерять эффективные сечения ДЗЭ, в настоящее время функционирует в Праге [87–90].

2.2. Техника визуализации среза скорости

Данный метод основан на технике визуализации карты скорости (velocity map imaging), разработанной для исследования фотоионизации [91–93]. Однако в случае фотонных процессов эксперимент намного проще, чем для электронно-стимулированных реакций. В работах индийских исследователей [86, 94, 95] использован позиционно-чувствительный детектор, что позволяет определять кинетические энергии и угловое распределение ОИ. Анионы, движущиеся с одинаковым импульсом, образуют так называемую ньютоновскую сферу, что приводит к сферическому распределению в пространстве ско-

ростей, как показано на рис. 2. По размеру изображения этой сферы на позиционно-чувствительном детекторе и времени пролёта можно определить кинетическую энергию ОИ и реконструировать процесс их образования.

Применение данной техники для исследований ДЗЭ требует решения нескольких технических задач [30]. Например, необходимо, чтобы электрическое поле в области взаимодействия не влияло на электронный пучок, что требует использования импульсного режима, а влияние вторичных электронов подавляется определённой конфигурацией магнитного поля. Позиционно-чувствительный детектор может быть сконструирован на базе микроканальных пластин и скоростной электроники для определения места попадания ОИ [96, 97]. Более доступным вариантом является применение фосфоресцирующего экрана и накопление данных матрицей ПЗС (прибор с зарядовой связью). Необходимое временное разрешение достигается путём кратковременного (~ 1 нс) включения микроканальной пластины. Задержка между импульсом электронного пучка и включением микроканальной пластины определяется временем пролёта ОИ в области дрейфа. Начиная с пионерских работ Кришнакумара (Krishnakumar) метод получил широкое распространение для исследований ДЗЭ в лабораториях Мумбаи и Калькутты (Индия) [98], Милтон Кейнс (Великобритания) [99, 100], Гейдельберга (Германия) [101], Беркли (США) [97, 101], Оберне (Алабама, США) [102] и в Китае [103–105]. Предполагается [29], что в следующем десятилетии данный метод может быть принят в качестве стандартного инструмента анализа ДЗЭ.

2.3. Поляризованные электроны и регистрация нейтральных фрагментов

Использование поляризованных по спину электронов в облучающем пучке [106, 107] позволяет определять различия в спектрах ДЗЭ энантиомеров и исследовать электронно-стимулированные эффекты в хиральных молекулах [108]. В указанных работах исследован ДЗЭ молекулами камфоры, содержащими атомы галогенов, отрыв которых в виде ОИ происходит наиболее интенсивно. Показано [106, 107], что для данного энантиомера интенсивность отрыва ОИ галогена зависит от поляризации первичного пучка электронов. Данные исследования тесно связаны с гипотезой Вестера – Ульбрихта [46, 109] и требуют развития методов получения поляризованных электронов [110].

До недавнего времени структура нейтральных фрагментов, образующихся при ДЗЭ, определялась из соображений энергетического баланса и наиболее вероятных разрывов связей в молекуле-мишени. Методы квантовой химии (см. далее раздел 3.4) дают возможность рассчитать энергетику ДЗЭ, что позволяет предсказать структуру нейтральных фрагментов даже при отсутствии термохимических данных. В работе [111] представлен метод регистрации нейтральных осколков путём их ионизации электронным ударом сразу после детектирования ОИ. Авторам удалось непосредственно измерить выход дехлорированных радикалов, образованных захватом электронов молекулами CCl_4 [111].

2.4. Масс-анализатор на основе секторного магнитного поля и квадрупольный фильтр

Приведём краткое описание уфимской экспериментальной установки [19], схематически показанной на рис. 3.

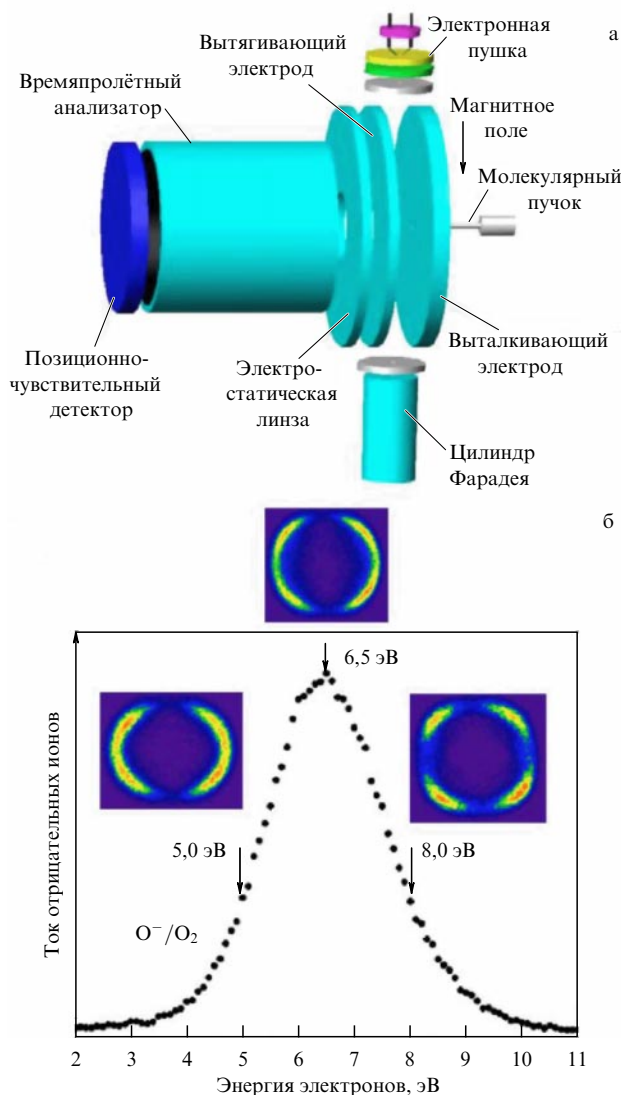


Рис. 2. (В цвете онлайн.) (а) Схематическое изображение техники визуализации среза скорости; (б) ток анионов O^- , образующихся при захвате электронов молекулами O_2 , в зависимости от энергии электронов; срезы скорости, зарегистрированные при трёх указанных энергиях; направление пучка электронов на изображениях — сверху вниз. (Адаптировано из работы [94].)

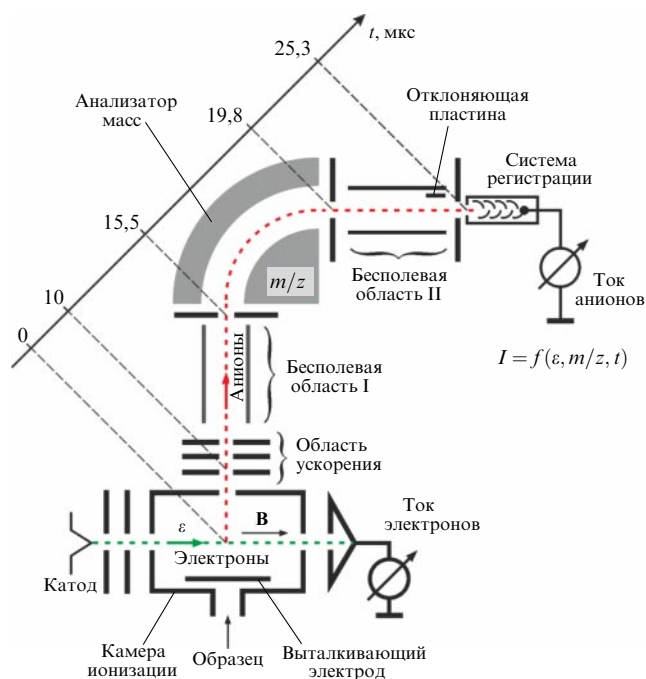


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение метода спектроскопии ДЗЭ с использованием секторного магнитного поля в качестве масс-анализатора. Указаны характерные времена пролёта ионов SF_6^- ($m/z=146$) от момента образования в камере ионизации до регистрации вторичным электронным умножителем.

Данная конструкция не реализует метод скрещённых пучков, поскольку электрон-молекулярное взаимодействие происходит в камере ионизации. Электронный пучок заданной энергии коллимируется продольным магнитным полем и пропускается через пары исследуемого вещества. Токи ОИ, сепарированных по массе с помощью секторного магнитного поля (разрешающая способность 1100, интервал массовых чисел 2–700, ускоряющее напряжение 4 кВ), регистрируются в зависимости от энергии электронов в диапазоне 0–15 эВ. Разброс электронов по энергии, оцениваемый по току ионов SF_6^- , составляет 0,4 эВ при токе пучка 1 мкА. Точность определения положения резонансных пиков составляет $\pm 0,1$ эВ. Шкала энергий электронов калибруется по току анионов SF_6^- , образуемых захватом тепловых электронов молекулами SF_6 , а также NH_2^- из NH_3 (резонанс при энергии 5,65 эВ) и O^- из CO_2 (максимумы при энергии электронов 4,4 и 8,2 эВ).

Благодаря высокой чувствительности измерений могут быть зарегистрированы метастабильные ОИ (раздел 3.5). Измерения среднего времени автоотщепления электронов ($\langle \tau_a \rangle$) от ОМИ, предложенные для времяпролётных анализаторов [112], проводятся путём приложения высокого (2 кВ) напряжения к отклоняющей пластине (см. рис. 3), что позволяет регистрировать только сигнал нейтральных частиц, образованных путём автоотщепления электронов в бесполевоы области II, и по его соотношению с полным сигналом определять величину $\langle \tau_a \rangle$ [19] (разделы 3.6 и 4.4).

Отметим, что для реализации техники скрещённых пучков в настоящее время в основном используются спектрометры ДЗЭ, оснащённые квадрупольным масс-анализатором [113–117] и трохoidalным монохроматором энергии электронов [22], что позволяет уменьшить

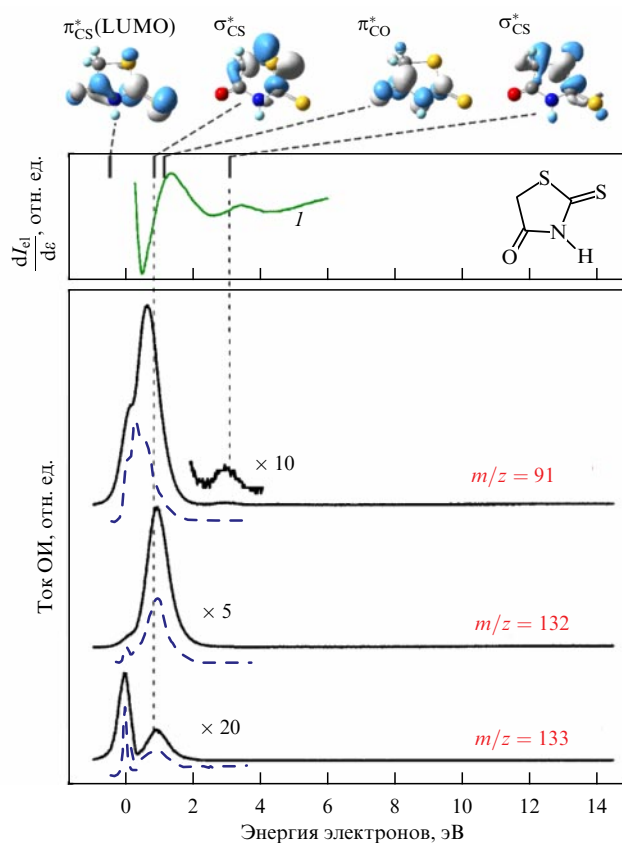


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Токи наиболее интенсивных ОИ в масс-спектре роданина в зависимости от энергии электронов; показано соответствие максимумов токов ОИ с резонансами формы, зарегистрированными в спектре проходящих электронов (зеленая линия I) при энергиях 0,84 и 3,08 эВ, и положениями низколежащих вакантных орбиталей молекулы роданина [119].

разброс электронов по энергии до величин 30–50 мэВ при токах пучка порядка наноампер, как в братиславском эксперименте [118]. Взаимодействие электронного и молекулярного пучков происходит в малой области их пересечения, что наряду с использованием монохроматора приводит к значительному уменьшению токов ОИ. К недостаткам приборов этого типа также относится невозможность регистрации метастабильных ионов и прямого измерения $\langle \tau_a \rangle$ вследствие использования невысокого ускоряющего напряжения (~ 400 В). Однако совместные исследования, проводимые на приборах, существенно отличающихся временной шкалой и чувствительностью, позволяют получить дополнительную информацию об эволюции ОМИ (раздел 3.5).

В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены результаты исследования ДЗЭ молекулами роданина [119, 120] в уфимском эксперименте и на приборе, оснащённом монохроматором энергии электронов с возможностью работы в режиме спектроскопии проходящих электронов (Electron Transmission Spectroscopy) [121]. Последняя техника [7, 8] позволяет определять энергии резонансов в полном сечении рассеяния путём регистрации первой производной по энергии тока электронов ($dI_{el}/d\varepsilon$ на рис. 4), прошедших камеру ионизации, не испытав столкновения с молекулами исследуемого вещества. В спектрах ДЗЭ с высоким разрешением по энергии (синие штриховые кривые на рис. 4) удастся выявить узкие пики на зависимо-

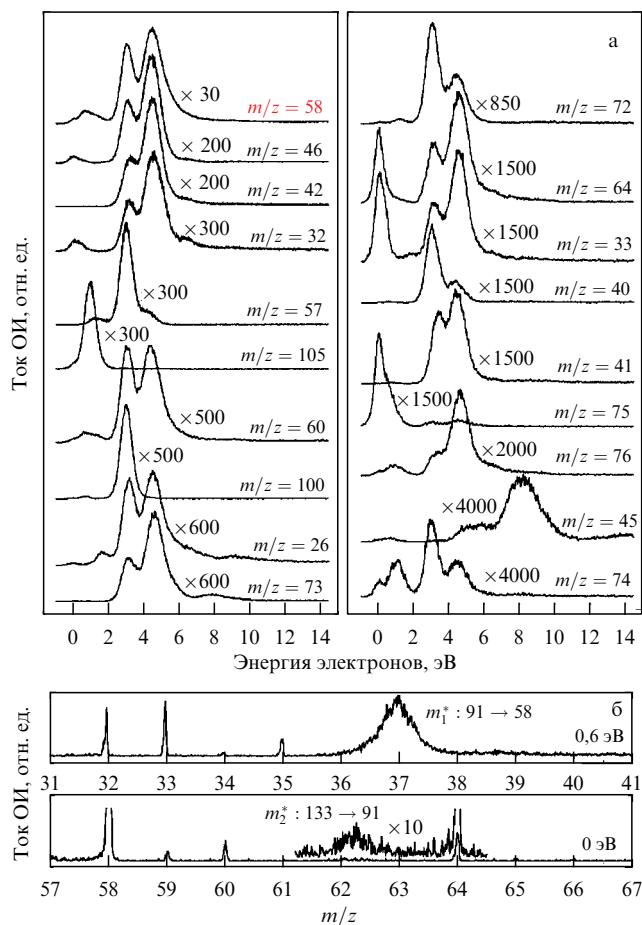


Рис. 5. (В цвете онлайн.) (а) Токи менее интенсивных ОИ в масс-спектре роданина в зависимости от энергии электронов; структуры фрагментов, выделенные красным ($m/z = 58$) здесь и на рис. 4, приведены на рис. 6, остальные — в работе [120]; (б) широкие массовые пики m_1^* и m_2^* , зарегистрированные при фиксированных энергиях электронов (0,6 эВ и тепловых), свидетельствующие о медленных (микросекунды) последовательных распадах ОМИ.

стях сечения от энергии электронов, однако регистрируются только наиболее интенсивные сигналы: долгоживущие ОМИ ($m/z = 133$) и фрагментарные ОИ ($m/z = 132$ и 91), отвечающие выбросу атома водорода и раскрытию цикла с отрывом нейтральной молекулы CH_2CO соответственно. Эксперименты с высокой чувствительностью позволяют выявить множество менее интенсивных распадов ОМИ (чёрные кривые на рис. 4 и 5), метастабильные (раздел 3.5) ОИ (см. рис. 5) и оценить величину $\langle \tau_a \rangle$, что существенно дополняет картину фрагментации молекулы роданина при захвате тепловых электронов (рис. 6).

2.5. Методы формирования молекулярного пучка

Необходимая концентрация молекул исследуемого соединения в области взаимодействия с электронами создаётся, как правило, путём термического испарения при температурах, не превышающих 200–300 °С [14, 15, 19, 121, 122], с характерной средней степенью возбуждения колебательно-вращательных степеней в несколько десятых эВ. В экспериментах на скрещённых пучках используют эффузивный молекулярный пучок, содержащий молекулы с известным запасом колебательной энергии [123], что позволяет также исследовать достаточно

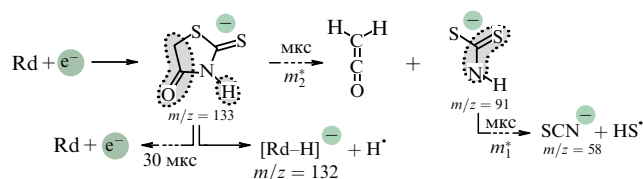


Рис. 6. Схема основных распадов ОМИ роданина (Rd) при захвате тепловых электронов на нижнюю вакантную орбиталь π_{CS}^* (см. рис. 4) по механизму колебательного резонанса Фешбаха; серыми областями отмечены структурные элементы, отрывающиеся в виде нейтральных частиц или ОИ; m_1^* и m_2^* — медленные (микросекунды) распады (см. рис. 5).

резкие температурные эффекты как в сечении ДЗЭ [124], так и при регистрации долгоживущих (микросекунды) ОМИ [125]. Заселение высоколежащих колебательных состояний молекулы-мишени возможно с помощью второго пучка электронов [126], однако эта техника не получила широкого распространения. Дополнительные возможности предоставляет оптическая накачка колебательных степеней свободы [127], а также приготовление электронно-возбуждённых состояний исходных молекул [84, 85, 128], что не только позволяет исследовать эволюцию ОМИ с заданным запасом внутренней энергии, но и находить практические применения [129]. Результаты по захвату электронов молекулами в возбуждённых состояниях представлены в обзоре [130].

3. Теоретические и расчётные методы. Интерпретация экспериментальных результатов

3.1. Эффекты дальнего действия при резонансном рассеянии электронов и невалентные состояния отрицательных ионов

Дальнедействующее взаимодействие электрона с молекулой является причиной образования дипольно-связанных состояний (ДСС) [131, 132], смешивание которых с валентными состояниями может сопровождаться перераспределением избыточной энергии по внутренним степеням свободы [133, 134]. Это приводит к образованию долгоживущих ОМИ либо к диссоциации [135, 136], а сами ДСС рассматриваются как слабо связанные (сотни мэВ) промежуточные состояния (doorway states) [137, 138]. Невалентные состояния ОИ важны при наличии окружения и определяют электронные процессы в сжиженных газах, реакции в межзвёздной среде, радиационное разрушение ДНК [139, 140], что требует экстраполяции результатов газовой фазы на процессы в среде [141–144]. Немногочисленные наблюдения квадрупольно-связанных ОИ [145, 146] приводят к оценкам энергии связи в интервале единиц-десятков мэВ.

Как показано в обзоре [147], подавление эффектов дальнего действия при наличии конденсированного окружения не обязательно приводит к уменьшению сечения ДЗЭ, а может его увеличивать [148, 149], что является ключевым моментом при использовании результатов газофазных экспериментов для описания биохимических процессов (см. далее раздел 4.2). Например, сечение ДЗЭ (отрыв аниона хлора) для молекул CH_3Cl , адсорбированных на поверхности Кг, на пять порядков превышает сечение в газовой фазе [150], что объясняется рос-

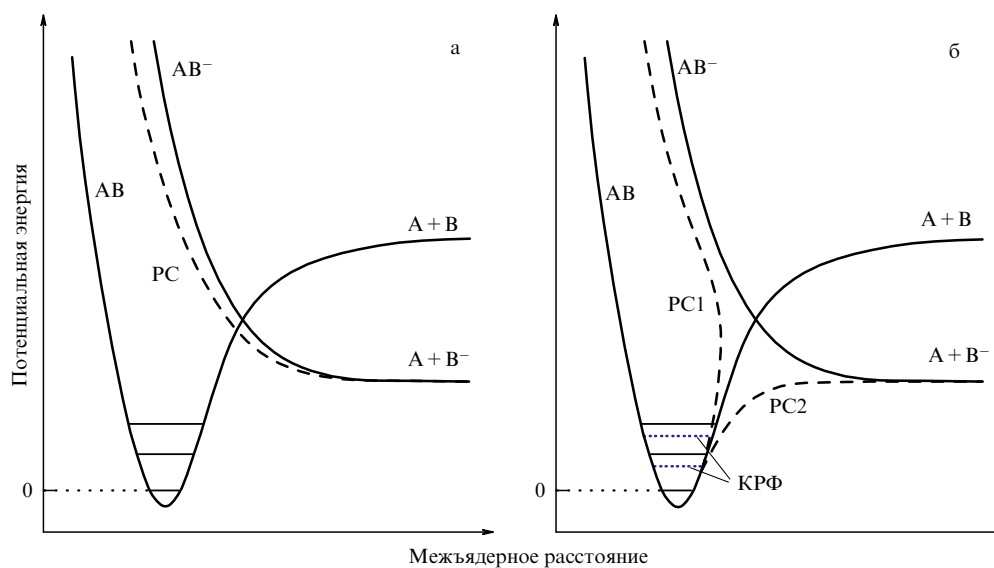


Рис. 7. (В цвете онлайн.) (а) При отсутствии дальнодействующего взаимодействия: АВ — терм нейтральной молекулы (плюс электрон на бесконечности), АВ⁻ — терм отрицательного иона (штриховая линия соответствует одному резонансному состоянию (РС), немного стабилизированному благодаря взаимодействию с континуумом). (б) При наличии дипольного или поляризационного взаимодействия: РС1 и РС2 — адиабатические термы, возникающие благодаря наличию слабо связанного состояния ОИ, квазисвязанные колебательные уровни РС2, расположенные при положительных энергиях, приводят к образованию КРФ. (Адаптировано из работы [25].)

том фактора выживания [12] и, как следствие, резким уменьшением вероятности автоотщепления в конденсированном состоянии за счёт стабилизации ОИ при его взаимодействии с поверхностью [151–153].

Поскольку ДСС во многом обусловлены поляризационными эффектами, в обзоре [147] указано на зачастую некорректные рассуждения о существовании критического значения дипольного момента, составляющего 1,625 Д [154], необходимого для образования ДСС. Правильнее говорить о "слабо связанных" или "диффузных" ОИ, без уточнения сил, ответственных за появление связи, так как энергия связи определяется как дально-, так и короткодействующим взаимодействием [155]. Учёт эффектов дальнодействия возможен в рамках теории R-матрицы [156, 157], которая является расширением модифицированной теории эффективного радиуса (effective range theory) [158] и позволяет описать резонансное рассеяние с помощью формулы Брейта–Вигнера [159]. Успехи теории в описании эффектов дальнодействия при резонансном рассеянии, достигнутые за два последних десятилетия, подробно представлены в работе [147].

Дальнодействующее взаимодействие является причиной возникновения колебательных резонансов Фешбаха (КРФ) [25, 147], как показано на рис. 7. Пусть в отсутствие дальнодействующего взаимодействия существует одно резонансное состояние (РС) — адиабатический терм, показанный штриховой линией на рис. 7а. Колебательные уровни слабо связанного состояния, обозначенные синими пунктирными линиями, лежат ниже колебательных уровней нейтральной молекулы на величину энергии связи (рис. 7б, адиабатический терм РС2). Нулевой колебательный уровень такого композитного состояния [25] может оказаться в связанной области, что соответствует стабильному ОИ, не наблюдаемому при рассеянии свободных электронов. Колебательные же уровни композитного состояния, лежащие в континууме (в несвязанной области с положительными энергиями), соответствуют образованию КРФ, а их распад путём автоотщеп-

ления возможен благодаря кинетическому смешиванию двух резонансных состояний и континуума и проявляется в виде узких пиков, наблюдаемых ниже порога колебательного возбуждения молекулы-мишени в сечениях упругого рассеяния или колебательного возбуждения. Наблюдения КРФ для молекул, имеющих дипольный момент ниже критического значения, и даже неполярных молекул [147] подтверждают тезис о том, что поляризационного взаимодействия достаточно для образования ДСС.

КРФ наблюдаются в сечении отрыва атома водорода от молекул урацила и тимина [135, 160, 161]. Дипольный момент урацила (4,7 Д [162]) значительно превышает критическое значение, т.е. основной вклад ожидается от дипольного взаимодействия. Структура указанных молекул, однако, слишком сложна для применения нелокальной теории резонанса (nonlocal resonance theory), поэтому используется псевдодвухатомное приближение с выделенной координатой реакции (связь N–H). Остальные степени свободы представляются в качестве "замороженного остова", что приводит к адекватному описанию отрыва атома водорода от ОМИ урацила ниже порога возбуждения колебаний связи N–H [163, 164]. Измеренное сечение образования ионов $[M-H]^-$ из муравьиной кислоты (дипольный момент равен 1,42 Д [167] — ниже критического) хорошо согласуется с предсказанием теории (рис. 8). Аналогичный подход позволяет описать узкие ($\sim 0,1$ эВ) резонансы в спектрах проходящих электронов пятичленных гетероциклических соединений (имидазол, пиразол и пиррол), зарегистрированные ниже энергии первого резонанса формы (РФ) [168], как показано на рис. 9. Согласно расчётам [168], эти спектральные особенности обусловлены разрешённым по симметрии смешиванием ДСС с валентным состоянием, ассоциируемым с низколежащей σ_{N-H}^* МО, и не наблюдается для изоказола, в молекуле которого отсутствует связь N–H.

Образование невалентных ОИ также исследуется методом разрешённой по времени фотоэлектронной спект-

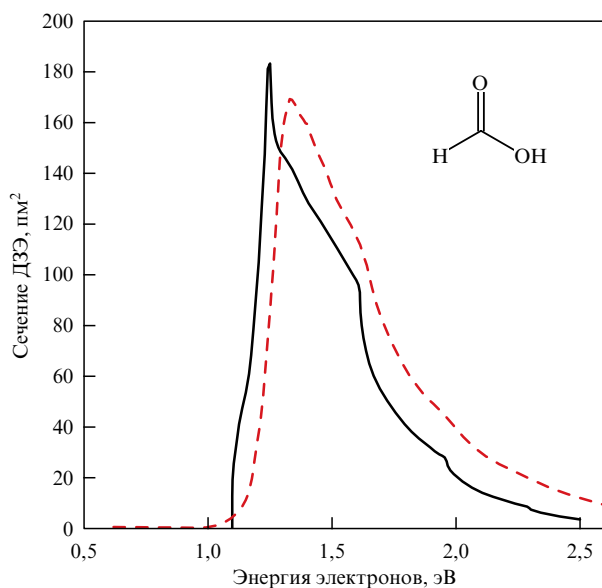


Рис. 8. Сравнение измеренного в эксперименте (красная штриховая кривая) [165] и рассчитанного (чёрная сплошная кривая) [166] сечения выброса атома водорода из отрицательного иона муравьиной кислоты путём разрыва связи O–H. (Адаптировано из работы [147].)

роскопии (time-resolved photoelectron spectroscopy) [134], который позволяет определить природу начального состояния и времена эволюции. Корреляционные силы могут оказаться достаточными для удержания электрона в корреляционно-связанных (correlation-bound) ОИ [169, 170], которые являются переходными при образовании валентных состояний. Например, в работе [171] показано, что перенос электрона с ОИ йода на молекулу гексафторбензола при фотовозбуждении кластера $I-C_6F_6$ приводит к релаксации начального корреляционно-связанного ОИ в валентное состояние на фемтосекундной шкале времени [172, 173]. В качестве обратного процесса можно привести сверхбыструю конверсию возбуждённого валентного ОИ *паракумарин*овой кислоты в ДСС [174].

3.2. Методы *ab initio* в приложении к задачам резонансного рассеяния

Нелокальная теория резонанса [175] позволяет довольно точно характеризовать электрон-молекулярное взаимодействие, но в основном для двухатомных молекул или в псевдодвухатомном приближении, тогда как локальное приближение [176] не описывает пороговые явления. Подходящим выбором является метод R-матрицы [27, 156, 177], который аналогичен нелокальной теории комплексного потенциала и позволяет объяснить многие особенности сечений ДЗЭ (поведение при низких энергиях столкновения, резонансы и температурные эффекты), но применим лишь для достаточно простых структур, например глицина и муравьиной кислоты [166]. Хорошего согласия теории и эксперимента удалось достичь в случае галогенводородов, однако встречаются трудности даже для простейших молекул F_2 и Cl_2 [27].

Методом R-матрицы можно воспользоваться при наличии минимальных знаний по теории рассеяния и квантовой химии, используя пакет программ [178, 179] для расчётов диффузных ОИ, дифференциальных и транс-УФН, т. 192, № 2

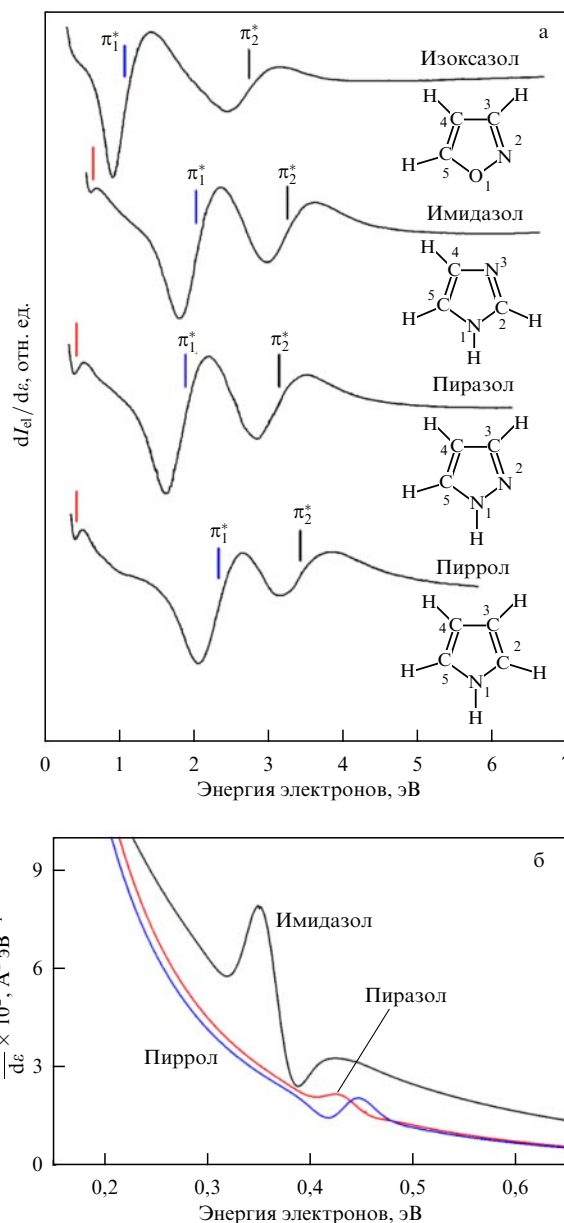


Рис. 9. (В цвете онлайн.) (а) Узкие особенности около 0,45 эВ (красные чёрточки) на спектрах проходящих электронов имидазола, пиразола и пиррола; первые резонансы формы — захват электрона на нижнюю вакантную π_1^* -МО — расположены при энергиях 1,90, 1,87 и 2,33 эВ соответственно (синие чёрточки); (б) расчётная зависимость первой производной сечения рассеяния от энергии электронов, объясняющая наблюдение резонансов при низких энергиях [168].

портных сечений рассеяния. Простой способ оценки сечения ДЗЭ, основанный на расчётах сечений образования резонансных состояний и факторов выживания [180], адекватно описывает экспериментальные результаты для простых молекул (рис. 10). Использованию более специализированных программ [182] посвящён обзор [183]. Помимо метода R-матрицы существует ряд теоретических подходов для описания электрон-молекулярного рассеяния [184, 185], включая методы на основе вариационного принципа Кона (Kohn) [186] и Швингера (Schwinger) [187]. Описание последней техники и примеры расчётов сечений ДЗЭ и интегральных сечений для галогенпроизводных урцила приведены в работе [188].

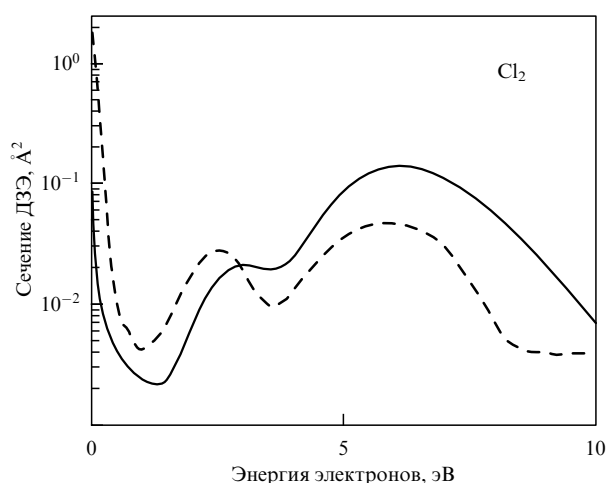


Рис. 10. Измеренное сечение ДЗЭ для молекулы Cl_2 в зависимости от энергии электронов [181] (штриховая линия) в сравнении с результатом расчётов с помощью программного пакета Quantemol-N [178] (сплошная линия). (Адаптировано из работы [180].)

3.3. Моделирование диссоциации отрицательных ионов методами молекулярной динамики

Методы молекулярной динамики не описывают автоотщепление электрона, но подходят для моделирования финальных стадий ДЗЭ, что реализовано в пакете программ [189, 190] для описания мономолекулярного распада ионов с использованием статистического приближения [191]. Современное состояние теории позволяет расширить типичную временную шкалу (5–10 пс) до наносекунд, однако микросекундный интервал, соответствующий метастабильным распадам в масс-спектрометрическом эксперименте [192, 193], остаётся недостижимым. Указанный пакет использовался для определения относительных интенсивностей фрагментов и характерных времён реакций для производных ацетонитрила и цианамида при захвате электронов с энергиями 0–20 эВ [194]. Данная модель основана на идее (раздел 3.6) о релаксации ОМИ в основное электронное состояние и внутримолекулярном перераспределении внутренней энергии, что типично для структур с положительным сродством к электрону, превышающим 0,5 эВ [193]. Динамику ОМИ можно исследовать с помощью гибридных функционалов ТФП в комбинации с *ab initio* методами молекулярной динамики, например, для предсказания наблюдаемых разрывов связей нуклеозидов [195], а также сложных перегруппировок атомов в ОМИ фторпроизводных толуола, анилина и фенола [196]. В работах [197, 198] показано, что при ДЗЭ молекулами хлоралкилбензолов вида $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$, $n = 0-4$ [199], время разрыва связи $\text{C}-\text{Cl}$ в анионе составляет десятки фемтосекунд и немонотонно зависит от длины алкильного заместителя.

Электронно-стимулированный распад хлорэтана исследован в работе [200] на основе смешанного квантово-классического подхода [201], отличающегося от предыдущих попыток [202, 203] учётом всех колебательных степеней свободы молекулы-мишени. Энергии резонансов вычислялись методами, подходящими для расчёта валентных связанных состояний ОИ, а ширины — с помощью комбинации расчётов связанных состояний и теории рассеяния. Показано [200], что автоотщепление

электрона требует времени порядка 10 фс, а его захват на МО σ -типа по механизму РФ приводит к быстрой стабилизации ОМИ за счёт изменения длины связи $\text{C}-\text{Cl}$; предсказана температурная зависимость, величина и форма сечения образования Cl^- . Рассматриваемые методы способны моделировать ДЗЭ при наличии окружения, например, были выявлены эффекты сольватации на финальной стадии электронно-стимулированной диссоциации молекулы тимина [204].

3.4. Квантово-химические расчёты для оценки положения резонансов формы и порогов появления фрагментов

Современные программные пакеты [205, 206] позволяют проводить оценки молекулярных свойств, необходимых для интерпретации спектров ДЗЭ, резонансный характер которых в области энергий до первого электронного возбуждения (≤ 4 эВ) определяется энергиями вертикального захвата электронов (VAE — Vertical Attachment Energy) [7, 8, 121]. Значения VAE можно оценить с помощью расчётов энергий вакантных МО (VOE — Virtual Orbital Energy) методами Хартри–Фока (HF) или ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP и стандартного базисного набора 6-31G(d), несмотря на то что расчёты ОИ сопряжены с трудностями [207], не возникающими при расчётах положительных ионов или нейтральных молекул. Однако существует линейная корреляция [199, 207–209] между экспериментальными VAE [210, 211] и VOE нейтральных молекул, рассчитанных в базисах, не содержащих диффузных функций. Эмпирически определяемые параметры этого линейного соотношения зависят от типа МО (σ^* или π^*) и приводят к более точным оценкам для близких по строению молекул.

Соотношение $\text{VAE} = 0,8054 \times \text{VOE} + 1,2110$ получено на основе расчётов методом B3LYP/6-31G(d) для соединений, имеющих МО π^* -типа, включая гетероароматические углеводороды [199], а соотношение $\text{VAE} = (\text{VOE} - 2,12)/1,87$ — при использовании метода HF/6-31G(d) для π^* -МО хлорпроизводных салициловой кислоты [212]. Энергии $\sigma_{\text{C}-\text{Cl}}^*$ орбиталей масштабируются выражением $\text{VAE} = 0,8111 \times \text{VOE} + 1,6097$, полученным методом B3LYP для хлорпроизводных алканов [213], либо $\text{VAE} = (\text{VOE} - 2,83)/1,11$ при расчётах методом HF [214]. Отметим, что РФ, связанные с захватом электрона на σ^* -МО, являются короткоживущими и слабее выражены на спектрах, нежели π^* -резонансы. По этой причине значения σ^* -VAE, получаемые данным методом, обычно менее точны, чем π^* -VAE [32].

Кроме масштабирования энергии нижней вакантной МО, первое вертикальное сродство к электрону (E_{A_v}) можно рассчитать по разности полных энергий основного состояния нейтральной молекулы и ОМИ в оптимальной геометрии молекулы, например, в зарекомендовавшем себя [192, 199] базисе 6-31+G(d). Адиабатическое сродство к электрону (E_{A_a}) можно оценить по разности полных энергий основных состояний нейтральной молекулы и ОМИ, рассчитанных в своей оптимальной геометрии. При выборе больших базисных наборов возрастает вероятность того, что орбитали, занятые непарным электроном (single occupied molecular orbital), будут представлены не имеющей физического смысла диффузной функцией [199, 208, 215]. Для определения структур осколочных ОИ и нейтральных фрагментов рассчиты-

ваются термодинамические пороги их образования как разности полных энергий основного состояния нейтральной молекулы и суммарной энергии продуктов распада. Опыт проведения таких расчётов свидетельствует о том, что метод V3LYP/6-31+G(d) является подходящим для подобных оценок [119, 120].

3.5. Кинетические уравнения распада отрицательных молекулярных ионов

Образование ОМИ и осколочных ионов в спектроскопии ДЗЭ описывается кинетическими уравнениями первого порядка, а наблюдаемые относительные интенсивности токов ОИ зависят от временного окна эксперимента. Время вытягивания ОИ из камеры ионизации (см. рис. 3) зависит от величины выталкивающего и вытягивающего потенциалов, составляющих, как правило, доли вольта, и оценивается величиной 10 мкс для ионов SF_6^- [19, 193]. После ускорения ОИ последовательно проходят бесполовую область I, область селекции по массам, бесполовую область II и достигают системы регистрации. Пролёт через каждую из областей I и II для ионов SF_6^- занимает около 5,5 мкс, а внутри анализирующего магнита — 4 мкс, т.е. от момента образования ионов SF_6^- до их регистрации проходит около 25 мкс.

За время пролёта ОМИ могут либо потерять избыточный электрон, либо диссоциировать, что описывается кинетическими уравнениями первого порядка

$$M^-(t) = M_0^- \exp [- (k_a + k_d)t], \quad (1)$$

$$R^-(t) = M_0^- \frac{k_d}{k_a + k_d} \left[1 - \exp [- (k_a + k_d)t] \right], \quad (2)$$

где M_0^- — количество молекулярных ионов в момент образования ($t = 0$), k_a и k_d — константы скорости автоотщепления и диссоциации, $R^-(t)$ и $M^-(t)$ — количество осколочных ионов и ОМИ в момент времени t . Все осколочные ионы, образовавшиеся внутри камеры ионизации, регистрируются как "нормальные" узкие массовые пики, отвечающие целым значениям массовых чисел. Если ОИ M^- распадается посредством реакции $M^- \rightarrow m^- + \text{нейтральный фрагмент}$ после выхода из камеры ионизации, т.е. в области действия ускоряющего потенциала или в бесполовой области I, то он детектируется как метастабильный пик большой ширины с кажущейся массой m^* (рис. 5б), которую можно рассчитать как [216, 217]

$$m^* = \frac{m^2}{M}. \quad (3)$$

Метастабильные пики являются экспериментальным свидетельством того, что распад M^- произошёл на микросекундной шкале времени.

Использование выражений (1) и (2) для оценки количества ОМИ и осколочных анионов позволяет объяснить [218] различие их относительных интенсивностей, что регистрируется на приборах с различными временными окнами, а именно с использованием секторного магнитного анализатора (см. рис. 3) и квадрупольного масс-фильтра с временами экстракции и пролёта до регистрации, равными 20 и 200 мкс соответственно. Спектры ДЗЭ бромобифенила [219], полученные на приборах с различными временными параметрами, радикально различаются, но описанный подход позволяет согласовать ре-

зультаты экспериментов, что снимает проблему их воспроизводимости.

3.6. Статистический подход для описания автоотщепления электрона

Процесс ДЗЭ многоатомными молекулами является многостадийным [19] и включает захват электрона молекулой с образованием временно живущего ОМИ, а также его последующую эволюцию, что подразумевает переход в другие электронно-колебательно-вращательные состояния с возможной потерей энергии на излучение, автоотщепление и диссоциацию. Эти конкурирующие процессы характеризуются константами распада, которые позволяют судить о механизме перераспределения избыточной энергии в ОМИ. Подчёркнём, что трактовка ДЗЭ как многостадийного процесса возможна только в случае, когда время жизни комплекса молекула + электрон больше времени пролёта электроном расстояния, равного эффективному диаметру молекулы¹. Только тогда захват электрона носит резонансный характер и при тепловых энергиях происходит по механизму КРФ, а при надтепловых — по механизму РФ или электронно-возбуждённого резонанса (ЭВР) [19]. При радиационном захвате электрон оказывается в связанном состоянии из-за потерь энергии на излучение, что возможно при любой энергии столкновения. Несмотря на отсутствие экспериментальных данных, теоретические оценки показывают [222], что сечения радиационного захвата пренебрежимо малы, т.е. эволюция ОМИ определяется избыточной энергией, равной

$$E_{exc} = E_{vib} + \Delta + E_{rot} + EA_a + \varepsilon, \quad (4)$$

где E_{vib} — запас колебательной энергии (выше энергии нулевых колебаний) молекулы-мишени, Δ — разница энергий нулевых колебаний молекулы-мишени и ОМИ, E_{rot} — первоначальный запас вращательной энергии молекулы-мишени, ε — энергия налетающего электрона. Перераспределение E_{exc} по электронно-колебательно-вращательным степеням свободы ОМИ определяет всё многообразие эволюционных процессов, которые носят статистический вероятностный характер.

Автоотщепление электрона играет ключевую роль в понимании процессов ДЗЭ, а знание соответствующей константы распада позволяет отличить "медленные" статистические процессы распада от "быстрых" динамических [223]. К сожалению, методом спектроскопии ДЗЭ невозможно одновременно измерить константы распада по каналам диссоциации и автоотщепления, а приходится говорить о суммарной константе распада ОМИ. Тем не менее процессы автоотщепления можно изучать в "чистом" виде, когда диссоциация невозможна по причине недостатка энергии, что обычно наблюдается в тепловой и ближней надтепловой области энергий электрона ($\sim 0 - 2$ эВ). Именно о таких процессах далее пойдёт речь.

¹ Это не всегда так. Например, при ДЗЭ молекулами H_2 время жизни связанного состояния сравнимо с временем свободного пробега электроном расстояния, равного диаметру молекулы H_2 [220]. Это так называемый прямой процесс ДЗЭ без образования промежуточного долгоживущего комплекса. Для интерпретации и расчётов подобных прямых процессов применяется квантовая теория рассеяния в системе нескольких частиц [221].

Таблица. Экспериментальные значения времён жизни ОМИ (границы временного окна на статических и времяпролётных масс-спектрометрах приведены при ускоряющем напряжении 4 кВ)

ОМИ	τ_a , мкс	Ссылка	Тип масс-спектрометра	Границы временного окна, мкс	
				Нижняя	Верхняя
SF_6^-	150	[236]	Статический масс-спектрометр МИ-1201	24	30
	10	[112]	Специально сконструированный времяпролётный масс-спектрометр	~ 1	6
	25	[223]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	9
	25,8	[244]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	9
	32	[245]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	9
	70	[226]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	68	[227]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	67	[246]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	28
	500	[247]	Масс-спектрометр ИЦР	~ 1	~ 1000
	$50-10^4$	[229]	Масс-спектрометр ИЦР	~ 1	~ 10^4
$C_6H_5NO_2^-$	90	[236]	Статический масс-спектрометр МИ-1201	22,5	27,5
	47,3	[227]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 3015)	~ 1	25,6
	17,5	[224]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	8,1
$C_6F_6^-$	35	[236]	Статический масс-спектрометр МИ-1201	27,2	33,9
	12	[248]	Времяпролётный масс-спектрометр Bendix (модель 14-206)	~ 1	10

Константа распада ОМИ путём автоотщепления k_a связана с измеряемым временем жизни τ_a как $k_a = 1/\tau_a$. Предполагая, что ОМИ распадаются по экспоненциальному закону и физически не различимы, выбирая на траектории ОМИ любое удобное "временное окно" $\Delta t = t_1 - t_2$ и измеряя в ионном пучке отношение заряженной I_i и нейтральной компоненты I_n , искомое τ_a можно найти как

$$\tau_a = \frac{\Delta t}{\ln(1 + I_n/I_i)}. \quad (5)$$

Очевидно, что в случае экспоненциального распада τ_a не зависит ни от временных границ t_1 и t_2 , ни от размеров Δt временного окна.

По мере накопления экспериментальных данных становилось ясно, что с экспоненциальным законом распада ОМИ "что-то не так". Молекула SF_6 , широко используемая в качестве репера при измерении τ_a , образует долгоживущие ОМИ SF_6^- при близкой к нулю энергии электронов, а измеренные значения τ_a имеют рекордный разброс по величине (таблица). При экспоненциальном распаде ОМИ расхождение величин τ_a почти на три порядка невозможно объяснить фокусировкой нейтральных и заряженных частиц, условиями в источнике ионов (температура, давление, распределение электронов по энергиям) и эффективностью детектирования [112, 224–227]. Указанные факторы способны привести к систематическим ошибкам при измерении τ_a на разных приборах, но величина этой погрешности (вплоть до 1000 %) стимулировала поиск иных причин наблюдаемого явления. Авторы работ [226, 227], ссылаясь на работу Клотса [228], указывают на возможное происхождение разногласий при измерениях τ_a с точки зрения квазиравновесной теории (КРТ) [225]: даже при захвате моноэнергетических

электронов начальное тепловое распределение молекулы-мишени приводит к тому, что ОМИ образуются с разной избыточной энергией, а значит, и с различными τ_a , т.е. их распад носит неэкспоненциальный характер, а τ_a зависит от временного окна и температуры камеры ионизации.

Впервые неэкспоненциальность распада SF_6^- экспериментально подтвердилась на масс-спектрометре ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) [229]. В зависимости от времени наблюдения τ_a изменялось от 50 мкс до 10 мс. Аналогичные результаты получены для SF_6^- и $C_6F_6^-$ при переносе ридберговских электронов [230, 231], в экспериментах с электростатическим круговым накопителем [232] и на статическом масс-спектрометре для *o*-карборана-12 [233], что фактически подтверждает гипотезу [228] о необходимости учёта распределения молекулы-мишени по энергии в рамках КРТ [225, 228] и статистической теории RRKM (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus) [234, 235]. При неэкспоненциальном распаде величина τ_a , измеряемая по методу Эдельсона–Хвостенко [19, 112], не является характеристикой собственно ОМИ, а отражает эволюцию статистического ансамбля, т.е. является средним $\langle \tau_a \rangle$. Теоретический подход [249] позволяет рассчитать τ_a в зависимости от энергии налетающего электрона, но не учитывает температурной зависимости. Модель [5] описывает τ_a для разных колебательных состояний молекулы-мишени в случае предельно высоких температур, когда колебания ядер можно считать классическими. Для количественной оценки $\langle \tau_a \rangle$ подходит одномерная статистическая модель [250, 251], однако количественное согласие достигается только при энергиях выше максимума наблюдения ОМИ.

Параметры молекул и взаимодействующих с ними электронов, определяющие $\langle \tau_a \rangle$, можно условно разделить на индивидуальные и коллективные. К первым

относятся сродство к электрону, сечение захвата, колебательные частоты, число активных степеней свободы молекулы и энергия электрона. Ко вторым — характеристикам статистического ансамбля — температура, распределение молекул-мишеней по колебательной энергии и распределение электронов по кинетической энергии. Рассмотренные модели для оценки $\langle \tau_a \rangle$ фактически используют средние значения коллективных параметров в качестве индивидуальных. При этом $\langle \tau_a \rangle$ не зависит от временного окна, труднообъясним разброс экспериментальных значений $\langle \tau_a \rangle$, плохо воспроизводится зависимость $\langle \tau_a \rangle$ от температуры и энергии электронов. Этим недостаткам лишены модели, напрямую учитывающие распределение молекул по колебательным состояниям и электронов по энергиям.

В модели многоэкспоненциального распада [236] ОМИ распределены по группам, характеризующимся своим τ_a и подчиняющимся экспоненциальному закону распада. Чем больше размеры временного окна и чем дальше его границы от момента захвата электрона ($t = 0$), тем более долгоживущие ОМИ будут зарегистрированы. При захвате тепловых электронов, т.е. образовании КРФ [19, 237], распределение ОМИ по величине избыточной энергии определяется распределением молекул по колебательным состояниям, для нахождения которого использовано квантовое приближение и статистика Больцмана. Количественная оценка τ_a в зависимости от колебательного возбуждения молекулы проведена в рамках модели Илленбергера – Смирнова – Компанейца (ИСК) [5], а именно

$$\tau_a = \tau_0 \frac{n(R^-)}{n(R_m)}, \quad (6)$$

где τ_0 — характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, $n(R_m)$ и $n(R^-)$ — число колебательных состояний при конфигурации ядер, ответственной за захват электрона и соответствующей максимальной энергии связи электрона, другими словами — число колебательных состояний молекулы и ОМИ. Модель является следствием теории RRKM [235], основана на приближении Борна – Оппенгеймера и на предположении, что избыточная энергия ОМИ полностью перешла в его колебательную энергию. Результаты, полученные в работе [236] с учётом только распределения молекул по колебательным состояниям, качественно описывают значения τ_a для SF_6^- , $C_6H_5NO_2^-$ и $C_6F_6^-$, измеренные на статических, времяпролётных и ИЦР-масс-спектрометрах, включая зависимость от температуры и временного окна. Расчёты для 9,10-антрахинона [238], фталимида, пиромеллитового диимида [193] и азобензола [239] показали, что наилучшее согласие с экспериментом получается при учёте ещё и разброса электронов по энергии. В качестве примера на рис. 11 и 12 приведены экспериментальные и расчётные зависимости для соединений, образующих долгоживущие ОМИ как в тепловой, так и в надтепловой области энергий столкновения [193].

Все существующие на сегодняшний день модели, описывающие процесс автоотщепления электрона, подтверждают его статистический характер и по сути являются разновидностями теорий КРТ и RRKM для реакций мономолекулярного распада. Помимо формулы (6) для расчёта константы автоотщепления, используются выражение для микрочанонической константы скорости рас-

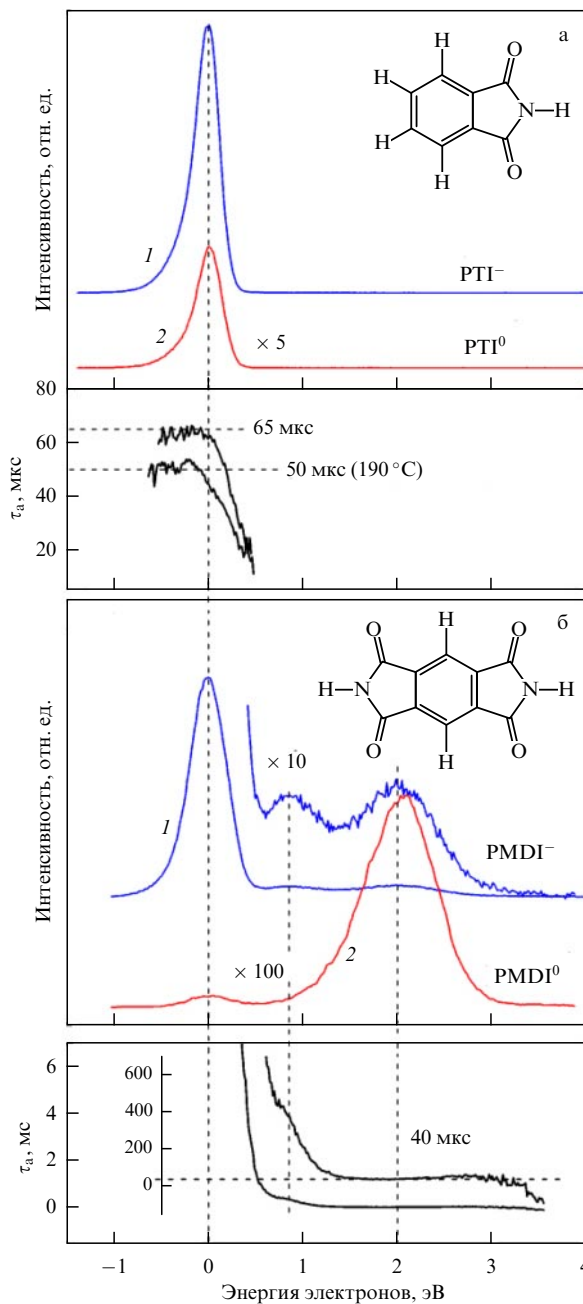


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Токи ОМИ (синяя линия 1), сигнал нейтральной компоненты (красная линия 2) и полученные по формуле (5) величины $\langle \tau_a \rangle$ для (а) фталимида (PTI) при температуре стенок камеры ионизации 90 °С и (б) пиромеллитового диимида (PMDI) при 190 °С в зависимости от энергии электронов. Приведена также кривая для $\langle \tau_a \rangle$ ОМИ PTI, зарегистрированная при температуре 190 °С, для сравнения с аналогичной зависимостью в PMDI.

пада [240–242] и формула Аррениуса [219, 243]:

$$k(E_{\text{exc}}) = \frac{W^\#(E_{\text{exc}} - EA_a)}{h\rho(E_{\text{exc}})}, \quad (7)$$

$$k(E_{\text{exc}}) = k_0 \exp\left(-\frac{EA_a}{k_B T_{\text{ion}}}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{NEA_a}{E_{\text{exc}}}\right), \quad (8)$$

где $W^\#(E_{\text{exc}} - EA_a)$ — сумма состояний в активированном комплексе в интервале энергий от нуля до $E_{\text{exc}} - EA_a$, $\rho(E_{\text{exc}})$ — энергетическая плотность состоя-

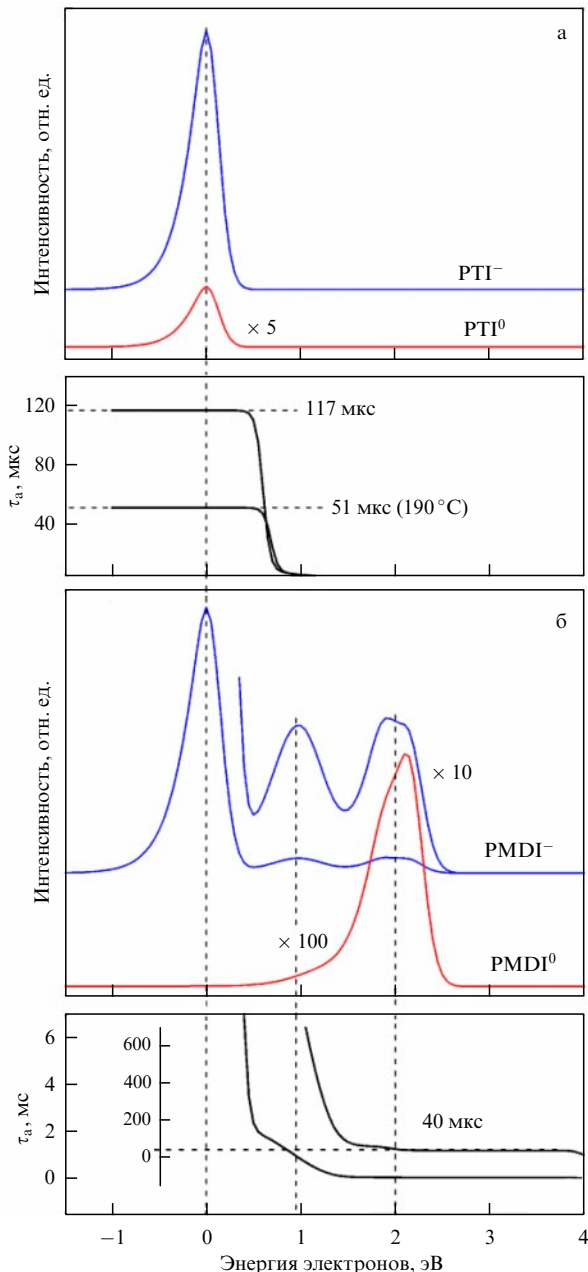


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Расчётные зависимости, демонстрирующие практически количественное согласие с результатами эксперимента на рис. 11, полученные в рамках многоэкспоненциальной модели для (а) фталимида (КРФ при тепловой энергии электронов) и (б) пиромеллитового диимида (помимо КРФ, на токе ОМИ наблюдаются максимумы около 1 и 2 эВ, соответствующие образованию резонансов формы).

ний ОМИ, k_0 — частотный фактор, N — число колебательных степеней свободы.

Несмотря на очевидные успехи теоретических моделей, описывающих автоотщепление, до сих пор не ясен вклад излучения и вращательных степеней свободы в перераспределение E_{exc} . Влияние вращения определяется законом сохранения момента импульса для ОМИ как для изолированной системы и взаимодействием колебательной и вращательной подсистем. Вращательная характеристическая температура многоатомных молекул составляет доли градусов Кельвина. При температурах эксперимента ($\sim 360\text{--}500\text{ К}$) все три вращательные сте-

пени свободы молекулы возбуждены и приходящаяся на них энергия $3k_B T/2$ практически не изменяется при захвате электрона. В дальнейшем переход части энергии E_{exc} во вращательную подсистему ОМИ зависит только от взаимодействия с колебательной подсистемой. В модели нежёсткого ротатора это взаимодействие относительно невелико [252], по крайней мере, при невысоких ($\sim 1\text{--}3$) колебательных уровнях возбуждения осциллятора. При высокой степени равномерного распределения E_{exc} по всем колебательным степеням свободы ОМИ это приближение должно хорошо выполняться для всех осцилляторов.

Обсуждая роль излучения в процессах перераспределения избыточной энергии, предполагают, что ОМИ не излучает энергию в течение всего промежутка времени τ_a . Действительно, сброс избыточной энергии в виде излучения должен стабилизировать ОМИ, что приводило бы к резкому увеличению измеряемого значения $\langle \tau_a \rangle$; этого не наблюдается в экспериментах и с теоретической точки зрения объясняется малостью коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения. Среднее время жизни с испусканием фотона обратно пропорционально кубу частоты спонтанного перехода [253], что для электронных состояний составляет величину порядка 10^{-8} с, а для колебательных — порядка 10^{-2} с. Электронные переходы с излучением энергии важны на стадии стабилизации ОМИ с переходом в основное электронное состояние. Их роль мала из-за конкуренции с безызлучательными переходами (см. далее разделы 4.4 и 4.5), а роль внутримодовых колебательных переходов мала, так как их время жизни лежит за пределами временного окна эксперимента [254]. К этим аргументам стоит добавить, что из-за взаимодействия колебательных мод ОМИ между ними происходит быстрый обмен энергией со скоростью $\sim 10^{13}\text{ с}^{-1}$, что эквивалентно времени перехода от одного колебательного состояния к другому за время $\sim 10^{-13}$ с. Очевидно, что в этом случае время жизни возбуждённого состояния отдельного осциллятора не может "дотянуть" до миллисекунд ни при каких условиях. При этом вопрос, не происходит ли излучение непосредственно при межмодовом обмене энергией, остаётся открытым.

В заключение данного раздела заметим, что зависимость констант автоотщепления от E_{exc} согласно формулам (6)–(8) в настоящее время не имеет прямой экспериментальной проверки. Главная причина — невозможность "приготовить" ОМИ в определённых, близких по энергии электронно-колебательно-вращательных состояниях. Из-за распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям и электронов по энергии разброс величин E_{exc} для ОМИ находится в диапазоне от нескольких десятых до нескольких единиц эВ [192, 239], ширина которого зависит от числа атомов в молекуле, колебательных частот и температуры. В связи с этим представляют интерес эксперименты на скрещённых пучках, в которых молекулярный пучок образуется после прохождения сверхзвукового сопла [255, 256], т.е. практически все молекулы оказываются в основном электронно-колебательном состоянии, что подавляет фрагментацию и делает автоотщепление доминирующим каналом распада ОМИ. Одновременное уменьшение разброса электронов по энергии даёт возможность экспериментальной проверки формул (6)–(8) при энергии $E_{\text{exc}} = EA_a$, а также зависимости сечения захвата тепловых

электронов от величины колебательного возбуждения. В частности, предположение [239] о резкой зависимости этого сечения от взаимного расположения термов молекулы и ОМИ можно подтвердить отсутствием тока ОМИ при тепловой энергии в экспериментах со сверхзвуковым соплом.

4. Некоторые современные направления исследований диссоциативного захвата электронов

4.1. Механизмы радиационного повреждения клеток

Непосредственное взаимодействие радиации с живыми тканями не вызывает генотоксичных эффектов, но приводит к образованию вторичных продуктов: ионов, радикалов и электронов. Последние образуются наиболее эффективно, в количестве около 50000 на 1 МэВ энергии первичного излучения [257], и приходят в тепловое равновесие с окружением на пикосекундной шкале времени. В результате независимо от типа первичных частиц вдоль их треков создаются области локализации электронов с энергиями до 30 эВ и максимумом распределения около 9–10 эВ. Как было установлено в начале XXI столетия [49, 259, 260], эти электроны являются одной из основных причин разрушения молекул ДНК [258] и белков [259] по механизму ДЗЭ. В частности, показано [49], что электроны с энергиями в диапазоне 3–20 эВ вызывают разрывы спиралей либо нарушают сверхспиральную структуру ДНК. Зависимости интенсивности таких повреждений от энергии электронов носят резонансный характер и соответствуют резонансам, наблюдаемым при ДЗЭ в газовой фазе составляющими ДНК [260]. Этим результатом инициировано множество работ (например, [164, 261]), посвящённых ДЗЭ молекулами, моделирующими различные части ДНК и РНК. Исследования азотистых оснований [161] открыли обширную область применения результатов ДЗЭ в радиационной химии. Показано [154], что важную роль в процессах разрушения живых тканей и возникновении мутаций под действием ионизирующего излучения играют механизмы образования первичного связанного состояния ОИ [164].

Приложение результатов исследований ДЗЭ к проблемам лучевой терапии имеет ещё более короткую историю [262]. Радиосенсибилизация — увеличение чувствительности клеток к действию ионизирующего излучения с помощью химических соединений — важна в лучевой терапии, которая представляет собой способ доставки высоких доз радиации к опухолевым участкам с целью вызвать гибель раковых клеток, сводя к минимуму повреждающий эффект для здоровых тканей. Предполагается, что препараты платины, например цисплатин, препятствуют репликации ДНК благодаря способности встраиваться в структуру этой молекулы, тем самым усиливая повреждающие эффекты радиации. Радиосенсибилизирующая способность препаратов платины связана с активацией молекул при захвате электронов с образованием отрицательно заряженных и нейтральных фрагментов по механизму ДЗЭ. Обнаружено, что отрыв двух атомов хлора от молекулы цисплатина [263] происходит аналогично активации данного соединения с образованием комплекса $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^-$, ответственного за подавление репликации ДНК, как схематически показано на

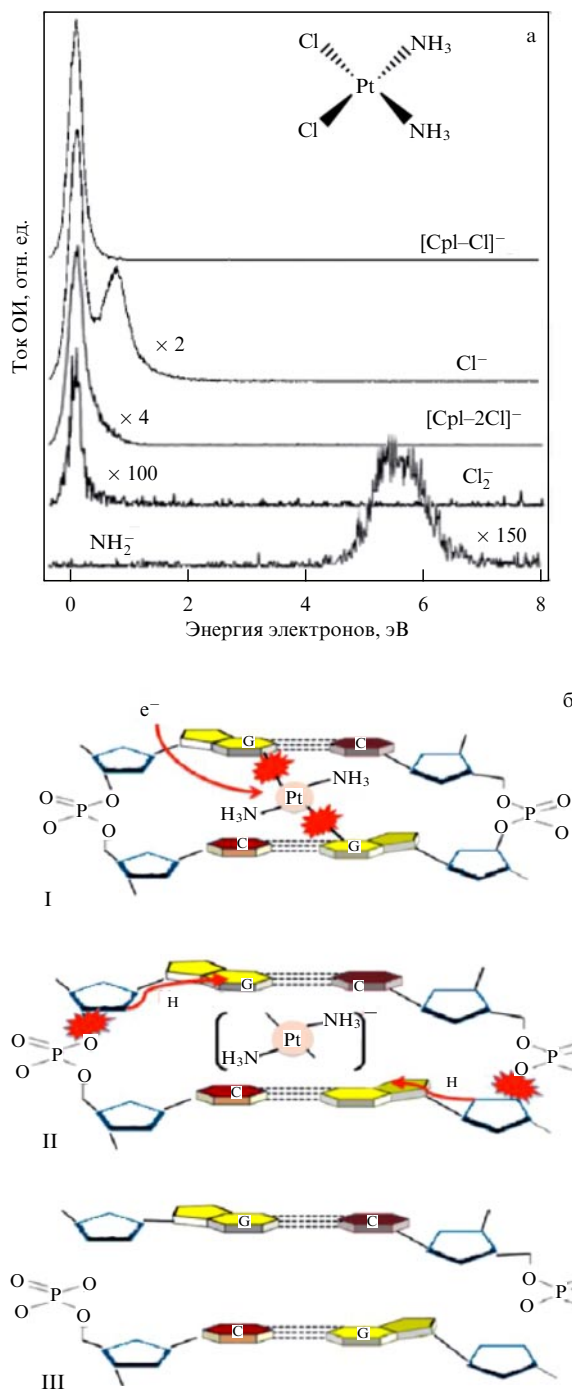


Рис. 13. (В цвете онлайн.) (а) Токи ОИ, образующихся при ДЗЭ молекулами цисплатина (Cpl), в зависимости от энергии электронов; (б) предлагаемый механизм сенсбилизирующего действия цисплатина, обусловленного двойным разрывом спиралей ДНК: I — захват электрона остатком молекулы Cpl в области пары гуанин (G)–цитозин (C), II — разрыв связей Pt–G и захват атомов водорода радикалами гуанина, III — нарушение спиральной структуры. (Адаптировано из работ [263, 264].)

рис. 13. Множество статей посвящено исследованиям электронно-акцепторных свойств радиосенсибилизаторов, например, 2-фторадеина [265], хлор- и бром-производных пиримидинов [266], гидроксикарбамида [267], производных урацила [268], таурина и тиопролина [269], бромаденина [270], бромида платины [271], нитроимидазолов [272], мизонидазола [273]. Исследован ДЗЭ для

аминокислот [274, 275], пептидов [276–279], нуклеозидов [280] и модельных соединений [168, 281]. Основные результаты обобщены в монографии [282] и обзорах [283–285].

Возможность приложения экспериментальных результатов, полученных в газовой фазе, для интерпретации биологических процессов, стимулированных захватом слабосвязанных электронов в клеточной среде, обсуждается до сих пор. Следом за выводом о подавлении диссоциации с образованием дегидрогенизированных осколочных ОИ при микросольватации молекул урацила и тимина [225] показано [286], что в случае галогензамещённых аналогов (5-фтор- и 5-бромурацил) распады ОМИ наблюдаются для бромзамещённого соединения при более низкой энергии электронов. Обнаружено [287], что образование водородных связей и протонирование нуклеотидов в водной среде оказывают значительное влияние на барьеры реакции разрыва ДНК. Гидратированные электроны, образующиеся при радиотерапевтическом воздействии, практически не повреждают ДНК, тогда как захват электронов бромзамещёнными нуклеиновыми основаниями является ключевым фактором сенсibilизации [288]. Унифицированный механизм повреждения ДНК низкоэнергетическими (5–10 эВ) электронами связывают с образованием электронно-возбуждённых резонансов [289]. Развитие данного направления позволит достичь понимания фундаментальных механизмов взаимодействия ионизирующего излучения с клетками живых организмов на основе физико-химических методов в полном соответствии с тенденцией поиска точек соприкосновения между биологическими науками и методами молекулярной и оптической физики [290].

4.2. Электронно-стимулированные процессы в молекулах биологически активных соединений

Исследования, представленные в данном разделе, призваны выяснить роль электронных процессов, происходящих в биологических системах, с целью приблизиться к их пониманию на молекулярном уровне, что находится в рамках задач квантовой биологии [291, 292]. Эти новые достаточно дискуссионные работы [293], основанные на старых идеях [294, 295], являются попыткой моделирования поведения ксенобиотиков — соединений, чуждых для живых организмов, молекулы которых часто обладают высоким сродством к электрону, — вблизи электронно-транспортных путей в клетках. Не возникает сомнений, что квазисвободные электроны клеточной среды, локализованные на границах раздела фаз (липид–белок–цитозоль), вовлечены в фундаментальные процессы [296, 297], понимание которых возможно с помощью квантово-механического описания, как предложено более 80 лет назад в пионерских работах Сент-Дьёрдьи (Szent-Györgyi) [294] и развито Лавлоком (Lovelock) [295].

Происхождение квазисвободных электронов, захват которых молекулами ксенобиотиков возможен в клеточной среде, можно связать, во-первых, с дыхательной цепью переноса электронов в митохондриях [298, 299] и, во-вторых, с ферментами системы цитохрома P450, рассматриваемыми в качестве "необычной" электронно-транспортной цепи [300, 301]. "Утечка" электронов с дыхательного Комплекса III (убихинол-цитохром с-оксидоредуктаза), локализованного на внутренней мембране ми-

тохондрий, приводит к образованию супероксид-анион радикала (O_2^-) путём одноэлектронного восстановления молекулы кислорода [298, 299]. Разумно предположить, что молекула ксенобиотика, имеющая сродство к электрону выше, чем у молекулы O_2 ($E_{A_a} = 0,45$ эВ [302]), оказавшись вблизи участка "утечки", будет конкурировать с O_2 за захват электронов [293]. Ферменты цитохрома P450, локализованные в эндоплазматическом ретикулуме, осуществляют первую фазу метаболизма ксенобиотиков путём последовательного двухэлектронного восстановления [301], что также может приводить к образованию ОМИ ксенобиотика [303].

В рассматриваемых далее работах предполагается, что образование и распад ОМИ в клеточной среде происходят по резонансным механизмам, а экспериментальные наблюдения в газовой фазе могут служить моделью процессов диссоциативного переноса электронов [304, 305]. Согласно результатам электрохимических исследований [303, 306], диссоциация ОМИ в конденсированной среде происходит как в случае быстрых (фемтосекунды) распадов "в одно колебание" [307, 308], так и в случае медленных (микросекунды) процессов, связанных с перегруппировками атомов [309, 310], несмотря на большую вероятность диссипации избыточной энергии ОМИ во втором случае. Отметим также, что реакции восстановления в растворах, во многом аналогичные ДЗЭ в газовой фазе, как показано, например, для дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) [308, 311], успешно используются для моделирования метаболизма ксенобиотиков системой P450 [312–314].

Одноэлектронное восстановление молекулы модельного токсичного соединения — тетрахлорида углерода (CCl_4 , $E_{A_a} = 0,8$ эВ [315]) — ферментами P450 происходит аналогично газофазному процессу ДЗЭ [307, 316, 317] и приводит к образованию ОИ хлора [318] и радикала CCl_3^\bullet . Последний способен отрывать атом водорода от липидов [319], тем самым инициируя цепную реакцию разрушения биологических мембран [320], что ассоциируется с токсическим эффектом [321]. Одновременно образуется основной метаболит тетрахлорида углерода — молекула хлороформа (CHCl_3). Исследования ДЗЭ для ДДТ ($E_{A_a} = 1,04$ эВ) [311] и ряда других ксенобиотиков, включая хлорпирифос [192], пероксибензоат [322], бромсодержащие соединения [323], позволяют предположить, что аналогичный механизм токсичности возможен для многих веществ, содержащих атомы галогенов и другие электронно-акцепторные группы [293], как схематически показано на рис. 14 для ДДТ. Образование активных радикалов возможно при проникновении молекул ксенобиотиков также и в митохондрии, с последующим разрывом мембран и разрушением клетки [293]. Отдельный интерес представляют электронные процессы в хлоропластах [324], поскольку "утечка" электронов с фотосинтетической цепи происходит после фотовозбуждения [325], что, во-первых, допускает их захват на высоколежащие орбитали, открывая новые каналы распада ОМИ, а во-вторых, может служить причиной различия биологических эффектов одного соединения в дышащих и фотосинтезирующих организмах [326].

Исследования ДЗЭ молекулами полифенольных соединений, например флавоноидов [327, 328], стильбенов [329], спиноксидов [330] и некоторых других [331–334], позволяют сделать вывод о наличии специфического распада ОМИ, обусловленного наличием расположен-

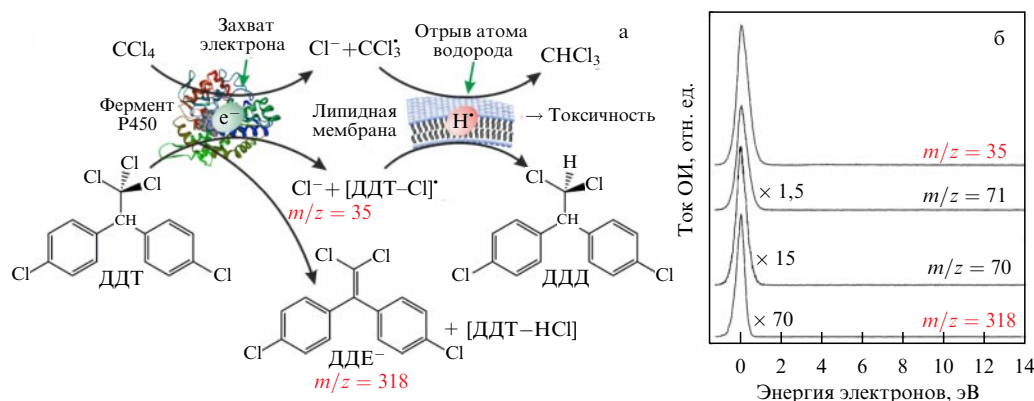


Рис. 14. (В цвете онлайн.) (а) Аналогия между постулированным для тетрахлорида углерода (CCl_4) и предполагаемым для дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) механизмом токсичности: захват электронов в активном центре фермента Р450 приводит к образованию основных метаболитов — хлороформа (CHCl_3), дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЕ), а также активных радикалов, инициирующих цепную реакцию разрушения липидной мембраны; (б) спектры ДЗЭ для ДДТ, демонстрирующие образование дехлорированных радикалов и ДДЕ⁻ в газовой фазе при захвате тепловых электронов.

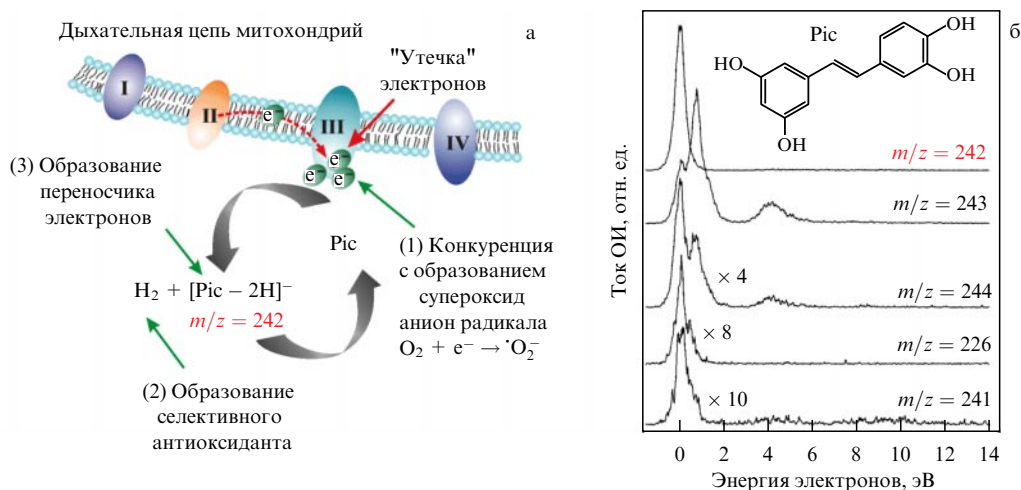


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Гипотетический механизм обратимого [335] защитного действия молекулы полифенольного соединения — пикаетаннола (Pic) — вблизи комплекса III электронно-транспортной цепи митохондрий, основанный на захвате "утекающих" электронов, образовании водорода и хиноидной структуры, несущей избыточный электрон; (б) спектры ДЗЭ для пикаетаннола (Pic), демонстрирующие эффективный отрыв двух атомов водорода от ОМИ при тепловой энергии электронов благодаря наличию двух гидроксильных групп в соседнем положении.

ных рядом гидроксильных групп. А именно, наиболее эффективно при тепловой энергии электронов происходит выброс двух атомов водорода, энергетически возможный только при разрыве связей $\text{O}-\text{H}$ с образованием хиноидной структуры (двойных связей $\text{C}=\text{O}$), несущей дополнительный электрон, и нейтральной молекулы H_2 [327, 331]. Обратимость аналогичных распадов в растворах [335] является особенно важным фактом в свете предлагаемого далее механизма. Полифенольные соединения проявляют антиоксидантную активность, связываемую с нейтрализацией активных форм кислорода (АФК) [336], однако существующий механизм, основанный на способности отдавать протон [337], не полностью описывает наблюдаемые эффекты.

Можно предложить альтернативный механизм защитного действия полифенольных соединений вблизи основного источника генерации АФК — митохондриального комплекса III, как схематически показано на рис. 15 для пикаетаннола ($E_{\text{Aa}} = 0,56$ эВ [338]). Защитное действие обусловлено тремя составляющими [338]: (1) подавлением образования АФК за счёт перехвата "уте-

кающих" электронов² от O_2 , (2) образованием молекулярного водорода, известного сильнейшими антиоксидантными свойствами [339, 340], вблизи основного источника окислительного стресса и (3) образованием хиноидной структуры, способной работать в качестве переносчика электронов, тем самым стимулируя клеточное дыхание [341]. В заключение отметим, что молекулярные механизмы действия ксенобиотиков в митохондриях чрезвычайно важны для развития перспективного направления митохондриальной медицины [342, 343], а исследования электронно-стимулированных реакций в молекулах лекарственных препаратов позволяют выявлять потенциально опасные побочные эффекты [344].

²Здесь следует отметить, что перехват "утекающих" электронов будет более эффективным, если молекула антиоксиданта имеет большее значение E_{Aa} , однако с повышением электронно-акцепторных свойств ксенобиотика возрастает вероятность токсического эффекта, что ограничивает сверху допустимые значения E_{Aa} для молекул соединений, оказывающих положительное воздействие на организм.

4.3. Электронные свойства и стабильность структурных элементов органической электроники

Одной из основных проблем, препятствующих широкому применению органических материалов в электронике, является отсутствие у них долговременной стабильности [345]. Нахождение молекул органических соединений в условиях избыточного отрицательного заряда, в том числе в физиологическом окружении [346], чревато их разрушением по механизму ДЗЭ. Например, захват электронов молекулами красителей, используемых в фотогальванических преобразователях энергии, приводит к разрыву связей [120, 347], но зависит от времени нахождения электрона в области молекулы [120]. Многие перспективные соединения, обладающие сильными электронно-акцепторными свойствами: фуллерены [348], тетрацианохинодиметан [349], нафтален- и перилентетракарбонный диангидриды [350, 351], конденсированные ароматические соединения [352–354] — проявляют высокую стабильность при захвате электрона и способны удерживать его на времена от сотен микросекунд до миллисекунд. При этом фундаментальные результаты, получаемые методом спектроскопии ДЗЭ, о механизмах захвата и удержания электрона, динамики ОМИ [241, 349] представляют отдельный интерес для развития органической электроники и фотоники [355].

Возбуждение внутренних вращений при захвате электрона можно рассматривать в качестве модели управляемого электронами молекулярного ротора [356, 357], что является актуальной тематикой [358]. Установлено [359], что захват электрона молекулой антрацена, содержащей два анилиновых остатка, приводит к возбуждению вращательного движения, а затем, в зависимости от энергии резонансного состояния, к необратимой остановке мотора за счёт фиксации "ротора" и "статора" по механизму ДЗЭ либо к автоотщеплению электрона, что схематически показано на рис. 16. Аналогичные эффекты наблюдаются и для других объектов [216, 360], а результаты, полученные на изолированных молекулах,

являются основой для описания сложных систем, в которых вращающиеся части связаны с массивным окружением [361, 362]. Отметим также, что структура вакантных орбиталей изолированных π -сопряжённых молекул практически полностью определяет плотность вакантных электронных состояний в зоне проводимости ультратонких (до 10–15 нм) плёнок аналогичных материалов [350, 351] (согласно результатам, полученным методами спектроскопии полного тока [363] и спектроскопии ДЗЭ).

Структурные превращения изолированных молекул, связанные с захватом электрона, и соответствующие изменения их электронного строения являются ещё одним примером результатов, необходимых для описания электронно-стимулированных процессов в макроскопических объектах. Сопряжённые органические материалы с различной шириной запрещённой зоны представляют значительный интерес для молекулярной электроники, в частности, для разработки фотогальванических преобразователей [364, 365]. Полимерные плёнки, изготовленные из мономеров на основе фталида, принадлежат к классу широкозонных полимеров и при некоторых условиях обладают электропроводностью металлического типа [366]. В отличие от обычных π -сопряжённых систем [367], замещённые полиарилфталиды [368], вероятно, проявляют проводящие свойства в разорванной конформации фталидного фрагмента [369]. Недавние исследования подтвердили уникальное поведение ОМИ фталида в газовой фазе — внутримолекулярный разрыв ковалентной связи [370], а также позволили предсказать аналогичные эффекты для структурно близких молекул [371, 372], что необходимо для понимания свойств полимерных проводящих структур [366].

4.4. Оценка сродства к электрону из данных о временах жизни отрицательных молекулярных ионов

Связь сродства к электрону молекулы-мишени с измеряемой величиной времени автоотщепления электрона пока не установлена. Как показано в данном разделе, решение этой задачи позволяет предложить новый метод

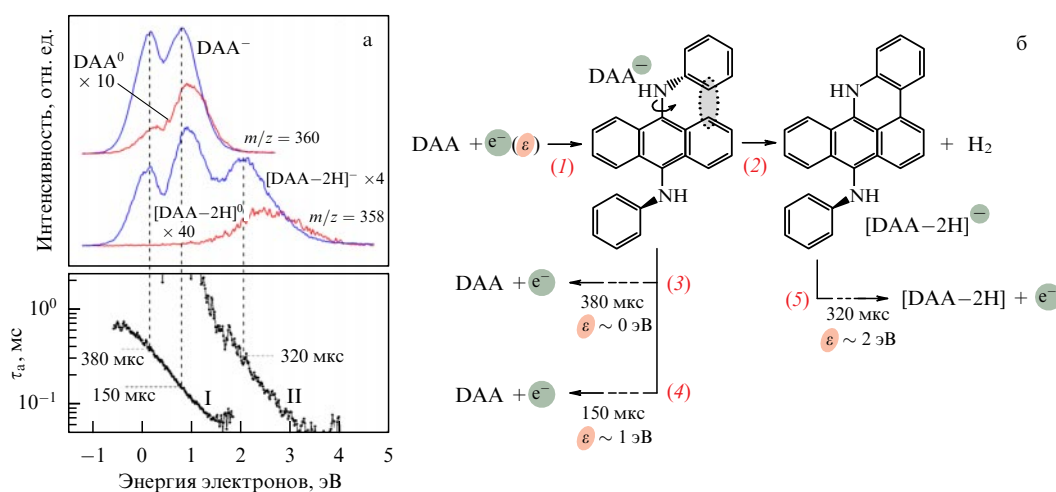


Рис. 16. (В цвете онлайн.) (а) Токи ОМИ DAA⁻ и фрагмента [DAA-2H]⁻ (синие линии), соответствующие сигналы нейтральных компонентов (красные линии) и величины $\langle \tau_a \rangle$ для DAA⁻ (кривая I) и [DAA-2H]⁻ (кривая II) в спектрах ДЗЭ дианилиндоантрацена (DAA); (б) схема образования и основных распадов ОМИ: (1) захват электрона (три резонанса при энергиях около 0, 1 и 2 эВ) инициирует внутреннее вращение; (2) сближение атомов водорода (серая область) приводит к отрыву молекулы H₂ и образованию связи в [DAA-2H]⁻; (3, 4) часть DAA⁻, образованных при энергиях ~ 0 и 1 эВ, вращается в течение сотен микросекунд и выбрасывает электрон, часть — распадается по каналу (2); (5) [DAA-2H]⁻, образованные около 2 эВ, выбрасывают электрон за сотни микросекунд.

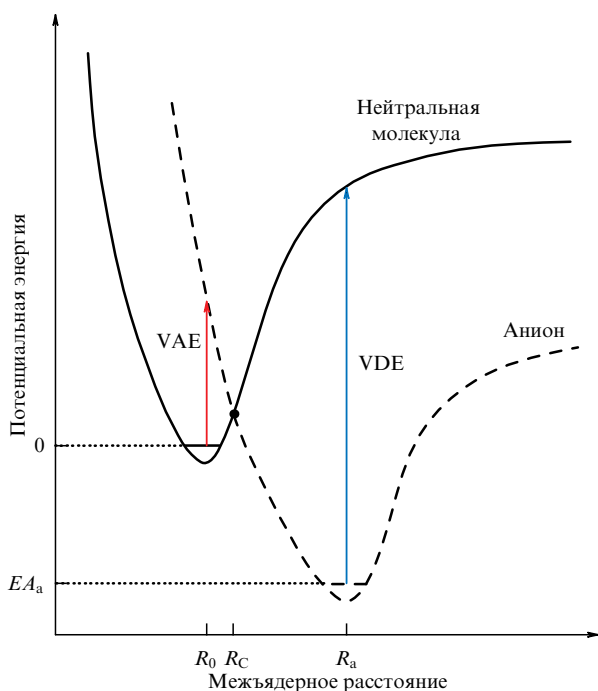


Рис. 17. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение термов молекулы (сплошная кривая) и ОМИ (штриховая кривая): VAE — энергия вертикального захвата, VDE (Vertical Detachment Energy) — энергия вертикального выброса электрона, E_{A_a} — адиабатическое сродство к электрону, R_0 и R_a — равновесные межъядерные расстояния в молекуле и анионе соответственно, R_C — точка пересечения термов.

оценки фундаментальной характеристики молекулы — сродства к электрону — на основе результатов спектроскопии ДЗЭ. Наибольший интерес к исследованиям времён жизни ОМИ отмечался в 1970-е годы [373], однако по мере перехода на квадрупольные масс-анализаторы такие работы стали прерогативой российских учёных. Отсутствие новых экспериментальных данных привело к сворачиванию и теоретических работ, а возрождение интереса наблюдается только в 2010-х годах. Образование ОМИ по механизму КРФ [14, 15, 19] присуще исключительно многоатомным системам, обладающим положительным сродством к электрону. В силу того что равновесная геометрия иона и молекулы, вообще говоря, различна, ион начинает движение в направлении минимума полной энергии, что делает выброс электрона невозможным вплоть до момента возврата системы в исходную геометрию. Для двухатомной молекулы величина τ_a определяется временем движения ядер вдоль отталкивательного терма от расстояния R_0 (рис. 17), при котором происходит захват, до расстояния R_C . При $R > R_C$ данное состояние становится стабильным.

В случае двухатомной молекулы распад ОМИ происходит в течение одного или нескольких колебаний ядер (для электронного терма ОИ в форме ямы) в зависимости от ширины автораспадного терма. Следовательно, τ_a автораспадного состояния составляет $10^{-14} - 10^{-12}$ с [5]. Для многоатомных ОМИ, в которых избыток энергии перераспределяется между колебаниями, значения τ_a могут достигать десятков и даже тысяч микросекунд при характерном периоде колебаний атомов в ионе $10^{-13} - 10^{-11}$ с [5, 19]. Грубой оценкой величины τ_a является выражение [5]

$$\tau_a \propto N! \exp(E_{A_a}), \quad (9)$$

где N — число активных степеней свободы, участвующих в трансформации геометрии ОМИ. В силу того что $N = 3n - 6$, где n — количество атомов в нелинейной молекуле, величина τ_a может оказаться значительной. Поскольку КРФ связан с нарушением принципа Борна — Оппенгеймера, а значит, требует большого времени пребывания электрона в области рассеивающего потенциала, его верхняя граница по энергии лежит достаточно низко и, как правило, не превышает тепловых энергий. В противном случае электрон минует молекулу за время, недостаточное для начала движения ядер. Данный факт мотивирует поиск промежуточных механизмов захвата, обеспечивающих удержание электрона (см. раздел 3.1). В работе [373] получено выражение

$$\tau_a^{-1} = \frac{\Gamma(N) \prod_{i=1}^N h v_i'}{[\varepsilon + E_{A_a} + \varepsilon_z'(1 - \beta w')]^{N-1}} \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \times \int_0^{\varepsilon_z} \frac{[\varepsilon - \varepsilon_f + \varepsilon_z(1 - \beta w'')]^{N-1}}{\Gamma(N) \prod_{i=1}^N h v_i} \varepsilon_f \sigma^{(*)}(\varepsilon_f) d\varepsilon_f, \quad (10)$$

где m — масса электрона, $1 - \beta w'$ — поправка, корректирующая запас внутренней энергии, β — функция, учитывающая дисперсию частот, ε_z и ε_z' — колебательные энергии молекулы и аниона, v_i — колебательные частоты молекулы. В данной модели доля активных степеней свободы, определяющая запас внутренней энергии, задаётся выбором подгоночных параметров w' и w'' . Этого недостатка лишён подход квантовой статистики, применённый в работе [374] при анализе ОМИ фуллерена C_{60} . Однако модель [373] можно упростить без потери предсказательной силы, как сделано в работах [243, 375]. Хотя упрощённая модель (см. рис. 17) строго описывает лишь двухатомную молекулу, она может применяться для анализа многоатомных молекул [5, 19], как при описании распадов $ClCF_3^-$ [376] и $SiCH_3^-$ [377] с рассмотрением связи C—Cl в качестве координаты реакции и "замороженной" остальных степеней свободы. Такой полуклассический динамический подход позволяет моделировать быстрые распады, происходящие на временной шкале одного колебания связи галоген — углерод $\sim 10^{-13}$ с.

Согласно обзору [378], для описания равновесия в колебательной подсистеме молекулы или ОМИ используют статистический подход, а запас колебательной энергии описывают как "температуру" молекулы или иона [374, 378–382]. Для молекул эти подходы давно стали стандартными, но для ОМИ остаётся открытым вопрос: успевает ли произойти полное перераспределение колебательной энергии по внутренним степеням свободы до распада? При наблюдении долгоживущих ОМИ или метастабильных распадов очевидно, что равнораспределение энергии устанавливается, но быстрые процессы требуют осторожного рассмотрения. В работах последних лет теоретически [383] и экспериментально [378, 379] показано, что время внутримолекулярной передачи колебательного возбуждения может быть весьма малым. Например, уход энергии от селективно возбуждённой колебательной степени свободы C—H молекулы бензола и некоторых других многоатомных молекул может полностью осуществиться за времена менее 50 фс [384]. Экспериментальное исследование динамики внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии первоначально возбуждённой связи C—H ацетиленового

типа на другие моды молекулы $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [385] приводит к величине времени девозбуждения 128 пс.

Разумно предположить, что анионы характеризуются близкими величинами времён колебательной релаксации и к ним применимо статистическое описание. Образовавшиеся вблизи точки R_C (см. рис. 17), ОМИ движется к минимуму терма и, в случае двухатомной молекулы, вернётся в исходную точку, в которой автоотщепление является открытым каналом. Однако ОМИ многоатомной молекулы при движении к минимуму может передать часть колебательной энергии другим внутренним степеням свободы, что сделает возврат в точку R_C невозможным [378]. В результате ОМИ будут колебаться вблизи равновесного значения R_a , пока достаточный запас колебательной энергии не сконцентрируется на координате реакции для возврата в окрестность точки R_C . Общий запас колебательной энергии ОМИ равен

$$E_{\text{vib}}^- = EA_a + E_{\text{vib}}^0 + \varepsilon, \quad (11)$$

где E_{vib}^0 — энергия колебаний исходной молекулы, ε — энергия захваченного электрона. В классическом приближении

$$E_{\text{vib}}^0 = Nk_B T, \quad E_{\text{vib}}^- = Nk_B T^-, \quad (12)$$

где N — число внутренних степеней свободы, T и T^- — "температуры" молекулы и ОМИ. Тогда в приближении Аррениуса время возврата из минимума терма ОМИ в точку R_C можно выразить в виде

$$\tau_a \approx t_0 \exp\left(\frac{EA_a}{k_B T^-}\right) = t_0 \exp\left(\frac{NEA_a}{EA_a + Nk_B T + \varepsilon}\right), \quad (13)$$

где t_0 — период колебаний аниона в потенциальной яме, как впервые показано в [234, 364].

Другой физической интерпретацией параметра t_0 является характерное время перераспределения колебательной энергии между внутренними степенями свободы ОМИ, которое может варьироваться от 100 [243] до 500 фс [375] в зависимости от класса соединений. К сожалению, пока не существует экспериментальных и теоретических подходов для определения этой величины, но ясно, что она не может быть меньше минимального периода колебаний ядер в ОМИ и, по-видимому, не должна превышать максимального периода колебаний, т.е. лежит в диапазоне от ста до нескольких тысяч фемтосекунд. За исключением t_0 , формула (13) содержит измеримые в эксперименте величины и позволяет оценить EA_a в виде [218, 219, 372, 386]

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/t_0)(Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/t_0)}. \quad (14)$$

Оптимальной методикой оценки сродства к электрону является исследование родственных соединений, для одного из которых величина EA_a известна [243, 375], что позволяет оценить величину t_0 [387]. На рисунке 18 показано сравнение величин EA_a , полученных методом реакции переноса электрона (ETR — Electron Transfer Reaction) [4], с расчётами методом V3LYP/6-31+G(d) и вычисленными по формуле (14). Согласие между результатами методов ETR и ДЗЭ весьма удовлетворительное, а расчёты методами ТФП систематически завышают величину EA_a примерно на 10% [387–389]. Отметим, что измерения в методе ETR также основаны на сравнении с

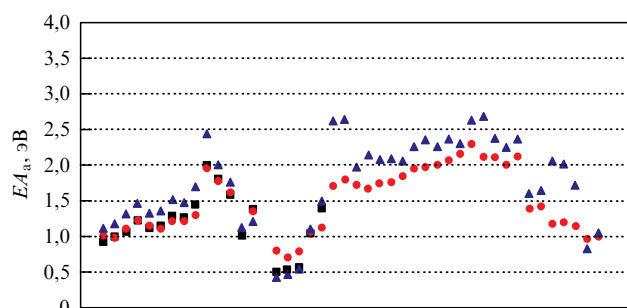


Рис. 18. (В цвете онлайн.) Сравнение величин EA_a , полученных методами ETR (квадраты) [4], V3LYP/6-31+G(d) (треугольники), а также из данных о временах жизни ОМИ (кружки) [388]. Список соединений в порядке их расположения на графике: 2- и 3-нитротолуол, 2-, 3- и 4-фторнитробензол, 2-, 3- и 4-хлорнитробензол, 3,4-дихлорнитробензол, 1,4-динитробензол, 1,4-нафтохинон, 9,10-антрахинон, фталимид, азобензол, пирен, бенз(о)пирен, антрацен, тетрацен, пентацен, 1,8- и 1,5-динитроантрахинон, 1,2-, 1,8- и 1,4-дигидроксиантрахинон, 1,2,4-тригидроксиантрахинон, 2-гидрокси-1,4-, 5-гидрокси-1,4-, 5,8-дигидрокси-1,4-, 3,5-дигидрокси-1,4-, 2,5,8-тригидрокси-1,4-, 2,3,5,7-тетрагидрокси-1,4-, 2,5,6,7-тетрагидрокси-1,4-, 2,5,7,8-тетрагидрокси-3-ацето-1,4-, 2,3,5,7,8-пентагидрокси-1,4-, 2,3,5,7,8-пентагидрокси-3-ацето-1,4- и 2,3,5,6,7,8-секстагидрокси-6-этил-1,4-нафтахинон, 2,4- и 2,5-дихлорнитробензол, 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)-, 1-циано-2,3,6-триметоксикарбонил-4,5-диарил-7-трифторметил-, 1,2,3,6-тетраметоксикарбонил-4,5-диарил-7-трифторметил-, 1-метокси-2,7-диметил-3,6-диэтокситоксикарбонил-4,5-диарил- и 1,2,4,5,7-пентаарил-3,5-диэтокситоксикарбонил-циклогептатриен.

известной величиной EA_a , а более точным способом является фотоэлектронная спектроскопия ОИ [390, 391]. Анализ рассчитанных по формуле (14) EA_a показал [392], что варьирование t_0 существенно улучшает согласие с литературными данными, а значения t_0 не превышают 1000 фс. Необходимо учесть, что оценка запаса колебательной энергии по формуле (12) даёт завышенные значения при низких температурах [374] в знаменателе выражения (13), однако аналогичная "ошибка" возникает и в числителе, поскольку предполагается, что избыточная энергия ОМИ равномерно распределяется по колебательным степеням свободы. В результате эти неточности в какой-то мере компенсируются, что приводит к приемлемым результатам [218, 219, 243, 372, 375, 386, 387, 392, 393].

Ранее Пономарев и Мазунов [394] отмечали, что 10–30% энергии захваченного электрона может расходоваться на изменение вращательной и поступательной энергии ОМИ, а также что лишь около 30% внутренних степеней свободы участвует в перераспределении колебательной энергии ОМИ. Однако модификация выражений (13) и (14) с учётом этих факторов не приводит к большему согласию с литературными данными. Хатывмов с соавторами [395] предприняли попытку модификации уравнения Аррениуса для оценки EA_a молекул фталоцианина и терафенилпорфирина, образующих долгоживущие ОМИ до энергий выше 5 эВ, используя вместо (13) выражение

$$\tau_a = t_0 \exp\left(\frac{NEA_a}{\varepsilon_{\text{vib}}^-}\right), \quad (15)$$

где $\varepsilon_{\text{vib}}^-/N$ соответствует средней внутренней колебательной энергии на каждую степень свободы, а также выразив колебательную энергию молекулы в квантовом прибли-

жении [374]:

$$\varepsilon_{\text{vib}}^0 = \sum_{j=1}^N \frac{\sum_{n=0}^{\infty} g_j n h \nu_j \exp(-n h \nu_j / k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} g_j \exp(-n h \nu_j / k_B T)}, \quad (16)$$

где g_j — степень вырождения, ν_j — j -я колебательная частота. Авторы справедливо отмечают [395], что использование в формуле (15) более реалистичных величин $\varepsilon_{\text{vib}}^0$, рассчитанных по квантовой формуле (16), вместо классической оценки (12) приводит к неприемлемым величинам $t_0 \sim 10^{-24} - 10^{-19}$ с. Очевидно, это связано с тем, что не все колебания ОМИ участвуют в перераспределении избыточной энергии [373, 394].

Скорость распада анионов 5,6,11,12,17,18-гексаазатринафталина и производного соединения в основном электронном состоянии по каналу автоотщепления оценивалась в работе [242] с помощью выражения

$$k(\varepsilon_{\text{vib}}^-) = \frac{\sigma W^{\pm}(\varepsilon_{\text{vib}}^- - \varepsilon_a)}{h \rho(\varepsilon_{\text{vib}}^-)}, \quad (17)$$

где ε_a — энергия активации, $W^{\pm}(\varepsilon_{\text{vib}}^- - \varepsilon_a)$ — сумма состояний активированного комплекса в интервале от нуля до $\varepsilon_{\text{vib}}^- - \varepsilon_a$ всех степеней свободы, ортогональных координате реакции, $\rho(\varepsilon_{\text{vib}}^-)$ — плотность активных состояний аниона, σ — степень вырождения координаты реакции. Необходимые параметры были получены методами ТФП в приближении РВЕ/3 ζ [396], а результаты хорошо согласуются с экспериментом и вселяют надежду на перспективы этого подхода, несмотря на проблему подбора параметров и трудоёмкость расчётов. Окончательно отметим, что выражение (14), содержащее единственный варьируемый параметр t_0 , позволяет оценить τ_a или EA_a , что важно при описании ОМИ, оптимальная структура которых далека от геометрии исходной молекулы.

4.5. Механизмы стабилизации

долгоживущих отрицательных молекулярных ионов

Задержка автоотщепления при захвате тепловых электронов по механизму КРФ [14, 15, 19] (см. раздел 4.4) определяется динамикой перераспределения избыточной энергии (см. раздел 3.6). В надтепловой области энергий время жизни РФ определяется туннелированием электрона сквозь центробежный барьер и составляет величину $\sim 10^{-10} - 10^{-15}$ с [237], а времена жизни ЭВР не могут превышать характерного времени излучения $\sim 10^{-8}$ с. Существует несколько гипотез, объясняющих природу перехода ОМИ, наблюдаемых в надтепловой области, из первоначального короткоживущего в долгоживущее состояние:

1) образование ЭВР и стабилизация ОМИ путём безызлучательного перехода в основное электронное состояние [397, 398],

2) образование РФ и внутренняя конверсия ОМИ в основное электронное состояние [193, 238, 239, 399–401],

3) образование ЭВР и трансформация иона-дублета в ион-квартет путём интеркомбинационной конверсии [402],

4) переход ОМИ в более устойчивые конформации [394, 403, 404],

5) захват электрона с возбуждением плазменных мод [405].

Гипотезы 1–4 объясняют существование долгоживущих ОМИ в нескольких резонансах в интервале энергий

от 0 до ~ 4 эВ. Гипотеза 5 обосновывает широкий и практически непрерывный диапазон энергий электронов (0–15 эВ), при которых наблюдаются долгоживущие ОМИ фуллерена и его производных [406–408]. Авторы работы [405], по сути, говорят о новом типе резонанса: налетающий электрон тратит на возбуждение плазменных колебаний всю энергию и захватывается с близкой к нулю энергией. Однако очевидно, что этот механизм вовсе не гарантирует существование долгоживущих ОМИ, поскольку время жизни плазмонов составляет величину $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ с [409]. При этом ничего не известно о том, что происходит с ОМИ фуллерена после захвата электрона [410], хотя константа скорости автоотщепления электрона целиком определяется величиной избыточной энергии ОМИ. Последнее означает, что долгоживущим для ОМИ фуллерена является основное электронное состояние.

Анализ литературы показывает, что, независимо от механизма первоначального захвата электрона, большое время жизни ОМИ в надтепловой области энергий определяется не начальным, а конечным долгоживущим электронным состоянием, которым, очевидно, является основное электронное состояние, образующееся из короткоживущего путём серии быстрых ($10^{-12} - 10^{-14}$ с [411–413]) безызлучательных переходов без изменения мультиплетности (внутренняя конверсия). При этом не происходит потерь энергии на излучение, и вся избыточная энергия ОМИ преобразуется в колебательную энергию. Данный механизм подтверждают, по крайней мере, три экспериментально установленные закономерности:

1) быстрое монотонное падение $\langle \tau_a \rangle$ в зависимости от энергии электронов [19, 193, 238, 239, 251, 370, 397, 398, 400–402],

2) уменьшение $\langle \tau_a \rangle$ с ростом температуры эксперимента при фиксированной энергии резонанса [193, 238, 239, 251, 400, 410],

3) постепенное исчезновение температурной зависимости $\langle \tau_a \rangle$ с ростом энергии резонанса [238, 239, 251].

Понять данные закономерности можно, не прибегая к сложным расчётам. А именно, время жизни ОМИ для молекул с положительным сродством к электрону полностью определяется избыточной энергией и уменьшается с ростом E_{exc} . С математической точки зрения $\langle \tau_a \rangle$ является однозначной монотонно убывающей функцией избыточной энергии ОМИ $\langle \tau_a \rangle = f(E_{\text{exc}}) = f(EA_a + E_{\text{vib}}(T) + \varepsilon)$. При отсутствии потерь энергии на излучение значение E_{exc} увеличивается с возрастанием ε при $T = \text{const}$ и с возрастанием T при $\varepsilon = \text{const}$. С увеличением ε при фиксированном температурном диапазоне $T_1 < T < T_2$ уменьшается также доля средней колебательной энергии $E_{\text{vib}}(T)/E_{\text{exc}}$.

С теоретической точки зрения конечное электронное состояние долгоживущих ОМИ, полученное в результате внутренней конверсии, аналогично состоянию, образующемуся при захвате тепловых электронов³, но при большей (на величину ε) избыточной энергии, т.е. $\langle \tau_a \rangle$ также определяется статистическими законами. Например, для

³ Отметим, что такое состояние полностью подобно автоионизационному состоянию фрагментарных ионов с энергией колебательного возбуждения, превышающей сродство радикалов к электрону [19]. Времена жизни таких ионов не всегда удаётся измерить по причине малой интенсивности, но в некоторых случаях это возможно [414].

ОМИ антрахинона E_{exc} может достигать ~ 4 эВ ("эффективная" колебательная температура [400] $T_{\text{ve}} \approx 1200$ К), а для ОМИ фуллеренов и их производных — ~ 20 эВ [406, 407] ($T_{\text{ve}} \approx 1950$ К). Для ответа на вопрос, будут ли ОМИ с такой значительной колебательной энергией долгоживущими, в работе [239] на статическом масс-спектрометре исследована температурная зависимость $\langle \tau_a \rangle$ ОМИ азобензола с использованием модели ИСК (см. раздел 3.6). Число колебательных состояний молекулы и иона $W(E)$ определялось методом прямого подсчёта, что позволило выразить их через функции плотности, $\rho_n(E)$ и $\rho_i(E)$, соответствующих энергетических состояний и использовать основную формулу модели ИСК в виде

$$\tau_a(E_v, \varepsilon) = \tau_0 \frac{\rho_i(EA_a + E_v + \varepsilon)}{\rho_n(E_v + \varepsilon)}. \quad (18)$$

Здесь E_v — колебательная энергия.

Первоначальное больцмановское распределение молекул рассчитывалось как

$$P(E_v, T) = \frac{\rho_n(E_v) \exp(-E_v/k_B T)}{\prod_{i=1}^{3N-6} [1 - \exp(-hc\omega_i/k_B T)]^{-1}}, \quad (19)$$

где ω_i — частота i -го колебания в молекуле, а сечение захвата $\sigma(\varepsilon)$ моделировалось гауссовыми кривыми. Расчитанные в результате τ_a и форма тока ОМИ азобензола при нескольких температурах воспроизвели экспериментальные данные с погрешностью $\sim 2-10\%$, что подтверждает верность основных положений статистической модели ИСК и предположение о том, что стабилизация ОМИ при захвате надтепловых электронов происходит путём внутренней конверсии. Очевидно, для каждого ОМИ существует своя критическая избыточная энергия, при которой τ_a становится меньше 1 мкс, величину которой более информативно определять в расчёте на одну колебательную степень свободы, что позволяет корректно сравнивать различные ОМИ. Например, для ОМИ азобензола [239] эта величина составляет $\sim 0,05$ эВ, для фуллерена [406–408] $\sim 0,1$ эВ, антрахинона [238] $\sim 0,07$ эВ.

На рисунке 19 представлена диаграмма (аналогичная диаграмме Яблонского в фотохимии) конкурирующих излучательных и безызлучательных процессов в ОМИ, образующихся по механизму РФ, построенная для низшего по энергии РФ без учёта процессов диссоциации (предполагается, что они либо маловероятны, либо для них не хватает энергии) и конформационных переходов. Из диаграммы видно, что эволюция РФ определяется конкуренцией автоотщепления и внутренней конверсии. При этом необходимо различать два типа процессов автоотщепления: от первоначального состояния ОМИ (процессы 2 и 3, фемтосекунды) и от ОМИ, релаксировавших посредством внутренней конверсии в основное электронное состояние (процессы 5 и 6, микросекунды). Экспериментальные данные для констант скоростей внутренней конверсии ОМИ отсутствуют, но можно предположить, что они близки к аналогичным величинам для молекул, т.е. $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [411–413]. В случае, изображённом на рис. 19, основными конкурирующими процессами являются реакции 2–4.

В альтернативной концепции стабилизации ОМИ при захвате электрона по механизму ЭВР с трансформацией

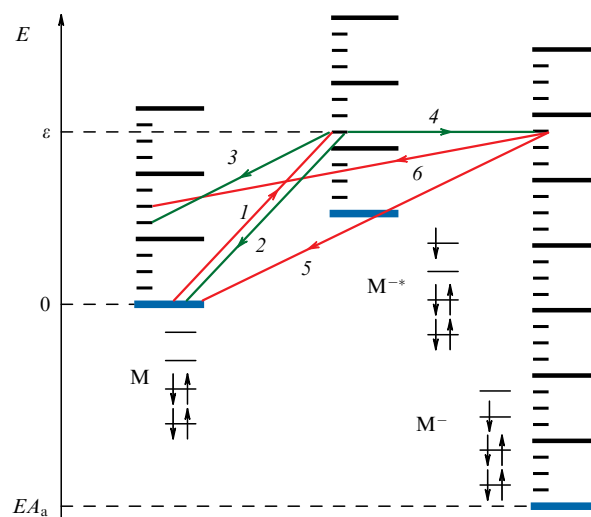


Рис. 19. (В цвете онлайн.) Образование и распад резонанса формы; основные конкурирующие процессы выделены зелёным цветом. 1 — захват электрона молекулой-мишенью, находящейся в основном электронно-колебательно-вращательном состоянии M ; 2, 3 — автоотщепление электрона из первоначального короткоживущего резонансного состояния M^* в основное и возбуждённое колебательно-вращательное состояние M ; 4 — безызлучательный переход из M^* в долгоживущее основное электронное состояние M^- ; 5, 6 — автоотщепление электрона из M^- в основное и возбуждённое колебательно-вращательное состояние M . Основное электронно-колебательно-вращательное состояние — синяя длинная линия, колебательные состояния основного электронного состояния — чёрные длинные линии, вращательные уровни соответствующего электронно-колебательного состояния — чёрные короткие линии.

иона-дублета в ион-квартет [402] эффективность внутренней конверсии полагается малой по причине большой избыточной энергии основного электронного состояния ОМИ. Однако учёт внутренней конверсии и аналогичное рассмотрение эволюции ЭВР приводит к тем же результатам, что и в случае РФ (рис. 20), тогда как интеркомбинационная конверсия как процесс с переворотом спина соответствует менее вероятным релятивистским эффектам. Скорость интеркомбинационной конверсии обычно на 2–3 порядка меньше скорости внутренней конверсии, т.е. последняя является наиболее вероятным конкурирующим процессом. Даже если допустить, что для исследованных молекул [402] интеркомбинационная конверсия является более вероятной, остаётся непонятным, как эта концепция согласуется с температурными эффектами и зависимостью $\langle \tau_a \rangle$ от ε . Не случайно конечное состояние — ион-квартет M_q^- — имеет другую конформацию по сравнению с первоначальным ионом-дублетом M^* , т.е. интеркомбинационная конверсия сопровождается конформационными изменениями так, что M_q^- оказывается практически лишённым запаса колебательной энергии, и только тогда его дальнейшее поведение объясняется электронными эффектами [402].

В заключение данного раздела рассмотрим возможность применения современных теорий безызлучательных переходов в многоатомных молекулах [411–413] для описания ОМИ. Вследствие малой длительности возбуждающего импульса и высокой плотности вибранных состояний, при возбуждении молекулы образуется нестационарное состояние [412, 415]. В случае ОМИ возбуждающим импульсом является электрон, время захвата

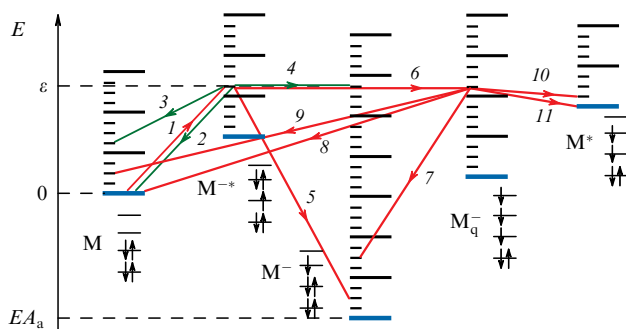


Рис. 20. (В цвете онлайн.) Образование и распад электронно-возбуждённого резонанса; основные конкурирующие процессы выделены зелёным цветом. 1 — захват электрона молекулой-мишенью, находящейся в основном электронно-колебательно-вращательном состоянии M ; 2, 3 — автоотщепление электрона из первоначального короткоживущего M^{-*} или долгоживущего M^{-} резонансных состояний в основное и возбуждённое колебательно-вращательное состояние M ; 4 — безызлучательный переход из M^{-*} в долгоживущее основное электронное состояние M^{-} (внутренняя конверсия); 5 — излучательный переход из M^{-*} в долгоживущее основное электронное состояние M^{-} ; 6 — безызлучательный переход из M^{-*} в ион-квартет M_q^{-} (интеркомбинационная конверсия); 7 — излучательный переход с переворотом спина (флуоресценция) из M_q^{-} в M^{-} ; 8, 9 — автоотщепление электрона из M_q^{-} в основное и возбуждённое колебательно-вращательное состояние M ; 10, 11 — автоотщепление электрона из M_q^{-} в основное и возбуждённое материнское триплетное состояние M^* .

которого ($\sim 10^{-15}$ с) приблизительно оценивается временем свободного пролёта расстояния, равного эффективному диаметру молекулы. При энергии 1 эВ электрон пролетает расстояние 3 \AA за $\sim 5 \times 10^{-16}$ с, тогда естественная ширина импульса воздействия составляет $\sim 1,3$ эВ. Рассчитанная методом прямого подсчёта [239] плотность колебательных состояний молекул азобензола в максимуме их распределения при температуре 353 К составляет $\sim 4,6 \times 10^8 \text{ эВ}^{-1}$, т.е. налетающий электрон успевает "провайзаимодействовать" с $\sim 6 \times 10^8$ колебательными состояниями, а образующееся нестационарное состояние ОМИ является смесью порядка 10^8 стационарных состояний. При перемешивании этого нестационарного состояния движение ядер становится стохастическим, как в случае КРФ, либо происходит необратимый безызлучательный переход в более низкое электронное состояние, вероятность которого тем выше, чем выше плотность вибронных состояний более низкого электронного состояния при колебательной энергии, равной энергии безызлучательного перехода. Для ОМИ плотность таких вибронных состояний выше, чем для молекулы, поскольку энергия колебаний ОМИ выше на величину EA_a , и для азобензола составляет $\sim 3,2 \times 10^{25} \text{ эВ}^{-1}$, т.е. безызлучательные переходы в ОМИ гораздо более вероятны, чем в нейтральной молекуле.

5. Заключение

Исчерпывающее подробное изложение темы, указанной в заглавии, очевидно, выходит далеко за рамки данной статьи, особенно учитывая более чем 20-летний промежуток времени с момента последнего освещения тематики ДЗЭ в отечественной печати [5]. Тем не менее на основе изложенного материала можно обозначить некоторые перспективы исследований резонансного рассея-

ния электронов. Одной из тенденций является усложнение объектов, включающих биологические структуры [284], молекулы, внедрённые в кластеры [416] и адсорбированные на поверхностях [417], структурные элементы органической электроники [418]. Традиционные экспериментальные методики, включая технику подготовки молекулярного пучка, позволяют исследовать указанные объекты, однако теоретическое описание электронно-стимулированных процессов в больших молекулах встречает значительные трудности [29–31]. Следовательно, в плане развития теории видится необходимой разработка методов описания ДЗЭ многоатомными молекулами, что позволит не только интерпретировать экспериментальные результаты, но и описывать эволюционные процессы, происходящие от момента быстрого "вертикального" захвата электрона до распада ОМИ спустя микро- и миллисекунды, что на данный момент недостижимо даже с помощью имитационного моделирования [200].

В соответствии с этим одна из важнейших задач, отчасти решённая для нейтральных молекул [419–422], связана с путями и скоростью движения избыточной энергии по колебательным степеням свободы ОМИ, что учитывает обмен энергией между нормальными колебаниями за счёт их взаимодействия и описывается в рамках ангармонических приближений [423]. Разработка этого направления внесёт существенный вклад в описание механизмов метастабильных распадов и различных каналов диссоциации ОМИ. В настоящее время указанные эффекты лишь констатируются на основе наблюдений ДЗЭ для структурно близких молекул на микросекундной шкале времени [120], а перераспределение энергии в ОМИ, определяющее ключевые процессы автоотщепления и диссоциации, не имеет теоретического описания даже в случае SF_6^- [147, 424]. Здесь же отметим обратный случай — существование высоковозбуждённых локализованных колебательных состояний многоатомных нейтральных молекул [425, 426]. Целенаправленный поиск проявления локальных мод методом спектроскопии ДЗЭ способен открыть новые механизмы стабилизации ОМИ.

Для понимания начального момента захвата электрона чрезвычайно важны фундаментальные механизмы и характеристики, в основном временные, конкурирующих фемтосекундных процессов, приводящих либо к быстрому отрыву электрона, либо к серии безызлучательных переходов, задерживающих автоотщепление и делающих возможными диссоциативные распады. Точное описание этих явлений требует решения сложных квантово-механических задач, но позволит детально описать начальный момент захвата, следом за которым вступают в игру вышеуказанные процессы движения избыточной энергии в ОМИ. В частности, необходимы оценки из первых принципов времён существования резонансов формы [427, 428], а также значений констант скоростей внутренней конверсии ОМИ, на данный момент установленных только для нейтральных молекул [411–413].

В плане развития эксперимента, несомненно, весьма перспективным дополнением к имеющейся технике послужит недавно разработанный метод визуализации скорости [429]. Однако достаточно редкий теперь метод спектроскопии проходящих электронов [7, 8, 121] совершенно не утратил своего значения, особенно в качестве

источника сведений о быстрых резонансных процессах, необходимо дополняющих результаты спектроскопии ДЗЭ в микросекундном временном окне [254]. Для развития прикладных и междисциплинарных направлений необходимым является проведение оценок абсолютных сечений ДЗЭ [430], что позволит определять количественные характеристики элементарных процессов. Перспективные исследования больших объектов неразрывно связаны с развитием техники получения молекулярных пучков, включая эксперименты в кластерах. Отметим также возможность изменения временной шкалы масс-спектрометрического эксперимента, что является источником дополнительных сведений об эволюции ОМИ [254].

Совместные усилия множества научных групп в изучении радиосенсибилизаторов принесут, вероятно, наиболее значимые результаты в плане практического применения исследований ДЗЭ в области радиационной биологии [431]. Достаточно близко к данному направлению примыкает тема использования наночастиц в медицинских целях [432–434], непосредственно связанная с реакциями диссоциативного переноса электронов [435, 436]. Кроме того, намечены два обширных направления приложения результатов в молекулярной электронике и биохимии, в частности, в таких актуальных направлениях, как митохондриальная медицина, адресная доставка лекарственных препаратов, выявление молекулярных механизмов действия и побочных эффектов лекарственных препаратов, механизмов токсичности и действия антиоксидантов, изучение электронных свойств природных соединений [293]. Немаловажны перспективные приложения результатов в области сельского хозяйства, связанные с механизмами действия гербицидов и индукторов устойчивости растений к стрессовым условиям окружающей среды [324], а также эффекты ксенобиотиков в фотосинтезирующих организмах [326].

Завершая данную работу, отметим, что исследования резонансного рассеяния и ДЗЭ несколько не утратили своего фундаментального значения, актуальности и перспектив приложения результатов, особенно с учётом стремления достичь понимания многих процессов в самых разнообразных областях знания, на уровне отдельных молекул и их элементарных взаимодействий. В отечественной науке, вопреки здравому смыслу, ситуация, по-видимому, снова определяется историко-политическими факторами, что в настоящее время ведёт данную область исследований к полному исчезновению. Однако не вызывает сомнения, что в работах зарубежных коллег исследования резонансного рассеяния и ДЗЭ в ближайшем будущем станут развиваться ускоренными темпами согласно запросам современной науки.

Авторы выражают благодарность рецензенту за полезные замечания. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-12-50238.

Список литературы

- Thomson J J *Phil. Mag.* **21** 225 (1911)
- Thomson J J *Phil. Mag.* **41** 510 (1921)
- Lacmann K *Adv. Chem. Phys.* **42** 513 (1980)
- Kebarle P, Chowdhury S *Chem. Rev.* **87** 513 (1987)
- Илленбергер Е, Смирнов Б М *УФН* **168** 731 (1998); Illenberger E, Smirnov B M *Phys. Usp.* **41** 651 (1998)
- Massey H S W *Rev. Mod. Phys.* **28** 199 (1956); Пер. на русск. яз.: Мессе Г *УФН* **64** 589 (1958)
- Jordan K D, Burrow P D *Chem. Rev.* **87** 557 (1987)
- Jordan K D, Burrow P D *Acc. Chem. Res.* **11** 341 (1978)
- Хвостенко В И, Дукельский В М *ЖЭТФ* **33** 851 (1957); Khvostenko V I, Dukel'skii V M *Sov. Phys. JETP* **6** 657 (1958)
- Schulz G J *Rev. Mod. Phys.* **45** 378 (1973)
- Schulz G J *Rev. Mod. Phys.* **45** 423 (1973)
- O'Malley T F *Phys. Rev.* **150** 14 (1966)
- Taylor J R *Scattering Theory. The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions* (New York: Wiley, 1972); Пер. на русск. яз.: Тейлор Дж *Теория рассеяния: квантовая теория нерелятивистских столкновений* (М.: Мир, 1975)
- Christophorou L G (Ed.) *Electron-Molecule Interactions and Their Applications* (New York: Academic Press, 1984)
- Illenberger E, Momigny J *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization* (Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1992)
- Čárský R, Čurík P (Eds) *Low-Energy Electron Scattering from Molecules, Biomolecules and Surfaces* (Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2012)
- Shimamura I, Takayanagi K (Eds) *Electron-Molecule Collisions* (New York: Plenum Press, 1984)
- Huo W M, Gianturco F A (Eds) *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (New York: Plenum Press, 1995)
- Хвостенко В И *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии* (М.: Наука, 1981)
- Хвостенко В И, Толстикова Г А *Успехи химии* **45** 251 (1976); Khvostenko V I, Tolstikova G A *Russ. Chem. Rev.* **45** 127 (1976)
- Allan M J *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48** 219 (1989)
- Stamatovic A, Schulz G J *Rev. Sci. Instrum.* **39** 1752 (1968)
- Stamatovic A, Schulz G J *Rev. Sci. Instrum.* **41** 423 (1970)
- Chutjian A, Garscadden A, Wadehra J M *Phys. Rep.* **264** 393 (1996)
- Hotop H et al. *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **49** 85 (2003)
- Hotop H, Ruf M-W, Fabrikant I I *Phys. Scripta* **2004** (T110) 22 (2004)
- Fabrikant I I *J. Phys. Conf. Ser.* **204** 012004 (2010)
- Andersen T *Phys. Rep.* **394** 157 (2004)
- Fabrikant I I et al. *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **66** 545 (2017)
- Krishnakumar E, Prabhudesai V S, in *Quantum Collisions and Confinement of Atomic and Molecular Species, and Photons. Select Proc. of the 7th Topical Conf. of ISAMP 2018* (Springer Proceedings in Physics, Vol. 230, Eds P C Deshmukh et al.) (Singapore: Springer, 2019) p. 20
- Ingólfsson O *Low-Energy Electrons: Fundamentals and Applications* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2019)
- Burrow P D, Modelli A *SAR QSAR Environ. Res.* **24** 647 (2013)
- Ortiz J V *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3** 123 (2013)
- Spence D, Schulz G J *J. Chem. Phys.* **58** 1800 (1973)
- Acharya P K, Kendall R A, Simons J J. *Am. Chem. Soc.* **106** 3402 (1984)
- Gerchikov L G, Gribakin G F *Phys. Rev. A* **77** 042724 (2008)
- Christophorou L G et al. *J. Phys. D* **14** 1889 (1981)
- Lu Q-B, Sanche L *Phys. Rev. Lett.* **87** 078501 (2001)
- Schmidt F, Swiderek P, Bredehöft J H *ACS Earth Space Chem.* **3** 1974 (2019)
- Boyer M C et al. *Surf. Sci.* **652** 26 (2016)
- Christophorou L G, Olthoff J K *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases* (Berlin: Springer, 2012)
- Arumainayagam C R et al. *Surf. Sci. Rep.* **65** 1 (2010)
- Luo J et al. *Chemosphere* **131** 17 (2015)
- Pimblott S M, LaVerne J A *Radiat. Phys. Chem.* **76** 1244 (2007)
- Böhler E, Warneke J, Swiderek P *Chem. Soc. Rev.* **42** 9219 (2013)
- Huels M A et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **277** 256 (2008)
- Бяков В М, Степанов С В *УФН* **176** 487 (2006); Byakov V M, Stepanov S V *Phys. Usp.* **49** 469 (2006)
- Клёнов Г И, Хорошков В С *УФН* **186** 891 (2016); Klenov G I, Khoroshkov V S *Phys. Usp.* **59** 807 (2016)
- Boudaiffa B et al. *Science* **287** 1658 (2000)
- Хатымова Л З, Мазунов В А, Хатымов Р В *История науки и техники* (3) 11 (2011)
- Казанский А К, Фабрикант И И *УФН* **143** 601 (1984); Kazanskii A K, Fabrikant I I *Sov. Phys. Usp.* **27** 607 (1984)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **147** 459 (1985); Eletskaia A V, Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **28** 956 (1985)

53. Востриков А А, Самойлов И В *Письма в ЖТФ* **18** (7) 58 (1992)
54. Елькин Ю Н и др. *Журнал аналитической химии* **42** 2232 (1987)
55. Лендель В И, Навроцкий В Т, Сабад Е П *УФН* **151** 425 (1987); Lend'el V I, Navrotskii V T, Sabad E P *Sov. Phys. Usp.* **30** 220 (1987)
56. Запесочный И П и др. *ДАН СССР* **214** 1288 (1974); Zapesochnyi I P et al. *Sov. Phys. Dokl.* **19** 77 (1974)
57. Сидоров Л Н, Коробов М В, Журавлева Л В *Масс-спектральные термодинамические исследования* (М.: Изд-во МГУ, 1985)
58. Друкарев Г Ф *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Drukarev G F *Collisions of Electrons with Atoms and Molecules* (New York: Plenum Press, 1987)
59. Фабрикант И И *ЖЭТФ* **73** 1317 (1977); Fabrikant I I *Sov. Phys. JETP* **46** 693 (1977)
60. Kukhta A V et al. *Chem. Phys. Lett.* **373** 492 (2003)
61. Kukhto A V *J. Appl. Spectrosc.* **65** 722 (1998)
62. Schippers S et al. *J. Phys. B* **52** 171002 (2019)
63. Mason N J *J. Phys. Conf. Ser.* **565** 012001 (2014)
64. Christophorou L G *Chem. Rev.* **76** 409 (1976)
65. Смирнов Б М *УФН* **172** 1411 (2002); Smirnov B M *Phys. Usp.* **45** 1251 (2002)
66. Smith D, Španěl P *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **32** 307 (1994)
67. de Urquijo J et al. *Eur. Phys. J. D* **55** 637 (2009)
68. de Urquijo J et al. *Eur. Phys. J. D* **51** 241 (2009)
69. Yousfi M et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 764 (2009)
70. White R D et al. *Eur. Phys. J. D* **68** 125 (2014)
71. Casey M J et al. *J. Chem. Phys.* **147** 195103 (2017)
72. Копыра J et al. *Acta Phys. Slovaca* **55** 447 (2005)
73. Nikitović Ž D et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 035008 (2009)
74. Dujko S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 08JC01 (2011)
75. Dahl D A, Teich T H, Franck C M *J. Phys. D* **45** 485201 (2012)
76. Haefliger P, Hösl A, Franck C M *J. Phys. D* **51** 355201 (2018)
77. Wnorowski K et al. *Chem. Phys. Lett.* **634** 203 (2015)
78. Wnorowski K et al. *Chem. Phys. Lett.* **667** 272 (2017)
79. Michalczuk B, Barszczewska W *Chem. Phys. Lett.* **740** 137056 (2020)
80. Tabrizchi M, Abedi A *J. Phys. Chem. A* **108** 6319 (2004)
81. Feng H et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **305** 30 (2011)
82. Han H et al. *Chinese J. Chem. Phys.* **24** 218 (2011)
83. Kučera M et al. *Eur. Phys. J. D* **67** 234 (2013)
84. Krishnakumar E et al. *Phys. Rev. A* **56** 1945 (1997)
85. Rangwala S A, Kumar S V K, Krishnakumar E *Phys. Rev. A* **64** 012707 (2001)
86. Rangwala S A, Krishnakumar E, Kumar S V K *Phys. Rev. A* **68** 052710 (2003)
87. Fedor J, May O, Allan M *Phys. Rev. A* **78** 032701 (2008)
88. May O, Fedor J, Allan M *Phys. Rev. A* **80** 012706 (2009)
89. May O, Kubala D, Allan M *Phys. Rev. A* **82** 010701 (2010)
90. Janečková R et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 213201 (2013)
91. Chandler D W, Houston P L *J. Chem. Phys.* **87** 1445 (1987)
92. Eppink A T, Parker D H *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477 (1997)
93. Townsend D, Minitti M P, Suits A G *Rev. Sci. Instrum.* **74** 2530 (2003)
94. Nandi D et al. *Rev. Sci. Instrum.* **76** 053107 (2005)
95. Prabhudesai V S, Nandi D, Krishnakumar E *J. Phys. B* **39** L277 (2006)
96. Jagutzki O et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **477** 244 (2002)
97. Adaniya H et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 023106 (2012)
98. Nag P, Nandi D *Phys. Rev. A* **91** 052705 (2015)
99. Krishnakumar E et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 243201 (2011)
100. Szymańska E et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 998 (2013)
101. Rescigno T N et al. *Phys. Rev. A* **93** 052704 (2016)
102. Moradmand A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84** 033104 (2013)
103. Wu B et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 013108 (2012)
104. Wu B et al. *Phys. Rev. A* **85** 052709 (2012)
105. Tian S X et al. *Phys. Rev. A* **88** 012708 (2013)
106. Dreiling J M, Gay T J *Phys. Rev. Lett.* **113** 118103 (2014)
107. Dreiling J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 093201 (2016)
108. Rosenberg R A, in *Electronic and Magnetic Properties of Chiral Molecules and Supramolecular Architectures* (Topics in Current Chemistry, Vol. 298, Eds R Naaman, D N H Beratan, D N Waldeck) (Berlin: Springer-Verlag, 2011) p. 279
109. Даванков В А *Журн. физ. химии* **83** 1405 (2009)
110. Dreiling J M, Burtwistle S J, Gay T J. *Appl. Opt.* **54** 763 (2015)
111. Li Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 053402 (2017)
112. Edelson D, Griffiths J E, McAfee K B (Jr.) *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
113. Ibănescu B C et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 3163 (2007)
114. Abdoul-Carime H et al. *Eur. Phys. J. D* **35** 399 (2005)
115. Ptasíńska S et al. *J. Chem. Phys.* **120** 8505 (2004)
116. Meißner R et al. *J. Mass Spectrom.* **54** 802 (2019)
117. Bjarnason E H et al. *Eur. Phys. J. D* **68** 121 (2014)
118. Papp P et al. *J. Chem. Phys.* **125** 204301 (2006)
119. Modelli A, Jones D, Pshenichnyuk S A *J. Phys. Chem. C* **114** 1725 (2010)
120. Pshenichnyuk S A, Modelli A *Int. J. Mass Spectrom.* **294** 93 (2010)
121. Modelli A et al. *Chem. Phys. Lett.* **163** 269 (1989)
122. Zawadzki M, Luxford T F M, Kočíšek J. *Phys. Chem. A* **124** 9427 (2020)
123. Matejčík, Š et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **223–224** 9 (2003)
124. Lehr L, Miller W H *Chem. Phys. Lett.* **250** 515 (1996)
125. Christophorou L G, Datskos P G *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **149–150** 59 (1995)
126. Srivastava S K, Orient O *J. Phys. Rev. A* **27** 1209 (1983)
127. Chen C L, Chantry P J *J. Chem. Phys.* **71** 3897 (1979)
128. Christophorou L G et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 1316 (1987)
129. Макаров Г Н *УФН* **185** 717 (2015); Makarov G N *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
130. Christophorou L G, Olthoff J K *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **44** 155 (2001)
131. Desfrancois C, Abdoul-Carime H, Schermann J-P *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 1339 (1996)
132. Gutowski M et al. *Int. J. Quantum Chem.* **64** 183 (1997)
133. Rogers J P, Anstöter C S, Verlet J R R *Nat. Chem.* **10** 341 (2018)
134. Kunin A, Neumark D M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7239 (2019)
135. Scheer A M et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 068102 (2004)
136. Sommerfeld T J. *Phys. Conf. Ser.* **4** 245 (2005)
137. Jordan K D, Wang F *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 367 (2003)
138. Simons J J. *Phys. Chem. A* **112** 6401 (2008)
139. Bull J N, Verlet J R R *Sci. Adv.* **3** e1603106 (2017)
140. Güthe F et al. *Astrophys. J.* **555** 466 (2001)
141. Li Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **122** 073002 (2019)
142. Sommerfeld T, Davis M C *J. Chem. Phys.* **152** 054102 (2020)
143. Castellani M E, Anstöter C S, Verlet J R R *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 24286 (2019)
144. Anusiewicz I, Skurski P, Simons J J. *Phys. Chem. A* **124** 2064 (2020)
145. Zhu G-Z, Liu Y, Wang L-S *Phys. Rev. Lett.* **119** 023002 (2017)
146. Liu G et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18310 (2019)
147. Fabrikant I I *J. Phys. B* **49** 222005 (2016)
148. Fabrikant I I et al. *J. Chem. Phys.* **136** 184301 (2012)
149. Fabrikant I I *Eur. Phys. J. D* **72** 96 (2018)
150. Sanche L et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3568 (1995)
151. Nagesha K, Sanche L *Phys. Rev. Lett.* **78** 4725 (1997)
152. Bass A D et al. *J. Phys. Chem.* **99** 6123 (1995)
153. Ayotte P et al. *J. Chem. Phys.* **106** 749 (1997)
154. Turner J E *Am. J. Phys.* **45** 758 (1977)
155. Garrett W R *Mol. Phys.* **24** 465 (1972)
156. Fabrikant I I *Phys. Rev. A* **43** 3478 (1991)
157. Burke P G, Tennyson J *Mol. Phys.* **103** 2537 (2005)
158. Fabrikant I I *J. Phys. B* **10** 1761 (1977)
159. Lane A M, Thomas R G *Rev. Mod. Phys.* **30** 257 (1958)
160. Hanel G et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 188104 (2003)
161. Denifl S et al. *J. Phys. Chem. A* **108** 6562 (2004)
162. Schiedt J et al. *Chem. Phys.* **239** 511 (1998)
163. Gallup G A, Fabrikant I I *Phys. Rev. A* **83** 012706 (2011)
164. Burrow P D et al. *J. Chem. Phys.* **124** 124310 (2006)
165. Janečková R et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 213201 (2013)
166. Gallup G A, Burrow P D, Fabrikant I I *Phys. Rev. A* **79** 042701 (2009)
167. Kim H, Keller R, Gwinn W D *J. Chem. Phys.* **37** 2748 (1962)
168. Pshenichnyuk S A et al. *Phys. Rev. A* **100** 012708 (2019)
169. Voora V K, Jordan K D *J. Phys. Chem. A* **118** 7201 (2014)
170. Voora V K, Jordan K D *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3994 (2015)
171. Rogers J P, Anstöter C S, Verlet J R R *Nat. Chem.* **10** 341 (2018)
172. Bull J N, Verlet J R R *Sci. Adv.* **3** e1603106 (2017)
173. Sommerfeld T et al. *J. Chem. Phys.* **133** 114301 (2010)

174. Bull J N, Anstöter C S, Verlet J R R *Nat. Commun.* **10** 5820 (2019)
175. Houfek K, Rescigno T N, McCurdy C W *Phys. Rev. A* **77** 012710 (2008)
176. Tarana M et al. *Phys. Rev. A* **84** 052717 (2011)
177. Tennyson J *Phys. Rep.* **491** 29 (2010)
178. Tennyson J et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **86** 012001 (2007)
179. Cooper B et al. *Atoms* **7** (4) 97 (2019)
180. Munro J J et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **388** 012013 (2012)
181. Kurepa M V, Belic D S J. *Phys. B* **11** 3719 (1978)
182. Carr J M et al. *Eur. Phys. J. D* **66** 58 (2012)
183. Gorfinkiel J D *Eur. Phys. J. D* **74** 51 (2020)
184. Huo W M, Gianturco F A (Eds) *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (New York: Plenum Press, 1995)
185. Schneider B I, Gharibnejad H *Nat. Rev. Phys.* **2** 89 (2020)
186. Schneider B I, Rescigno T N *Phys. Rev. A* **37** 3749 (1988)
187. Takatsuka K, McKoy V *Phys. Rev. A* **30** 1734 (1984)
188. da Costa R F et al. *Eur. Phys. J. D* **69** 159 (2015)
189. Grimme S *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 6306 (2013)
190. Ásgerisson V, Bauer C A, Grimme S *Chem. Sci.* **8** 4879 (2017)
191. Bauer C A, Grimme S *J. Phys. Chem. A* **120** 3755 (2016)
192. Pshenichnyuk S A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 22272 (2018)
193. Pshenichnyuk S A, Vorob'ev A S, Modelli A *J. Chem. Phys.* **135** 184301 (2011)
194. Ásgerisson V, Bauer C A, Grimme S *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 31017 (2016)
195. Flosadóttir H D et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15283 (2011)
196. Ómarsson B et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 4754 (2013)
197. Feng W L, Tian S X *Int. J. Mass Spectrom.* **399** 40 (2016)
198. Zhang Y et al. *Sci. Rep.* **9** 19532 (2019)
199. Modelli A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 2923 (2003)
200. Kossoski F, Varella M D N, Barbatti M *J. Chem. Phys.* **151** 224104 (2019)
201. Goursaud S, Sizun M, Fiquet-Fayard F *J. Chem. Phys.* **65** 5453 (1976)
202. Lehr L, Manz J, Miller W H *Chem. Phys.* **214** 301 (1997)
203. Goursaud S, Sizun M, Fiquet-Fayard F *J. Chem. Phys.* **68** 4310 (1978)
204. McAllister M et al. *J. Phys. Chem. B* **123** 1537 (2019)
205. Frisch M J et al., Gaussian 09, Revision A.02 (Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2009)
206. Granovsky A A *J. Chem. Phys.* **134** 214113 (2011)
207. Simons J, Jordan K D *Chem. Rev.* **87** 535 (1987)
208. Staley S W, Strnad J T *J. Phys. Chem.* **98** 116 (1994)
209. Chen D, Gallup G A *J. Chem. Phys.* **93** 8893 (1990)
210. Sanche L, Schulz G J *Phys. Rev. A* **5** 1672 (1972)
211. Sanche L, Schulz G J *Phys. Rev. A* **6** 69 (1972)
212. Scheer A M et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 7242 (2013)
213. Burrow P D, Gallup G A, Modelli A *J. Phys. Chem. A* **112** 4106 (2008)
214. Afatoooni K, Gallup G A, Burrow P D *J. Phys. Chem. A* **104** 7359 (2000)
215. Modelli A et al. *J. Phys. Chem. A* **108** 7440 (2004)
216. Pshenichnyuk S A et al. *Phys. Rev. Res.* **2** 012030 (2020)
217. Beynon J H *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry* (Amsterdam: Elsevier, 1960); Пер. на русск. яз.: Бейнон Дж *Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии* (М.: Мир, 1964)
218. Asfandiarov N L et al. *J. Chem. Phys.* **147** 234302 (2017)
219. Asfandiarov N L et al. *J. Chem. Phys.* **150** 114304 (2019)
220. Massey H S W *Negative Ions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1976); Пер. на русск. яз.: Мессис Г *Отрицательные ионы* (М.: Мир, 1979)
221. Bardsley J N, Herzenberg A, Mandl F *Proc. Phys. Soc.* **89** 305 (1966)
222. Меркурьев С П, Фаддеев Л Д *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц* (М.: Наука, 1985); Пер. на англ. яз.: Faddeev L D, Merkuriev S P *Quantum Scattering Theory for Several Particles Systems* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993)
223. Асфандиаров Н Л "Конкуренция диссоциации и автоотщепления электрона в процессах распада отрицательных ионов, образованных при захвате электронов низких энергий", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: МГУ, 2010)
224. Naff W T, Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **54** 212 (1971)
225. Compton R N et al. *J. Chem. Phys.* **45** 4634 (1966)
226. Harland P W, Thynne J C *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** 29 (1971)
227. Harland P W, Thynne J C *J. Phys. Chem.* **75** 3517 (1971)
228. Klots C E *J. Chem. Phys.* **46** 1197 (1967)
229. Odom R W, Smith D L, Futrell J H *J. Phys. B* **8** 1349 (1975)
230. Cannon M et al. *J. Chem. Phys.* **127** 064314 (2007)
231. Liu Y, Suess L, Dunning F B *J. Chem. Phys.* **122** 214313 (2005)
232. Rajput J, Lammich L, Andersen L H *Phys. Rev. Lett.* **100** 153001 (2008)
233. Shchukin P V, Muftakhov M V, Mazunov V A, in *Proc. of the 22nd All-Russia School-Symp. of Young Scientists on Chemical Kinetics, Moscow, 2004*, p. 29
234. Lorquet J C *Mass Spectrom. Rev.* **13** 233 (1994)
235. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London: Wiley-Interscience, 1972)
236. Воробьев А С и др. *ЖТФ* **79** (9) 11 (2009); Vorob'ev A S et al. *Tech. Phys.* **54** 1255 (2009)
237. Christophorou L G *Adv. Electron. Electron Phys.* **46** 55 (1978)
238. Pshenichnyuk S A et al. *J. Chem. Phys.* **132** 244313 (2010)
239. Воробьев А С и др. *ЖТФ* **84** (9) 17 (2014); Vorob'ev A S et al. *Tech. Phys.* **59** 1277 (2014)
240. Shchukin P V et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **273** 1 (2008)
241. Khatymov R V et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **303** 55 (2011)
242. Khatymov R V et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 3073 (2020)
243. Asfandiarov N L et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28** 1580 (2014)
244. Stockdale J A D, Compton R N, Schweinler H C *J. Chem. Phys.* **53** 1502 (1970)
245. Christophorou L G *Atomic and Molecular Radiation Physics* (London: Wiley-Interscience, 1971)
246. Thynne J C J, Harland P W *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11** 137 (1973)
247. Henis J M S, Mabie C A *J. Chem. Phys.* **53** 2999 (1970)
248. Naff W T, Cooper C D, Compton R N *J. Chem. Phys.* **49** 2784 (1968)
249. Johnson J P et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71** 1742 (1975)
250. Пшеничнюк С А и др. *Масс-спектрометрия* **2** 317 (2005)
251. Пшеничнюк С А, Асфандиаров Н Л, Кухто А В *Хим. физ.* **26** 5 (2007)
252. Пресняк В А *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та Сер. I* (2) 116 (2010)
253. Herzberg G *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Van Nostrand, 1945); Пер. на русск. яз.: Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
254. Пшеничнюк С А "Резонансный захват электронов молекулами органических соединений: эксперимент, фундаментальные аспекты и возможные приложения в молекулярной электронике и биохимии", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2017)
255. Kočišek J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3401 (2016)
256. Kočišek J et al. *Eur. Phys. J. D* **70** 1 (2016)
257. Pimblott S M, LaVerne J A *Radiat. Phys. Chem.* **76** 1244 (2007)
258. Alizadeh E, Orlando T M, Sanche L *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 379 (2015)
259. Sanche L *Mass Spectrom. Rev.* **21** 349 (2002)
260. Martin F et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 068101 (2004)
261. Friedberg E C *Nature* **421** 436 (2003)
262. Zheng Y, Sanche L *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* **2** 1 (2013)
263. Копыра J et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 7904 (2009)
264. Bao Q et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 15516 (2014)
265. Rackwitz J et al. *Angew. Chem.* **128** 10404 (2016)
266. Cheng H Y et al. *Comp. Theor. Chem.* **1075** 18 (2016)
267. Huber S E et al. *J. Chem. Phys.* **144** 224309 (2016)
268. Makurat S, Chomicz-Mańka L, Rak J *J. Chem. Phys. Chem.* **17** 2572 (2016)
269. Lange E et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **635** 072069 (2015)
270. Schürmann R et al. *J. Phys. Chem. B* **121** 5730 (2017)
271. Tanzer K et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **365** 152 (2014)
272. Ribar A et al. *Chem.–Eur. J.* **23** 12892 (2017)
273. Ončák M et al. *Int. J. Mol. Sci.* **20** 4383 (2019)
274. Afatoooni K et al. *J. Chem. Phys.* **115** 6489 (2001)
275. Scheer A M et al. *J. Chem. Phys.* **126** 174301 (2007)
276. Papp P, Shchukin P, Matejčík Š *J. Chem. Phys.* **132** 014301 (2010)

277. Muftakhov M V, Shchukin P V *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4600 (2011)
278. Muftakhov M V, Shchukin P V *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **30** 2577 (2016)
279. Муфтахов М В, Щукин П В *Изв. РАН. Сер. хим.* **9** 1675 (2019)
280. Muftakhov M V, Shchukin P V *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **33** 482 (2019)
281. Муфтахов М В, Щукин П В, Хатымов Р В *Журн. физ. химии* **91** 1534 (2017)
282. Solov'ov A V (Ed.) *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy* (Cham: Springer Intern. Publ., 2017)
283. Vaccarelli I et al. *Phys. Rep.* **508** 1 (2011)
284. Gorfinkiel J D, Ptasincka S J. *Phys. B* **50** 182001 (2017)
285. Kumar A et al. *Int. J. Mol. Sci.* **20** 3998 (2019)
286. Postulka J et al. *J. Phys. Chem. B* **121** 8965 (2017)
287. McAllister M et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3091 (2015)
288. Westphal K et al. *Org. Biomol. Chem.* **13** 10362 (2015)
289. Shao Y et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 2466 (2017)
290. Mathur D J. *Phys. B* **48** 022001 (2014)
291. McFadden J, Al-Khalili J *Proc. R. Soc. A* **474** 20180674 (2018)
292. Cao J et al. *Sci. Adv.* **6** eaaz4888 (2020)
293. Pshenichnyuk S A, Modelli A, Komolov A S *Int. Rev. Phys. Chem.* **37** 125 (2018)
294. Szent-Györgyi A *Science* **93** 609 (1941)
295. Lovelock J E *Nature* **189** 729 (1961)
296. Getoff N *Hormone Molec. Biol. Clinical Invest.* **16** 125 (2013)
297. Getoff N *In Vivo* **28** 61 (2014)
298. Chen Q et al. *J. Biol. Chem.* **278** 36027 (2003)
299. Murphy M P *Biochem. J.* **417** 1 (2009)
300. Hannemann F et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA General Sub.* **1770** 330 (2007)
301. Denisov I G et al. *Chem. Rev.* **105** 2253 (2005)
302. Ervin K M et al. *J. Phys. Chem. A* **107** 8521 (2003)
303. Rotko G et al. *Electrochem. Commun.* **43** 117 (2014)
304. Saveant J M *Acc. Chem. Res.* **26** 455 (1993)
305. Antonello S, Maran F *Chem. Soc. Rev.* **34** 418 (2005)
306. Brett A M O, Ghica M E *Electroanalysis* **15** 1745 (2003)
307. Recknagel R O et al. *Pharmacol. Therapeut.* **43** 139 (1989)
308. Schweizer S, Rusling J F, Huang Q *Chemosphere* **28** 961 (1994)
309. Rotko G, Romańczyk P P, Kurek S S *Electrochem. Commun.* **37** 64 (2013)
310. Firuzi O et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA General Sub.* **1721** 174 (2005)
311. Pshenichnyuk S A, Modelli A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 9125 (2013)
312. Bussy U, Boujtitia M *Chem. Res. Toxicol.* **27** 1652 (2014)
313. Shumyantseva V V et al. *Biosens. Bioelectron.* **121** 192 (2018)
314. Syroeshkin M A et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 5532 (2019)
315. Staneke P O et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **142** 83 (1995)
316. Recknagel R O *Pharmacol. Rev.* **19** 145 (1967)
317. Brattin W J, Glende E A (Jr.), Recknagel R O *J. Free Radicals Biol. Med.* **1** 27 (1985)
318. Chu S C, Burrow P D *Chem. Phys. Lett.* **172** 17 (1990)
319. Gregory N L *Nature* **212** 1460 (1966)
320. Gutteridge J M, Halliwell B *Trends Biochem. Sci.* **15** 129 (1990)
321. Basu S *Toxicol.* **189** 113 (2003)
322. Modelli A, Pshenichnyuk S A *J. Phys. Chem. A* **116** 3585 (2012)
323. Pshenichnyuk S A, Lomakin G S, Modelli A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 9293 (2011)
324. Pshenichnyuk S A et al. *J. Phys. Chem. B* **120** 12098 (2016)
325. Demidchik V *Environ. Experim. Botan.* **109** 212 (2015)
326. Pshenichnyuk S A, Komolov A S *J. Phys. Chem. B* **121** 749 (2017)
327. Modelli A, Pshenichnyuk S A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 1588 (2013)
328. Pshenichnyuk S A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 16805 (2015)
329. Pshenichnyuk S A, Komolov A S *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1104 (2015)
330. Asfandiarov N L et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **412** 26 (2017)
331. Pshenichnyuk S A, Komolov A S *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2916 (2014)
332. Pshenichnyuk S A et al. *J. Phys. Chem. B* **121** 3965 (2017)
333. Pshenichnyuk S A et al. *J. Phys. Chem. A* **120** 2667 (2016)
334. Muftakhov M V, Shchukin P V *Chem. Phys. Lett.* **739** 136967 (2020)
335. Hendrickson H P, Kaufman A D, Lunte C E *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **12** 325 (1994)
336. Heim K E, Tagliaferro A R, Bobilya D J *J. Nutrition. Biochem.* **13** 572 (2002)
337. Leopoldini M, Russo N, Toscano M *Food Chem.* **125** 288 (2011)
338. Пшеничнюк С А и др. *Письма о материалах* **5** 504 (2015)
339. Ohsawa I et al. *Nat. Med.* **13** 688 (2007)
340. Hong Y, Chen S, Zhang J M *J. Int. Med. Res.* **38** 1893 (2010)
341. Cochemé H M et al. *Mitochondrion* **7** S94 (2007)
342. Weissig V *Trends Mol. Med.* **26** 40 (2020)
343. Pshenichnyuk S A, Modelli A, in *Mitochondrial Medicine* Vol. 3 (Methods in Molecular Biology, Vol. 2277, Eds V Weissig, M Edeas) 2nd ed. (New York: Springer, Humana Press, 2021) p. 101
344. Pshenichnyuk S A, Modelli A *J. Chem. Phys.* **136** 234307 (2012)
345. Lee E K et al. *Adv. Mater.* **29** 1703638 (2017)
346. Zhou W et al. *Nano Lett.* **14** 1614 (2014)
347. Modelli A, Burrow P D *J. Phys. Chem. A* **115** 1100 (2011)
348. Туктаров Р Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 738 (2012); Tuktarov R F et al. *JETP Lett.* **96** 664 (2012)
349. Pshenichnyuk S A et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 6810 (2014)
350. Пшеничнюк С А и др. *ЖТФ* **81** (6) 8 (2011); Pshenichnyuk S A et al. *Tech. Phys.* **56** 754 (2011)
351. Pshenichnyuk S A, Komolov A S *J. Phys. Chem. A* **116** 761 (2012)
352. Пшеничнюк С А и др. *Химическая физика* **29** (11) 82 (2010); Pshenichnyuk S A et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **4** 1014 (2010)
353. Khatymov R V, Muftakhov M V, Shchukin P V *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **31** 1729 (2017)
354. Муфтахов М В, Хатымов Р В, Туктаров Р Ф *ЖТФ* **88** 1893 (2018); Muftakhov M V, Khatymov R V, Tuktarov R F *Tech. Phys.* **63** 1854 (2018)
355. Pshenichnyuk I A, Kosolobov S S, Drachev V P *Appl. Sci.* **9** 4834 (2019)
356. Kao C Y et al. *Organic Lett.* **16** 6100 (2014)
357. Kudernac T et al. *Nature* **479** 208 (2011)
358. Kottas G S et al. *Chem. Rev.* **105** 1281 (2005)
359. Pshenichnyuk S A, Asfandiarov N L, Kukhta A V *Phys. Rev. A* **86** 052710 (2012)
360. Pshenichnyuk S A, Asfandiarov N L *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 16150 (2020)
361. Pshenichnyuk I A, Čížek M *Phys. Rev. B* **83** 165446 (2011)
362. Pshenichnyuk I A et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 809 (2013)
363. Komolov S A, Chadderton L T *Surf. Sci.* **90** 359 (1979)
364. Kaur N et al. *Synth. Met.* **190** 20 (2014)
365. Dou L et al. *Chem. Rev.* **115** 12633 (2015)
366. Лачинов А Н, Воробьева Н В *УФН* **176** 1249 (2006); Lachinov A N, Vorob'eva N V *Phys. Usp.* **49** 1223 (2006)
367. Shirakawa H, Ikeda S *Synth. Met.* **1** 175 (1980)
368. Салазкин С Н *Высокомолекулярные соединения Сер. Б* **46** 1244 (2004); Salazkin S N *Polym. Sci. B* **46** (7–8) 203 (2004)
369. Vasil'ev Y V et al. *Synth. Met.* **84** 975 (1997)
370. Asfandiarov N L et al. *J. Chem. Phys.* **142** 174308 (2015)
371. Pshenichnyuk S A et al. *J. Chem. Phys.* **151** 214309 (2019)
372. Asfandiarov N L et al. *J. Chem. Phys.* **151** 134302 (2019)
373. Christophorou L G, Gant K S, Anderson V E *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **804** (1977)
374. Matejčík Š et al. *J. Chem. Phys.* **102** 2516 (1995)
375. Asfandiarov N L et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29** 910 (2015)
376. Hahndorf I et al. *Chem. Phys. Lett.* **231** 460 (1994)
377. Pearl D M et al. *J. Chem. Phys.* **102** 2737 (1995)
378. Непорент Б С, Степанов Б И *УФН* **43** 380 (1951)
379. Klots C E *J. Chem. Phys.* **90** 4470 (1989)
380. Klots C E *J. Chem. Phys.* **93** 2513 (1990)
381. Lifshitz C, Tiernan T O, Hughes B M *J. Chem. Phys.* **59** 3182 (1973)
382. Lifshitz C et al. *J. Chem. Phys.* **53** 4605 (1970)
383. Ковальская Г А, Петров А К, Куйбида Л В *Химическая физика* **24** (6) 14 (2005)
384. Bray R G, Berry M J *J. Chem. Phys.* **71** 4909 (1979)
385. Малиновский А Л, Макаров А А, Рябов Е А *Письма в ЖЭТФ* **80** 605 (2004); Malinovskii A L, Makarov A A, Ryabov E A *JETP Lett.* **80** 532 (2004)
386. Асфандиаров Н Л и др. *Журн. физ. химии* **91** 880 (2017); Asfandiarov N L et al. *Russ. J. Phys. Chem.* **91** 915 (2017)
387. Asfandiarov N et al., in *Book of Contributed Papers of the 20th Symp. on Application of Plasma Processes, Tatranská Lomnica, Slovakia, 2015*, p. 39

388. Калимуллина Л Р и др. *Журн. физ. химии* **89** 426 (2015); Kalimullina L R et al. *Russ. J. Phys. Chem.* **89** 429 (2015)
389. Zhu X Q, Wang, C H *J. Org. Chem.* **75** 5037 (2010)
390. Corderman R R, Lineberger W C *Annu. Rev. Phys. Chem.* **30** 347 (1979)
391. Engelking P C, Lineberger W C *J. Chem. Phys.* **67** 1412 (1977)
392. Chen E S, Chen E C *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **32** 604 (2018)
393. Goryunkov A A et al. *J. Phys. Chem. A* **124** 690 (2020)
394. Пономарев О А, Мазунов В А *Изв. АН СССР. Сер. хим.* (2) 347 (1986); Ponomarev O A, Mazunov V A *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **35** 320 (1986)
395. Khatymov R V et al. *J. Chem. Phys.* **150** 134301 (2019)
396. Laikov D N *Chem. Phys. Lett.* **416** 116 (2005)
397. Collins P M et al. *Chem. Phys. Lett.* **4** 646 (1970)
398. Васильев Ю В, Мазунов В А *Письма в ЖЭТФ* **51** 129 (1990); Vasil'ev Yu V, Mazunov V A *JETP Lett.* **51** 144 (1990)
399. Cooper C D, Naff W T, Compton R N *J. Chem. Phys.* **63** 2752 (1975)
400. Pshenichnyuk S A et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** 383 (2006)
401. Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **66** 4325 (1977)
402. Khvostenko O G, Tuimedov G M *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** 3699 (2006)
403. Пономарев О А, Мазунов В А *Химическая физика* **5** 226 (1986)
404. Sommerfeld T, Davis M C *J. Chem. Phys.* **149** 084305 (2018)
405. Туктаров Р Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **81** 207 (2005)
406. Vasil'ev Y V, Tuktarov R F, Mazunov V A *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11** 757 (1997)
407. Туктаров Р Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **90** 564 (2009); Tuktarov R F et al. *JETP Lett.* **90** 515 (2009)
408. Vasil'ev Y V et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **173** 113 (1998)
409. Ипатов А Н "Коллективные электронные возбуждения в атомных кластерах и молекулах", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. политех. ун-т, 2010)
410. Vasil'ev Y V et al. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **12** 229 (2005)
411. Freed K F, Jortner J *J. Chem. Phys.* **50** 2916 (1969)
412. Ермолаев В Л *Успехи химии* **70** 539 (2001); Ermolaev V L *Russ. Chem. Rev.* **70** 471 (2001)
413. Jortner J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **48** 2757 (1968)
414. Хвостенко В И и др. *Докл. АН СССР* **213** 1364 (1973)
415. Медведев Э С, Ошеров В И *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (М.: Наука, 1983); Пер. на англ. яз.: Medvedev E S, Osherov V I *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules* (Berlin: Springer-Verlag, 1995)
416. Neustetter M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 9124 (2015)
417. Ahlenhoff K et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 2351 (2019)
418. Scheuerer P, Patera L L, Repp J *Nano Lett.* **20** 1839 (2020)
419. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
420. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *УФН* **182** 1047 (2012); Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Usp.* **55** 977 (2012)
421. Stannard P R, Gelbart W M *J. Phys. Chem.* **85** 3592 (1981)
422. Boyall D, Reid K L *Chem. Soc. Rev.* **26** 223 (1997)
423. Panek P T, Jacob C R *Chem. Phys. Chem.* **15** 3365 (2014)
424. Gauyacq J P, Herzenberg A *J. Phys. B* **17** 1155 (1984)
425. Овчинников А А, Эрихман Н С *УФН* **138** 289 (1982); Ovchinnikov A A, Erikhman N S *Sov. Phys. Usp.* **25** 738 (1982)
426. Kraka E, Zou W, Tao Y *WIREs Comput. Mol. Sci.* **10** e1480 (2020)
427. Kunitsa A A, Bravaya K B *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1053 (2015)
428. Gertitschke P L, Domcke W *Phys. Rev. A* **47** 1031 (1993)
429. Slaughter D S et al. *J. Phys. B* **49** 222001 (2016)
430. Chakraborty D, Nag P, Nandi D *Rev. Sci. Instrum.* **89** 025115 (2018)
431. Kohanoff J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **29** 383001 (2017)
432. Auria-Soro C et al. *Nanomaterials* **9** 1365 (2019)
433. Yin H et al. *Small* **15** 1903674 (2019)
434. Zhang Y et al. *Chem. Rev.* **118** 2927 (2018)
435. Schürmann R, Bald I *Nanoscale* **9** 1951 (2017)
436. Schürmann R et al. *J. Chem. Phys.* **153** 104303 (2020)

State of the art in dissociative electron attachment spectroscopy and its prospects

S.A. Pshenichnyuk^(1,a), N.L. Asfandiarov^(1,b), A.S. Vorob'ev^(2,c), Š. Matejčík^(3,d)

⁽¹⁾ Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya 151, 450075 Ufa, Russian Federation

⁽²⁾ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation

⁽³⁾ Department of Experimental Physics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 84248 Bratislava, Slovakia
E-mail: ^(a) sapsh@anrb.ru, ^(b) nail_asf@mail.ru, ^(c) vendas@list.ru, ^(d) matejcik@fmph.uniba.sk

The latest achievements are presented in experimental and theoretical studies of resonance scattering of low-energy (0–15-eV) electrons from molecular targets in a gas phase resulting in the formation and decay of negative ions. The focus is on dissociative electron attachment-spectroscopy for studying the microsecond dynamics of molecules containing an excess electron. Some studies of fundamental processes in isolated negative ions containing up to several electronvolts of excess energy are briefly described, and the possibility of using the results in interdisciplinary fields is discussed. A goal of the paper is to attract attention to the above-mentioned studies, which are rapidly developing abroad but only scarcely presented in the domestic literature.

Keywords: resonance electron scattering, shape resonance, vibrational Feshbach resonance, long-lived molecular negative ions, dissociative attachment, electron autodetachment, electron-induced processes, spectroscopy, mass-spectrometry

PACS numbers: **34.80.**–i, **34.80.Ht**, **34.90.**+q

Bibliography — 436 references

Received 21 August 2020, revised 30 September 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (2) 177–204 (2022)

Physics–Uspekhi **65** (2) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.09.039054>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.09.039054>