

На правах рукописи



**Хатымова Ляйсан Зявдатовна**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ  
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В ГАЗОФАЗНЫХ  
ПРОЦЕССАХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ К  
ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ И TCNQ**

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель: **Хвостенко Ольга Григорьевна,**  
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Буряк Алексей Константинович,**  
доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН,  
директор института физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Российской академии  
наук

**Акманова Гузель Рифкатовна,**  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры  
общей физики Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Уфимский университет науки и  
технологий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», Уфа

Защита диссертации состоится «5» июня 2025 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: council\_d24.2.479.04@rambler.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н., доцент

*А.С.Исмагилова*

А.С. Исмагилова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Отрицательные ионы (ОИ) известны ещё с начала 20 века, когда в 1913 г. Дж. Томсон впервые зарегистрировал изотопы отрицательных ионов неона, а в 1918 г. А. Демпстер сконструировал первый магнитный масс-спектрометр с источниками для электронной и термической ионизации. В 30-ые годы отрицательные ионы стали объектами более детальных исследований, а начиная с 1951 г. для их изучения стал широко применяться масс-спектрометрический метод. ОИ интенсивно изучались в последующие десятилетия, вплоть до настоящего времени с использованием разных методов, в частности, спектроскопии проходящих электронов и масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ). Оба метода базируются на процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами, представляющими элементарный акт взаимодействия электрона с молекулой и отражающими фундаментальные законы образования ОИ. Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ДОМИ) с временем жизни ( $\tau_a$ ) относительно автоотщепления добавочного электрона  $\tau_a \geq 10^{-6}$  с привлекают к себе особое внимание, поскольку они участвуют во многих физико-химических процессах. Это процессы, протекающие в земной ионосфере, в низкотемпературной плазме, ионосфере, лазерах, в ионно-молекулярных и биологических реакциях, фотосинтезе и в радиационной химии. ДОМИ занимают важное место в современных инновационных технологиях, таких, как солнечные батареи, запоминающие устройства и другие продукты микроэлектроники. Неудивительно, что большие усилия исследователей, как экспериментаторов, так и теоретиков в течение многих лет были направлены на установление основных принципов их образования, функционирования и распада.

ДОМИ в процессах РЗЭ образуются обычно по механизму колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса (КВФР) при захвате материнской молекулой электронов с энергиями, близкими к нулю ( $E_{эл} \approx 0$ ), при условии, что материнские молекулы обладают положительным сродством к электрону ( $EA > 0$  эВ). При этом образуется ион основного электронного состояния ( ${}^{OC}M^-$ ) с колебательным возбуждением, равным  $EA$ , а задержка автоотщепления добавочного электрона от  ${}^{OC}M^-$  возникает по причине статистического перераспределения энергии  $EA$  между различными колебательными модами ядерного остова в процессе обмена энергии между ними. Однако есть случаи, когда в процессах РЗЭ образуются ДОМИ с временами жизни порядка тех же микросекунд, но при захвате молекулами ненулевых электронов, т.е. электронов с энергиями  $E_{эл} > 0$  (надтепловые), которые иногда достигают нескольких эВ. Такие «ненулевые» долгоживущие отрицательные ионы являются своего рода аномалией. Следует отметить, что указанный эффект был обнаружен впервые не в молекулах, а в атомах, а именно, в гелии, где долгоживущие отрицательные ионы атомов гелия ( $He^-$ ) были зарегистрированы при  $E_{эл} = 19$  эВ. В молекулах ненулевые ДОМИ были обнаружены впервые в *пара*-бензохиноне (ПБХ) при  $E_{эл} \approx 1,5$  эВ, а затем и в других соединениях. В частности, они были зарегистрированы в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и в их производных, причем в очень широком интервале электронной энергии, простирающемся от нуля до 20 эВ.

Для того чтобы объяснить причины появления в эксперименте РЗЭ долгоживущих отрицательных ионов при  $E_{эл} > 0$ , были выдвинуты разные гипотезы. Так, большое время жизни отрицательных иона атома гелия было соотнесено со спиновым запретом на быстрый выброс добавочного электрона из иона, с переходом системы в основное синглетное состояние нейтрального атома, когда ионам была приписана, соответственно, «квартетная» конфигурация  $(1s2s2p)^4 p_l$ , то есть конфигурация с мультиплетностью четыре. Этот ион является долгоживущим потому, что он не может выбросить добавочный электрон без инверсии спина, а значит, без задержки, поскольку в этом случае он должен был бы оставить атом гелия в триплетно-возбужденном состоянии. Но это невозможно, поскольку первое триплетное состояние атома гелия ( $T_1$ ) лежит по энергии выше иона. Выброс возможен только с образованием атома гелия в основном электронном состоянии, а это требует инверсии спина одного из остающихся электронов, то есть задержки всего процесса. Позже аналогичная концепция была выдвинута для молекул, где была показана возможность образования отрицательных молекулярных ионов в «квартетном» состоянии ( ${}^4\bar{M}$ ) в результате интеркомбинационной конверсии (ИКК), которая происходит в «исходном», т.е. первоначально образовавшемся ионе  ${}^2\bar{M}$ . Однако в некоторых соединениях ДОМИ образуются выше по энергии, чем первый триплет материнской молекулы ( $T_1$ ), т.е. при  $E_{эл} > E(T_1)$ . Это явление наблюдается в фуллеренах, в некоторых полиароматических углеводородах (ПАУ), в частности, в пентацене и тетрацене, а также в ряде других соединений, например, в тетрацианохинодиметане (TCNQ). Очевидно, что образование ДОМИ, нестабильных относительно  $T_1$ , обеспечивается другими механизмами.

Кроме «квартетного» механизма, объясняющего появление в спектрах высокоэнергетичных ДОМИ, имеются еще две концепции, обе относятся к ДОМИ любой энергии, включая  $E_{эл} > E(T_1)$ . Первая была предложена для случая фуллерена и состоит в том, что высокоэнергетичный электрон, захваченный молекулой фуллерена, затрачивает свою энергию на возбуждение плазменных колебаний в электронной оболочке иона, утрачивая тем самым возможность быстрого автоотщепления, поскольку он потерял, как это считается, свою энергию на возбуждение плазменных колебаний и превратился в электрон с нулевой энергией. Тем самым воспроизводится механизм КВФР. Согласно второй предложенной концепции, высокоэнергетичный ДОМИ образуется при  $E_{эл} > 0$  сначала по механизму резонанса формы (РФ), а затем совершает безызлучательный переход в ион основного электронного состояния ( $\text{РФ} \rightarrow {}^{OC}\bar{M}$ ) на один из высоколежащих колебательных уровней, лежащий по энергии выше нулевого на величину ( $E_{эл} + EA$ ). Было сформулировано, что колебательная энергия иона ( $E_{эл} + EA$ ), которая первоначально была сконцентрирована в основном на одной из его колебательных мод (на координате реакции), впоследствии более равномерно распределяется между остальными модами (всего их  $3N-6$ ), подобно тому, как это происходит в КВФР при  $E_{эл} \approx 0$ , причем, с теми же последствиями, т.е. с задержкой автоотщепления добавочного электрона до  $10^{-6}$  с и более.

Однако, обе вышеприведенные концепции, так же, как и «квартетная», имеют свои ограничения. Теория плазменных колебаний мало применима к «обычным» молекулам, таким, как *пара*-бензохинон. Она соответствует только фуллеренам, ввиду уни-

кального строения остова и электронной оболочки этих соединений. В отношении концепции, построенной на основе процесса ( $\text{РФ} \rightarrow {}^{\text{OC}}\text{M}^-$ ), можно заметить, что в ней рассматриваются только «одночастичные» резонансы –  $\text{РФ}$  и  ${}^{\text{OC}}\text{M}^-$ , т.е. резонансы, продуцирующие ионы с одним неспаренным электроном на одной из вакантных молекулярных орбиталей. В то же время, в эксперименте резонансного захвата при  $E_{\text{эл}} > 0$  часто образуются электронно-возбужденные отрицательные молекулярные ионы с вакансией на одной из занятых молекулярных орбиталей («двухчастичные» резонансы), которые также могут быть связаны с эффектом аномальных ДОМИ. Таким образом, учитывая, что ни одна из ранее предложенных концепций не является универсальной, есть все основания предполагать, что существуют еще и другие механизмы образования ДОМИ при надтепловых энергиях электронов. Поиску этих механизмов и была посвящена настоящая работа. В работе особое внимание было уделено «двухчастичным» резонансам, нестабильным относительно первого триплета, поскольку именно они выпали из поля зрения всех трех теорий, предложенных ранее.

**Цель работы** состоит в поиске причин экспериментально наблюдаемого аномально долгого времени жизни отрицательных молекулярных ионов, образующихся в процессах РЗЭ в электронно-возбужденных состояниях в надтепловой области электронной энергии, расположенной выше первого триплета материнской молекулы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи исследования**:

- Получение масс-спектров ОИ РЗЭ тетрацианохинодиметана (TCNQ) и перилена – одного из представителей ПАУ, измерение  $\tau_a$  ДОМИ, зарегистрированных в этих спектрах, запись кривых эффективного выхода (КЭВ) всех ионов полученных спектров, включая ДОМИ и фрагментарные ионы, где КЭВ представляет собой зависимость интенсивности ионного пика от  $E_{\text{эл}}$ .
- Изучение электронного строения нейтральных молекул TCNQ и исследуемых ПАУ в их основных и электронно-возбужденных состояниях на основе данных фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), известных из литературы, УФ спектров оптического поглощения, записанных в настоящей работе, и квантово-химических расчетов, проведенных методами DFT, с учетом того, что эти молекулы являются материнскими по отношению к исследуемым ионам.
- Установление механизмов образования резонансных состояний, регистрируемых в TCNQ и ПАУ во всей области  $E_{\text{эл}} = 0 – 15$  эВ, с определением электронных конфигураций ионов  $\text{M}^-$ , образующихся в этих резонансных состояниях, как короткоживущих, так и ДОМИ. Ниже эта процедура названа отнесением спектра РЗЭ.
- Разделение ДОМИ, регистрируемых в изученных соединениях, на стабильные и нестабильные относительно  $T_1$ . Разработка концепции задержки автоотщепления электрона для ДОМИ, лежащих по энергии выше первого триплета материнской молекулы.

### **Научная новизна**

1. Предложен механизм увеличения времени жизни ионов резонансных состояний, способный создать условия для образования долгоживущих отрицательных молекулярных ионов при  $E_{\text{эл}} > 0$ . Предложенный механизм основан на смешении электрон-

ных состояний (СЭС) иона одной симметрии с вкладом долгоживущего иона основного электронного состояния.

2. Для установления электронных состояний резонансных максимумов отрицательных молекулярных ионов TCNQ использованы расчеты TD B3LYP/6-31G электронного спектра иона  $^{103}\text{M}^-$  в сочетании с данными фотоэлектронной спектроскопии и УФ спектроскопии оптического поглощения.

3. С помощью УФ спектроскопии оптического поглощения, при использовании растворителей с тяжелым атомом (Br), высокой концентрации исследуемого вещества и кюветы с большой длиной оптического пути зарегистрирован первый триплет TCNQ при 1,96 эВ, энергия которого ранее не была известна, но была востребована ввиду широкого применения TCNQ в молекулярной электронике и при изучении процессов РЗЭ.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты настоящей работы важны для более глубокого понимания общих принципов, управляющих резонансными процессами образования отрицательных ионов в газовой фазе, что, в свою очередь, существенно для установления механизмов, обеспечивающих образование, эволюцию и распад отрицательных ионов в практической сфере, в частности в процессах переноса электрона в устройствах молекулярной электроники и в фотосистемах.

**Методология и методы исследования** рассмотрены во второй главе диссертации. Методология решения поставленных задач состояла в использовании комплекса методов: МСОИ, УФ спектроскопии оптического поглощения, ФЭС и квантово-химические расчетов, где центральная роль принадлежит МСОИ, предназначеннной для регистрации ионов  $\text{M}^-$ . Применение ФЭС и УФ было вызвано необходимостью получения данных об электронном строении нейтральной молекулы, материнской по отношению к исследуемым ионам  $\text{M}^-$ . Информация о молекулах, описывающая их основное и электронно-возбужденные состояния, сопоставлялись с экспериментальными данными, полученными для соответствующих ионов  $\text{M}^-$ , включая ДОМИ, для определения природы резонансных состояний, механизмов их формирования, пространственного и электронного строения ионов на уровне электронных конфигураций. Расчеты применялись для интерпретации экспериментальных данных всех трех методов: ФЭС, УФ и МСОИ.

### **Положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Квантово-механическое смешение «изначально короткоживущего» электронно-возбужденного иона, образующегося выше по энергии первого триплета, но смешанного с долгоживущим ионом основного состояния той же симметрии, приводит к увеличению времени жизни первого по сравнению с обычным малым временем жизни подобных ионов. Можно предполагать, что этого увеличения недостаточно для регистрации иона (необходимо  $\tau_a > 10^{-6}$  с), но достаточно для излучения из иона кванта света, которое стабилизирует ион и обеспечивает тем самым его регистрацию.

2. Проведена идентификация механизмов резонансного захвата электронов молекулами TCNQ и изученных ПАУ, регистрируемых в области 0 – 15 эВ, и показано, что в них задействованы все известные механизмы захвата электронов молекулами (КВФР, резонанс формы (РФ), электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР),

межболовечечный резонанс (МОР) и интеркомбинационная конверсия, обеспечивающая образование ионов-«квартетов»).

**3. С помощью УФ спектроскопии оптического поглощения решена задача регистрации первого триплета TCNQ при 1,96 эВ, энергия которого была неизвестна.**

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность подтверждена использованием экспериментальных методик, разработанных ранее другими исследователями для получения масс-спектров отрицательных ионов и УФ спектров оптического поглощения, теоретических методик, предназначенных для проведения современных квантово-химических расчетов, воспроизводимостью результатов изучения электронного и пространственного строения молекул и отрицательных ионов. Результаты работы были представлены на Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2012 – 2019 гг.), Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2012 г., 2013 г., 2018 г.), на конференции в Уфе 2019, на семинарах, проводимых в институтах Уфимского научного центра РАН и в ВУЗах Уфы и также опубликованы в виде научных трудов в рецензируемых изданиях. Наиболее существенные положения и результаты исследования достаточно полно отражены автором в 24 публикациях по теме диссертации, в том числе 5 статей в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus, 4 статьи в отечественном издании, которое входит в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI), 15 работ в трудах международных и всероссийских конференций.

**Личный вклад автора.** Совместно с научным руководителем автор участвовал в постановке цели и задач работы, в обсуждении полученных результатов. Соискателем проводилась запись УФ спектров оптического поглощения изученных соединений, разработана методика регистрации в УФ спектрах слабоинтенсивных триплетных переходов, выполнены квантово-химические расчеты отрицательных ионов и материнских молекул в основном и электронно-возбужденных состояниях, расчеты электронных спектров ионов и молекул, проведена интерпретация использованных в работе фотоэлектронных спектров, УФ спектров и спектров РЭ, как полученных в настоящей работе, так и взятых из литературы, установлены экспериментально зарегистрированные синглетные и триплетные спектроскопические состояния возбужденных молекул, образующих исследуемые отрицательные ионы. Соискателем написаны статьи для печати в рецензируемых журналах и тезисы конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 130 страницах, содержит 70 рисунков и 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 130 ссылок.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** приведен литературный обзор, где дана информация о механизмах образования автоионизационных состояний отрицательных ионов  $M^-$  в процессах РЭ, включая долгоживущие ионы, проведен сравнительный анализ спектроскопических и других физико-химических свойств соединений, образующих долгоживущие  $M^-$

при различных энергиях захваченного электрона, представлен критический обзор концепций, объясняющих причины появления долгоживущих ионов при надтепловых энергиях, сформулирована цель диссертационной работы.

**Во второй главе** описана экспериментальная техника, использованная в работе – масс-спектрометр, предназначенный для регистрации отрицательных ионов в резонансном режиме, и спектрофотометр Shimadzu UV-3600, рассмотрена методика регистрации синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний нейтральных молекул в спектрах оптического поглощения, приведены детали выполнения квантово-химических расчетов.

**Третья глава** посвящена исследованию электронного строения нейтральных молекул, материнских по отношению к ионам  $M^-$ . Это исследование представляет собой промежуточный этап работы, необходимый для установления в конечном счете механизмов образования резонансных состояний отрицательных ионов, регистрируемых в спектрах РЗЭ, включая ДОМИ при надтепловых энергиях. В качестве первоочередной задачи этого исследования была получена информация об орбиталях материнской молекулы, поскольку именно они составляют базу формирования резонансных состояний. Далее, учитывая тот факт, что среди механизмов резонансного захвата имеются такие, которые связаны с электронно-возбужденными состояниями материнских молекул, с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения и DFT расчетов электронных спектров были получены экспериментальные и расчетные данные о синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояниях указанных молекул. Рассматривались соединения, образующие высокоэнергетичные (ненулевые) ДОМИ в нескольких резонансных состояниях: TCNQ и представители ПАУ – перилен, тетрацен и пентацен. Для сравнения было изучено электронное строение пирена, который не продуцирует аномальных ДОМИ при надтепловых энергиях и для которого в итоге были определены причины отличия этого соединения от других представителей ПАУ.

### § 3.1. Электронное строение молекулы TCNQ. Первый триплет.

Среди соединений, изученных в настоящей работе, одним из наиболее известных, с точки зрения образования ДОМИ в нескольких резонансных состояниях, является тетрацианохинодиметан (в английской аббревиатуре – TCNQ), который в течение многих лет привлекает к себе большое внимание также в связи с тем, что это соединение широко используется в электронике в качестве органического полупроводника. Орбитальная картина молекулы TCNQ была получена на основе ФЭ спектра и расчетов B3LYP/6-31G. Расчеты показали хорошее воспроизведение ФЭ спектра, что позволило провести достоверную интерпретацию полос фотоионизации этого спектра. Электронно-возбужденные состояния TCNQ были изучены с помощью УФ спектроскопии и DFT расчетов, в результате чего была получена картина синглетного возбуждения молекулы TCNQ и был зарегистрирован  $T_1$ . Триплету TCNQ было уделено особое внимание в связи с поставленной задачей по разделению ДОМИ на стабильные и нестабильные относительно  $T_1$ . Энергия  $T_1$  TCNQ ранее не была известна по той причине, что это соединение не фосфоресцирует. Значение  $E(T_1)$  TCNQ получено впервые и определено как 1,96 эВ (Рисунок 1). Регистрация триплетной полосы в УФ спектре оптического поглощения – необычное событие.  $T_1$  TCNQ был зарегистрирован в настоящей

работе благодаря применению специальной методики, которая состояла в использовании высокой концентрации исследуемого вещества в растворе, кюветы в 100 мм (с большой длиной оптического пути) и двух Br-содержащих растворителей (Br-пропана и 1,2-ди-Br-этана (Рисунки 1а и 1г), которые были использованы наряду с другими растворителями (Рисунки 1б, 1в, 1д и 1е). Хорошо известно, что тяжелый атом, такой, как Br, входящий в структуру растворителя, увеличивает в исследуемой молекуле спин-орбитальное взаимодействие, что, в свою очередь, увеличивает вероятность интеркомбинационной конверсии и, соответственно, вероятность триплетного перехода.

Из Рисунков 1а и 1г видно, что в спектрах, записанных в Br-пропане и 1,2-ди-Br-этане, регистрируется полоса при 1,85 и 1,96 эВ, соответственно. Она была отнесена к  $T_1$  ввиду ее отсутствия в УФ спектрах, записанных в растворителях, не содержащих атом Br, а из двух значений 1,85 и 1,96 эВ было выбрано второе, соответствующее 1,2-ди-Br-этану, поскольку предполагалось, что неполярный растворитель, каковым является 1,2-ди-Br-этан, смещает полосу триплета относительно газовой фазы в меньшей степени, чем полярный Br-пропан.

### § 3.2. Отрицательный молекулярный ион в УФ спектре TCNQ.

#### Сродство к электрону триплетно-возбужденной молекулы.

Определение величины  $E(T_1) = 1,96$  эВ в TCNQ позволило сделать ряд выводов. Один из них важен для понимания закономерностей процесса РЗЭ, связанных с образованием ЭВФР. ЭВФР формируется, когда налетающий на молекулу электрон затрачивает свою кинетическую энергию на возбуждение «собственного» электрона молекулы с одной из ЗМО на одну из ВМО и сам захватывается на ту же самую ВМО.

Таким образом, ион в этом резонансе имеет неспаренный электрон на той ЗМО, с которой произошло возбуждение, по два спаренных электрона на всех остальных занятых молекулярных орбиталях и также два электрона на той ВМО, на которую произошло возбуждение «собственного» электрона молекулы и захват добавочного. Материнским состоянием ЭВФР является триплет молекулы, соответствующий переходу между теми же самыми ЗМО и ВМО. Если возбуждение «собственного» электрона в ЭВФР произошло с высшей ЗМО (ВЗМО) на НВМО, с захватом добавочного электрона также на НВМО, то материнским состоянием для такого ЭВФР является  $T_1$ , а сам ЭВФР в этом случае обозначается как ЭВФР<sub>1</sub>. ЭВФР по энергии лежит ниже своего материнского триплета, и энергетическую разницу между ними можно назвать сродством к электрону электронно-возбужденной молекулы ( $EA^*$ ).

Всегда считалось, что ЭВФР по энергии расположен близко к своему материнскому триплету, ниже него всего на несколько десятых эВ, т.е., что  $EA^*(T_1) \approx 0,1 - 0,5$  эВ. В то же время из значения  $E(T_1) = 1,96$  эВ, полученного для TCNQ, следует, что для TCNQ  $EA^*(T_1) = 3,31$  эВ. Это вытекает из того, что, помимо  $T_1$ , в УФ спектрах TCNQ, записанных в полярных растворителях как в настоящей работе (Рисунки 1г, 1д и 1е), так и в работах других авторов, было обнаружено образование в растворе отрицательного молекулярного иона основного электронного (и, в данном случае также и основного колебательного) состояния ( $^{OC}M^-$ ), который обнаруживается благодаря УФ полосе, регистрируемой при 855 нм (1,45 эВ). Полоса соответствует переходу иона  $^{OC}M^-$  в ион  $M^*$ , который представляет собой первый, т.е. самый низкоэнергетичный из всех

возможных, электронно-возбужденный отрицательный молекулярный ион. Переход можно записать следующим образом:  ${}^{OC}M^- \rightarrow M^{*-}$ .

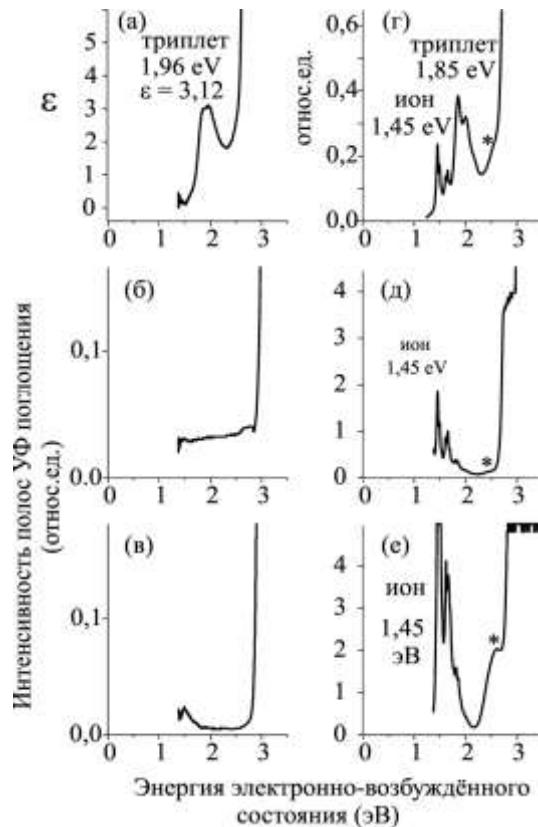


Рисунок 1 – УФ спектры оптического поглощения TCNQ, записанные в кювете 100 мм в 1,2-дигромэтане (а), гексане (б),  $CCl_4$  (в), бромпропане (г), тетрагидрофуране (д) и в изопропаноле (е). Звездочка в спектрах г, д, е – электронно-возбужденный переход отрицательных ионов циклического димера при 2,5 эВ.  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения (литр/моль·см).

Во всех работах, как других авторов, так и настоящей, электронная конфигурация иона  $M^{*-}$ , была определена как конфигурация иона, образующегося в вышеописанном ЭВФР<sub>1</sub>. Поэтому переход при 1,45 эВ можно записать также как  ${}^{OC}M^- \rightarrow$  ЭВФР<sub>1</sub>. Величина 1,45 эВ указывает здесь насколько ЭВФР<sub>1</sub> лежит по полной энергии выше иона  ${}^{OC}M^-$ . Она же позволяет определить, на сколько ЭВФР<sub>1</sub> лежит ниже молекулы. Это можно определить как разность  $2,8 - 1,45 = 1,35$  эВ, где 2,8 –  $EA$  молекулы TCNQ. Отсюда, в свою очередь, следует величина  $EA^*(T_1)$ , указывающая, на сколько ЭВФР<sub>1</sub> лежит ниже  $T_1$ :  $EA^*(T_1) = 1,96 + 1,35 = 3,31$  эВ. Таким образом, было получено, что в случае TCNQ средство триплетно-возбужденной молекулы очень велико и даже больше, чем средство молекулы в ее основном электронном состоянии, равное 2,8 эВ. Это означает, что ЭВФР могут образовываться при очень низких энергиях захваченного электрона, иногда приближающихся к нулевым значениям, что и происходит в TCNQ. Аналогичный результат был получен в представленной диссертации также для некоторых ПАУ.

**В четвертой главе** решалась задача по установлению природы надтепловых ДОМИ, регистрируемых в спектрах РЗЭ TCNQ, перилена, тетрацена и пентацена. Использованные для этой цели спектры резонансного захвата TCNQ и перилена, были получены в настоящей работе, спектры тетрацена и пентацена были взяты из литературы. Для решения поставленной задачи выполнялась предварительная интерпретация

полного спектра РЗЭ, регистрируемого в этих соединениях в области  $E_{эл} = 0 - 15$  эВ, с отнесением резонансных состояний к тому или иному известному механизму захвата электрона, с установлением электронных конфигураций соответствующих ионов  $M^-$ . Затем полученная интерпретация спектра РЗЭ послужила основой для установления природы надтепловых ДОМИ. Ниже описана эта работа, проведенная для TCNQ и ПАУ.

#### § 4.1. Отнесение резонансных состояний TCNQ. Два метода: использование данных ФЭС; расчет электронного спектра иона основного состояния.

По данным настоящей работы-ДОМИ TCNQ образуются в РС<sub>1</sub> при  $E_{эл}=0$  эВ,  $\tau_a=33000$  мкс; в РС<sub>2</sub> при  $E_{эл}=0,5$  эВ,  $\tau_a=26000$  мкс; в РС<sub>3</sub> при  $E_{эл}=1,4$  эВ,  $\tau_a=49600$  мкс; в РС<sub>4</sub> при  $E_{эл}=2,0$  эВ,  $\tau_a=8,300$  мкс; в РС<sub>5</sub> при  $E_{эл}=3,6$  эВ,  $\tau_a=480$  мкс. Учитывая, что  $E(T_1) = 1,96$  эВ, резонансное состояние РС<sub>5</sub> при 3,6 эВ нестабильно относительно  $T_1$  и, следовательно, требует установления причины образования в нем ДОМИ. Для решения этой задачи была проведена интерпретация всего спектра РЗЭ TCNQ области  $E_{эл} = 0 - 15$  эВ, что осуществлялось на основе двух подходов. Первый состоит в применении данных ФЭС, которые показывают, что между резонансными состояниями из спектра РЗЭ и энергиями ионизации (ЭИ) из ФЭС существует корреляция (Рисунки 2а, 2б и 2в). Сравнивая Рисунки 2б и 2в можно видеть, что энергетические расстояния между соседними РС ( $\Delta E_{РС}$ ) и расстояния между ЭИ из ФЭ спектра ( $\Delta E_{ЭИ}$ ), соответствующие расстояниям между ЗМО, повторяют друг друга по принципу  $\Delta E_{РС} \approx \Delta E_{ЭИ}$ . Из этого следует, что в спектре доминируют электронно-возбужденные резонансы, причем такие, где соседние РС образуются за счет возбуждения «собственного» электрона молекулы с соседних ЗМО на одну и ту же ВМО, с захватом добавочного электрона также на одну и ту же ВМО, на ту же самую или на другую. Другими словами, все РС данного спектра имеют одинаковую электронную конфигурацию на ВМО и электронную вакансию на соседних ЗМО. Как отмечалось выше, если оба электрона, «собственный» (возбужденный) и захваченный оказались на одной и той же ВМО, резонансное состояние является ЭВФР. Именно это реализуется в TCNQ. Здесь оба электрона, возбужденный и захваченный находятся в каждом РС на НВМО (орбиталь № 53 на Рисунке 2в), что означает принадлежность всех указанных РС к типу ЭВФР.

Вывод вытекает из конфигурации вышеописанного иона  $M^*$ , зарегистрированного в УФ спектрах и отнесеного во всех работах (других авторов и в настоящей) к ЭВФР<sub>1</sub>. Этот ион из УФ спектра, с одной стороны, относится к категории ЭВФР, обладая двумя спаренными электронами на НВМО, а с другой, является членом серии РС, коррелирующих с ФЭС по принципу  $\Delta E_{РС} \approx \Delta E_{ЭИ}$ . Отсюда следует, что и остальные члены серии имеют оба электрона на НВМО, и относятся, таким образом, к типу ЭВФР.

Таким образом, отправной точкой интерпретации спектра РЗЭ TCNQ послужила корреляция РС и ФЭС, на основе чего резонансные состояния TCNQ были отнесены к серии ЭВФР. Тот же результат был получен на основе второго подхода – из расчета электронного спектра иона TCNQ основного состояния  $^{OC}M^-$ , где расчетные ЭВФР с теми же электронными конфигурациями были получены при тех же энергиях с точно-

стью до сотых эВ, что и экспериментальные, отнесенные к ЭВФР на основе корреляции с ФЭС (Рисунок 2а). Совпадение результатов двух методик отнесения РС показало надежность обеих и дало возможность применять для интерпретации спектра РЗЭ других соединений расчетный электронный спектр иона основного состояния, что было сделано в случае ПАУ. Следует отметить, что расположение возбужденного и захваченного электронов на разных ВМО в электронно-возбужденном резонансном состоянии также возможно и, более того, широко распространено, соответствуя межболовочному резонансу (МОР).

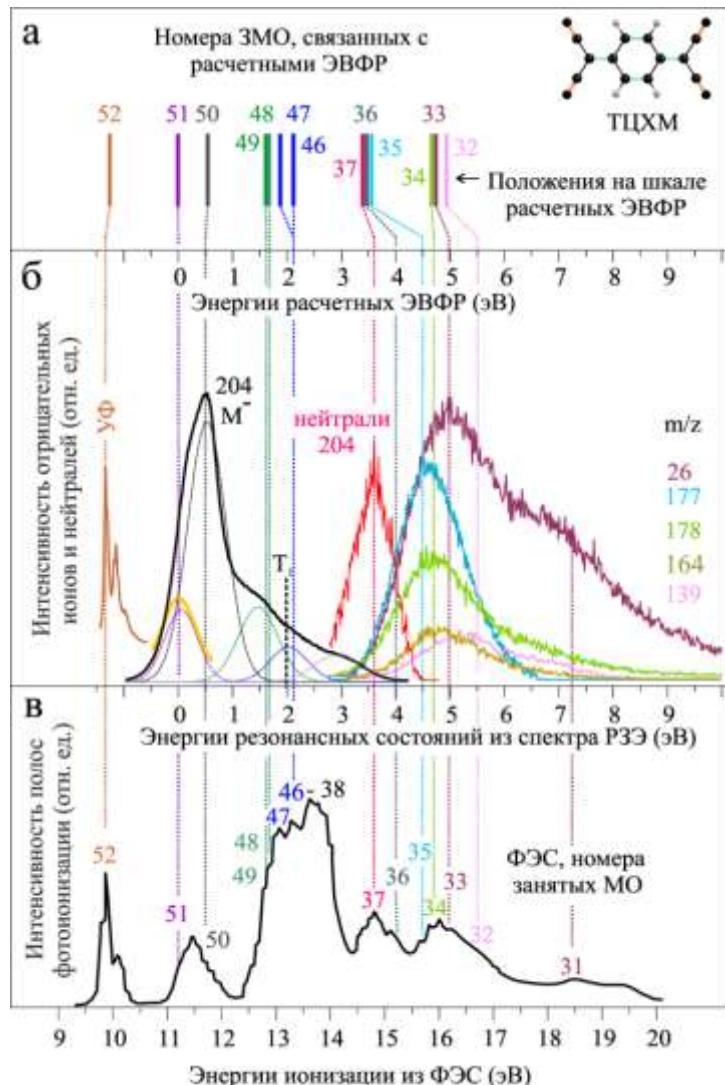


Рисунок 2 – (а) Расчет TD B3LYP/6-31G электронного спектра иона TCNQ основного состояния (<sup>OC</sup>M<sup>+</sup>): номера ЗМО с которых в ЭВФР возбуждается электрон (во всех ЭВФР - на НВМО № 53), положения на шкале энергии расчетных ЭВФР; (б) КЭВ отрицательных ионов из масс-спектра РЗЭ, m/z – массовые числа ионов; (в) ФЭС – фотоэлектронный спектр, номера занятых МО, соответствующих энергиям ионизации.

#### § 4.2. Смешение состояний одной симметрии – причина большого времени жизни отрицательных ионов TCNQ в резонансном состоянии при $E_{\text{эл}} = 3,6$ эВ.

Отнесение РС в TCNQ к серии ЭВФР дало возможность установить симметрию состояний ионов M<sup>+</sup>, регистрируемых в спектре РЗЭ этого соединения, а в итоге – выдвинуть гипотезу о возможных причинах появления ДОМИ в РС<sub>5</sub>. Согласно отнесению резонансных состояний TCNQ к серии ЭВФР, «проблемное» РС<sub>5</sub> представляет собой

ЭВФР<sub>37</sub> (индекс 37 означает номер ЗМО, с которой произошло возбуждение электрона в данном ЭВФР). В то же время, согласно интерпретации ФЭС, ЗМО<sub>37</sub> имеет симметрию  $b_{2g}$ . А поскольку симметрия состояния молекулярной системы определяется прямым произведением неприводимых представлений симметрий тех орбиталей, на которых находятся неспаренные электроны, электронное состояние иона в ЭВФР<sub>37</sub>, имеющего только один неспаренный электрон, на ЗМО<sub>37</sub>, обладает той же симметрией, что и ЗМО<sub>37</sub>, т.е. симметрией  $B_{2g}$ . Среди других резонансных состояний спектра имеется еще два с такой же симметрией, одно из которых – долгоживущий ион основного состояния  ${}^{OC}M^-$ . Это означает, что по меньшей мере эти два состояния – ЭВФР<sub>37</sub> и  ${}^{OC}M^-$  смешиваются между собой, образуя квантовую суперпозицию (ЭВФР<sub>37</sub> +  ${}^{OC}M^-$ ). При этом известно, что смешанное квантово-механическое состояние несет в себе свойства обоих компонентов. А поскольку ион  ${}^{OC}M^-$  обладает большим временем жизни, он привносит это свойство и в РС<sub>5</sub>. Возможность увеличения  $\tau_a$  иона смешанного состояния, обусловленного вкладом долгоживущей компоненты, обсуждалось ранее в ряде теоретических работ. Механизм эффекта в том, что в случае быстрой декогеренции квантовой суперпозиции каждый ее член теряет дополнительный электрон со своей скоростью. Это означает, что в данном случае ион, образующийся по механизму ЭВФР<sub>37</sub> приобретает большее время жизни, чем он имел бы без взаимодействия и примешивания состояния  ${}^{OC}M^-$ .

#### § 4.3. Смешение состояний в перилене.

Вывод о том, что ион, лежащий по энергии выше Т<sub>1</sub>, может стать долгоживущим за счет суперпозиции двух состояний с вкладом долгоживущего иона  ${}^{OC}M^-$ , подтверждается результатами, полученными для ПАУ. Результат здесь также следует из отнесения РС, позволившего определить симметрии состояний последних, которое для ПАУ было проведено на основе расчета электронного спектра  ${}^{OC}M^-$ . Примером тому может служить перилен, спектр РЗЭ которого был записан в настоящей работе (Рисунок 3). На Рисунках 3в и 3г приведены сглаженные и разложенные на гауссианы КЭВ молекулярных ионов  $M^-$  и нейтральной компоненты  $M^0$  перилена области Е<sub>эл</sub> = 0 – 3 эВ, соответственно; на Рисунке 3б – энергии пяти экспериментальных  ${}^{эксп}PC_1 - {}^{эксп}PC_5$ , полученных в результате разложения, и Т<sub>1</sub> перилена (1,92 эВ), откуда видно, что  ${}^{эксп}PC_5$  при 2,5 эВ является «проблемным», в том смысле, что лежит по энергии выше Т<sub>1</sub>. На Рисунке 3а показаны энергии пяти  ${}^{рас}PC_{1n}$  (n = 1, 2, 3, 6, 12) из расчетного электронного спектра иона  ${}^{OC}M^-$  (Таблица 1), с которыми соотнесены  ${}^{эксп}PC_1 - {}^{эксп}PC_5$ .

Из Таблицы 1 видно, что число расчетных РС в области 0 – 3 эВ составляет четырнадцать, в то время как в эксперименте в этой же области имеется пять РС. Несоответствие обусловлено тем, что расчет электронного спектра отражает только энергии РС, но не учитывает время жизни соответствующих ионов  $M^-$ , в то время как реальный спектр выявляет только те РС, которые обеспечивают достаточно большое время жизни ионов. Поэтому для соотнесения  ${}^{эксп}PC_1 - {}^{эксп}PC_5$  с теми или иными  ${}^{рас}PC$ , необходимо было из четырнадцати расчетных выбрать пять. Выбор был сделан по принципу максимальной близости по энергии выбираемых расчетных РС к экспериментальным. В результате были выделены  ${}^{рас}PC_n$  (n = 1, 2, 3, 6, 12), которые и были соотнесены с  ${}^{эксп}PC_1 - {}^{эксп}PC_5$ . Из Таблицы 1 видно также и то, что «проблемный» РС<sub>5</sub> при 2,5 эВ, лежащий

по энергии выше  $T_1$  ( $E(T_1) = 1,92$  эВ), относится к категории электронно-возбужденного межоболочечного резонанса (MOP) и имеет одну и ту же симметрию ( $B_{1g}$ ) с ионом основного состояния  ${}^{OC}M^-$ . Это представляет полную аналогию вышерассмотренному случаю в TCNQ и указывает на смешение двух состояний, объясняя тем самым относительно большое время жизни ионов в  $PC_5$  перилена (42 мкс). Разница с TCNQ состоит лишь в том, что в TCNQ с ионом основного состояния смешивается ЭВФР, а в перилене – межоболочечный резонанс (MOP<sub>3</sub>). Аналогичное отнесение спектра РЗЭ на основе расчета электронного спектра  ${}^{OC}M^-$  было выполнено для тетрацена и пентацена, где были получены такие же результаты по смешению состояний одной симметрии, объясняющие большое время жизни ионов  $M^-$  нестабильных относительно  $T_1$ , регистрируемых в этих соединениях.

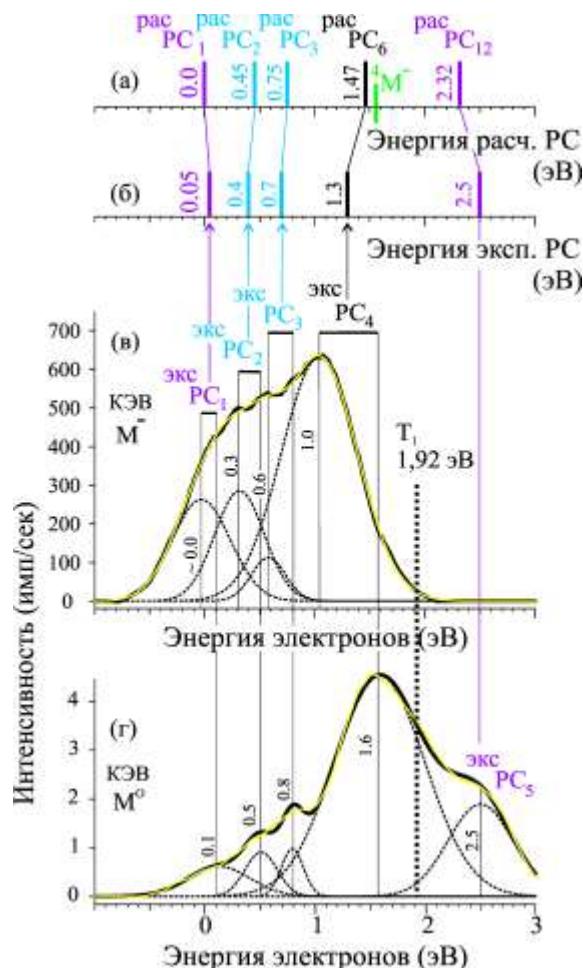


Рисунок 3 – Перилен. (а) энергии  ${}^{рас}PC$  из расчета TD B3LYP/6-311+G(d,p) электронного спектра иона  ${}^{OC}M^-$ ; (б) энергии  ${}^{эксп}PC_1 - {}^{эксп}PC_5$  из спектра РЗЭ; (в) разложение на гауссианы сглаженной КЭВ ионов  $M^-$ ; (г) то же самое для КЭВ компоненты  $M^0$ ;  $E(T_1) = 1,92$  эВ – настоящая работа. Энергии гауссианов, приведенные в секциях (в) и (г) усреднены, усредненные значения показаны в секции (б);  ${}^{эксп}PC_1$  и  ${}^{эксп}PC_5$  характеризуются симметрией  $B_{1g}$ ;  ${}^{эксп}PC_2$  и  ${}^{эксп}PC_3$  характеризуются симметрией  $B_{3u}$ .

#### § 4.4. Долгоживущие молекулярные ионы резонансов формы в перилене, тетрацене и пентацене.

Отнесение PC, регистрируемых в изученных в настоящей работе ПАУ, приводит к выводу, что в этих соединениях среди PC, содержащие ДОМИ, имеются РФ. В перилене, например, это  ${}^{эксп}PC_2$  и  ${}^{эксп}PC_3$ , отнесенные к РФ<sub>1</sub> и РФ<sub>2</sub> с захватом электрона на  $BMO_2$  и  $BMO_3$ , соответственно (Таблица 1). В тетрацене это PC<sub>2</sub> по разным данным

при 0,4-0,6 эВ, и в пентацене это РС<sub>3</sub> при 0,4 эВ, оба из которых отнесены к РФ<sub>1</sub> с захватом электрона на ВМО<sub>2</sub>. Для объяснения этого явления, когда резонансы формы, которые обычно являются наиболее короткоживущими, демонстрируют большое время жизни, можно выдвинуть две версии. Одна из них – хорошо известная концепция, применяемая в ряде работ, которая, как это было описано выше, указывает на безызлучательный переход иона из РФ на кривую потенциальной энергии иона <sup>OC</sup>M<sup>-</sup> (РФ → <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>), после чего колебательная энергия иона EA+E<sub>эл</sub>, размешивается по колебательным степеням свободы ядерной подсистемы. Необходимо отметить, что в данном случае этот механизм очень вероятен, поскольку рассматриваемые РФ характеризуются малыми энергиями, всего на 0,4 – 0,6 эВ большими, чем КВФР, что означает близкое расположение друг к другу поверхностей потенциальной энергии РФ и <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>, обеспечивающее большую вероятность перехода РФ → <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>. Кроме того, такое небольшое превышение энергии РФ над КВФР означает, что и колебательное возбуждение иона <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>, образовавшегося после перехода РФ → <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>, больше, чем колебательное возбуждение иона <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>, образовавшегося напрямую по механизму КВФР, всего на 0,4 эВ, что облегчает процесс размешивания излишка энергии EA+E<sub>эл</sub> по колебаниям с сохранением условия E<sub>ПЗМО</sub> < 0, когда добавочный электрон находится в связанном состоянии и не может быть в этот момент выброшен из иона. Кроме того, сам факт более равномерного размешивания излишка энергии между колебательными модами, или, что то же самое, между величинами кинетической энергии ядер, приведет к тому, что ион в этом случае начнет колебаться в области своей равновесной геометрии, где терм молекулы может оказаться выше по энергии, чем терм иона, делая тем самым невозможным автоотщепление электрона, подобно тому, как это происходит в случае КВФР. Тем не менее, не смотря на большую вероятность в данном случае процесса РФ → <sup>OC</sup>M<sup>-</sup>, способного обеспечить задержку электрона в ионе, следует обозначить еще одну возможную причину такой задержки. Можно предположить, что ион становится долгоживущим уже в самом РФ, если при захвате молекулой добавочного электрона нарушается так называемое приближение замороженного остова (электронного), причем так, что ВМО, получившая добавочный электрон и ставшая в ионе полу-занятой молекулярной орбиталью (ПЗМО), стабилизуется до отрицательных значений своей энергии. Когда приближение выполняется, E<sub>эл</sub> = E<sub>ПЗМО</sub>. Тогда при E<sub>эл</sub> = 0,4 эВ, например, мы имели бы E<sub>ПЗМО</sub> = +0,4 эВ, что не позволило бы добавочному электрону надолго задерживаться в ионе. При нарушении же этого приближения E<sub>эл</sub> ≠ E<sub>ПЗМО</sub>. В этом случае кинетическая энергия захватываемого электрона затрачивается на перестройку электронной оболочки иона, так, что это может привести к неравенству E<sub>ПЗМО</sub> < E<sub>эл</sub>. В результате E<sub>ПЗМО</sub> может приобрести отрицательное значение, обеспечив тем самым задержку электрона в ионе и образование ДОМИ прямо в самом резонансе формы. Такое взаимодействие захватываемого электрона с молекулой-мишенью, приводящее к «закачке» энергии налетающего электрона в электронную оболочку образующегося отрицательного иона, в чем-то подобно опять-таки тому же самому возбуждению плазменных колебаний в отрицательном ионе фуллерена, а также – эффекту распределения из-

лишка энергии по орбиталям иона  ${}^{OC}M^-$ , когда тот представляет собой компонент смешанного состояния при большой  $E_{эл}$ .

Таблица 1 - Отнесение  ${}^{экс}PC_1 - {}^{экс}PC_5$  перилена (0 – 3 эВ) к  ${}^{рас}PC$  из электронного спектра  ${}^{OC}M^-$ ; МО – орбитали, вовлеченные в электронный переход (расчет TD B3LYP/6-311G); МО для  ${}^4M^-$  – орбитали с неспаренными электронами; Сим – симметрия состояния иона, полученного в результате данного электронного перехода;  ${}^{рас}E_1$  и  ${}^{рас}E_2$  – энергии  ${}^{рас}PC$  (TDB3LYP/6-311+G и TDB3LYP/6-311+G(d,p), соответственно);  ${}^{экс}E$  – энергия  ${}^{экс}PC$ ;  $\tau$  – время жизни ионов  $M^-$ ; Тип – механизм формирования  ${}^{экс}PC$ . Жирный шрифт – резонансные состояния, регистрируемые в эксперименте.

${}^{рас}PC$	МО	Сим	${}^{рас}E_1, \text{эВ}$	${}^{рас}E_2, \text{эВ}$	${}^{экс}PC$	${}^{экс}E, \text{эВ}$	$\tau, \text{мкс}$	Тип
${}^{рас}PC_1 = {}^{OC}M$	<b>67(↑)</b>	<b><math>B_{1g}</math></b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b><math>{}^{экс}PC_1</math></b>	<b>0,05</b>	<b>1085</b>	<b>КВФР</b>
${}^{рас}PC_2$	<b><math>67\alpha \rightarrow 68\alpha</math></b>	<b><math>B_{3u}</math></b>	<b>0,77</b>	<b>0,45</b>	<b><math>{}^{экс}PC_2</math></b>	<b>0,4</b>	<b>917</b>	<b>РФ<sub>1</sub></b>
${}^{рас}PC_3$	<b><math>67\alpha \rightarrow 69\alpha</math></b>	<b><math>B_{3u}</math></b>	<b>1,11</b>	<b>0,75</b>	<b><math>{}^{экс}PC_3</math></b>	<b>0,7</b>	<b>404</b>	<b>РФ<sub>2</sub></b>
${}^{рас}PC_4$	$67\alpha \rightarrow 70\alpha$	$A_u$	1,16	0,87	-	-	-	РФ <sub>3</sub>
${}^{рас}PC_5$	$67\alpha \rightarrow 71\alpha$	$B_{2g}$	1,28	1,02	-	-	-	РФ <sub>4</sub>
${}^{рас}PC_6$	<b><math>66\beta \rightarrow 67\beta</math></b>	<b><math>A_u</math></b>	<b>1,84</b>	<b>1,47</b>	<b><math>{}^{экс}PC_4</math></b>	<b>1,3</b>	<b>320</b>	<b>ЭВФР<sub>1</sub></b>
${}^{рас}PC_7$	$67\alpha \rightarrow 72\alpha$	$A_g$	2,14	1,24	-	-	-	РФ <sub>5</sub>
${}^{рас}PC_8$	$67\alpha \rightarrow 73\alpha$	$B_{1u}$	2,40	1,68	-	-	-	РФ <sub>6</sub>
${}^{рас}PC_9$	$67\alpha \rightarrow 74\alpha$	$B_{2u}$	2,46	1,77	-	-	-	РФ <sub>7</sub>
${}^{рас}PC_{10}$	$66\beta \rightarrow 68\beta$	$B_{2g}$	2,58	2,52	-	-	-	MOP <sub>1</sub>
${}^{рас}PC_{11}$	$66\beta \rightarrow 69\beta$	$B_{2g}$	2,68	2,92	-	-	-	MOP <sub>2</sub>
${}^{рас}PC_{12}$	<b><math>66\alpha \rightarrow 70\alpha</math></b>	<b><math>B_{1g}</math></b>	<b>2,73</b>	<b>2,32</b>	<b><math>{}^{экс}PC_5</math></b>	<b>2,5</b>	<b>42</b>	<b>MOP<sub>3</sub></b>
${}^{рас}PC_{13}$	$67\alpha \rightarrow 75\alpha$	$B_{3g}$	2,78	1,16	-	-	-	РФ <sub>8</sub>
${}^{рас}PC_{14}$	$67\alpha \rightarrow 76\alpha$	$A_g$	2.98	1.24	-	-	-	РФ <sub>9</sub>
${}^4M^-$	<b>66(↑)</b> <b>67(↑)</b> <b>68(↑)</b>	<b><math>B_{2g}</math></b>	<b>1,94</b>	<b>1,57</b>	<b><math>{}^{экс}PC_4</math></b>	<b>1,3</b>	<b>320</b>	<b>ИИК</b>
$EA^{\text{vert}}$	-	-	0.72	0.93		-	-	-

#### § 4.5. Ионы-«квартеты».

Интенсивные пики ДОМи, образующиеся по энергии ниже  $T_1$  в TCNQ и изученных ПАУ, были отнесены в настоящей работе к ионам-«квартетам», в соответствии с подобными результатами, полученными ранее для других соединений. В частности,  $PC_2$ ,  $PC_3$  и  $PC_4$  можно отнести к ионам  ${}^4M^-$  на основании расчета B3LYP/6-31G низшего по энергии иона-квартета ( ${}^4M_1^-$ ) и TD B3LYP/6-31G расчета его электронного спектра. Расчеты подтверждают это, т.к. расчетный  ${}^4M_1^-$  лежит по полной энергии выше молекулы на 0,36 эВ, что близко к экспериментальному  $E_{эл} = 0,5$  эВ для  $PC_2$ . На этом основании  $PC_2$  было отнесено к  ${}^4M_1^-$ , а  $PC_3$  и  $PC_4$ , согласно расчетам электронного спектра  ${}^4M_1^-$ , к следующим по энергии ионам-«квартетам»  ${}^4M_2^-$  и  ${}^4M_3^-$ , которые по энергии выше  ${}^4M_1^-$  на 1,12 и 1,8 эВ соответственно. Поскольку квартетный  ${}^4M_1^-$  при этом выше молекулы на 0,36 эВ, положения  ${}^4M_2^-$  и  ${}^4M_3^-$  относительно молекулы можно оценить как  $0,36+1,12=1,48$  эВ и  $0,36+1,8=2,16$  эВ для  ${}^4M_2^-$  и  ${}^4M_3^-$ , соответственно, что близко к экспериментальным 1,4 и 2,0 эВ для  $PC_3$  и  $PC_4$ . Экспериментальное  $PC_1$  в TCNQ при  $E_{эл} = 0$  представляет собой наложение иона основного состояния  ${}^{OC}M^-$  и ЭВФР<sub>2</sub>, связанного со следующей после высшей занятой молекулярной орбиталью,

имеющей № 51 (см. рис. 2 а). Аналогичные данные по квартетным состояниям были получены для перилена, тетрацена и пентацена.

## ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Большое время жизни отрицательных молекулярных ионов тетрацианохино-диметана и полиароматических углеводородов в резонансных максимумах, лежащих по энергии выше первого триплета материнской молекулы, обусловлено смешением состояний одной симметрии с вкладом долгоживущего иона основного состояния, и дальнейшими преобразованиями иона, включая излучение кванта света, которые увеличивают его время жизни до измеряемого диапазона.

2. Большое время жизни надтепловых долгоживущих отрицательных молекулярных ионов, регистрируемых ниже первого триплета, обусловлено как эффектом колебательной релаксации, так и образованием ионов-«квартетов», обладающих спиновым запретом на быстрое автоотщепление добавочного электрона.

3. Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, регистрируемые в полиароматических углеводородах при  $E_{эл} \sim 0,4 - 0,8$  эВ, образуются по механизму резонанса формы с последующим безызлучательным переходом в ион основного электронного состояния, который становится долгоживущим за счет колебательной релаксации.

4. Отнесение экспериментальных резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов, регистрируемых в TCNQ и полиароматических углеводородах, проведено на основе расчёта электронного спектра иона основного состояния с учетом корреляций между резонансными состояниями и данными фотоэлектронной и УФ спектроскопий.

5. Пирен не образует долгоживущие отрицательные молекулярные ионы при надтепловых энергиях электронов ввиду отсутствия в этом соединении вышеперечисленных условий – колебательной релаксации, образования низкоэнергетичного иона-«квартета» и смешения какого-либо состояния с долгоживущим нулевым ввиду несовпадения симметрий.

6. Одновременное использование растворителей, содержащих в структуре тяжелый атом (Br), высокой концентрации вещества и кюветы с большой длиной оптического пути позволило с помощью УФ спектроскопии оптического поглощения впервые зарегистрировать при 1,96 эВ первый триплет TCNQ, соединения, широко применяемого в органической электронике.

**Благодарности.** Автор искренне благодарен своему научному руководителю О.Г. Хвостенко за инициирование данной работы и постоянную помощь в ее выполнении, выражает признательность д.ф.-м.н. В.Г. Лукину за предоставление экспериментальных данных по МСОИ, использованных в работе, благодарность д.ф.-м.н. В.А. Мазунову, за вовлечение в данную научную область и знания полученные от него в этой области, признательность д.ф.-м.н. М.В. Муфтахову, к.ф.-м.н. Р.Р. Кинзябулатову и д.ф.-м.н. Е.Е. Цеплину за содействие в приобретении навыков работы, д.х.н. С.Л. Хурсану за ценные замечания в области интерпретации экспериментальных данных, глубокую признательность всем соавторам публикаций по теме диссертации.

## Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

*В ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных*

*Web of Science и Scopus:*

1. Khvostenko, O.G. Resonance electron capture by perylene molecules. Relation with negative differential conductance/ O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, L.Z. Khatymova, G.M. Tuimedov, .Yu. Sarvadii, A. K. Gatin, M.V. Grishin // Chem. Phys. Lett. – 2024. – V. 853. – P. 141537 (<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141537>).

2. Khvostenko, O.G. Correlation between the negative differential conductance of single molecules and gas-phase long-lived negative ions formed during resonant electron capture by the same molecules / O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, M.V. Grishin, S.Yu. Sarvadii, A. K. Gatin, G.M. Tuimedov, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina // Chem. Phys. Lett. – 2023. – V. 824 (DOI: 10.1016/j.cplett.2023.140562).

3. Khvostenko, O.G. Long-lived negative molecular ions of TCNQ formed by the resonant capture of electrons with above zero energies / O.G. Khvostenko, L.Z. Khatymova, V.G. Lukin, R.R. Kinzyabulatov, G.M. Tuimedov, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina // Chem. Phys. Lett. – 2018. – V. 711. – P. 81-86 (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.09.032).

4. Khvostenko, O.G. The Lowest triplet of tetracyanoquinodimethane via UV-vis absorption spectroscopy with Br-containing solvents / O.G. Khvostenko, R.R. Kinzyabulatov, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin // J. Phys. Chem. A. – 2017. – V. 121. – P. 7349-7355. (DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05623).

5. Khvostenko, O.G. Electronically excited negative ion resonant states in chloroethylenes / O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, G.M. Tuimedov, L.Z. Khatymova, R.R. Kinzyabulatov, E.E. Tseplin // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2015. – V. 199.–P. 1-9. (DOI: 10.1016/j.elspec.2014.12.010)

*В Отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI):*

6. Хвостенко, О.Г. Смешение состояний одной симметрии в отрицательных ионах / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. –2020 – Т. 84, № 5. – С. 667-670. (DOI: 10.31857/S0367676520050166).

7. Хатымов Р. В., Хатымова Л. З., Муфтахов М. В. О резонансном захвате электронов молекулами вблизи порога ионизации. // Известия РАН. Серия Физическая, 2021. – Т. 85, № 8.– С. 1142–1147 (DOI: 10.31857/S036767652108010X).

8. Хатымова, Л.З. Диссоциация отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) на поверхности камеры ионизации при резонансном захвате медленных электронов / Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, Г.М. Туймедов, О.Г. Хвостенко // Химия высоких энергий. – 2019. – Т. 53, № 1. – С. 45-53.

9. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения пентацена / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, О.Г. Хвостенко // Химия высоких энергий – 2018, Т. 52, № 1. – С. 24-30.

*В трудах международных и всероссийских конференций:*

10. Хвостенко, О.Г. Смешение состояний одной симметрии в отрицательных ионах / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин // Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах: сб. тезисов докладов и сообщений Всерос. конф. –школы с международным участием – Уфа: ИФМК УФИЦ РАН, 2019. – С. 24.

11. Хатымова, Л.З. Первый триплет тетрацианохинодиметана (TCNQ) / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, Р.В.Хатымов, О.Г. Хвостенко // Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах: сб. тезисов докладов и сообщений Всерос. конф. –школы с международным участием – Уфа: ИФМК УФИЦ РАН, 2019. – С. 22.

12. Хатымова, Л.З. Диссоциация отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) на поверхности камеры ионизации при резонансном захвате медленных электронов / Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений XXV Всерос. конф. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – С.136.

13. Хатымова, Л.З. Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, нестабильные относительно первого триплета / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, С.Н. Цеплина, О.Г. Хвостенко // Современная химическая физика: сб. тезисов на XXX Всерос. конф. – Туапсе, 2018. – С. 131.
14. Хвостенко, О.Г. Электронно-возбужденные фешбаховские резонансы при резонансном захвате электронов молекулами / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, Е.Е. Цеплин // Современная химическая физика: сб. тезисов на XXX Всерос. конф. – Туапсе, 2018. – С. 132.
15. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения пентацена / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений XXIV Всерос. конф. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2017. – С. 131.
16. Хатымова, Л.З. Стабильность ионов тетрацианохинодиметана / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXIII Всерос. конф. – Москва: ИФХЭ РАН, 2016 – С. 140.
17. Хатымова, Л.З. Синглетные и триплетные переходы в УФ-спектрах оптического поглощения перилена и пирена / Л.З. Хатымова, О.Г. Хвостенко, Р.В. Хатымов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXII Всерос. конф. – Казань: КНИТУ, 2015– С. 114.
18. Хатымова, Л.З. Основное и электронно-возбуждённые состояния молекул хлорэтиленов / Л.З. Хатымова, Р.Р. Кинзябулатов, В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXI Всерос. конф. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. – С. 140.
19. Муфтахов, М.В. Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов молекулами для фундаментальных и прикладных исследований органических соединений: метод, история создания, достижения / М.В. Муфтахов, Л.З. Хатымова, Р.В. Хатымов, В.А. Мазунов // Сборник статей «Физика молекул и кристаллов», Вып. 2. – Уфа: ИП Галиуллин Д.А., 2014. – С. 27-43.
20. Хвостенко, О.Г. Квартетные состояния отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана / О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, В.Г. Лукин, Е.Е. Цеплин, Г.М. Туймедов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XX Всерос. конф. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2013.– С. 170.
21. Хвостенко, О.Г. Электронное строение отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) / О.Г. Хвостенко, В.Г. Лукин, Л.З. Хатымова, Е.Е. Цеплин, Р.Р. Кинзябулатов // Современная химическая физика: сб. тезисов на XXV Всерос. конф. – Туапсе, 2013. – С. 122.
22. Хатымова, Л.З. Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы образующиеся при надтепловых энергиях / Л.З. Хатымова, Г.М. Туймедов, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XIX Всерос. конф. – Москва: ИФЭХ РАН, 2012. – С. 180.
23. Хатымова, Л.З. Взаимосвязь аномально долгоживущих отрицательных ионов и триплетных состояний молекулы / Л.З. Хатымова, О.Г. Хвостенко, Р.В. Хатымов // Современная химическая физика: сб. тезисов на XXIV Всерос. конф. – Туапсе, 2012. – С. 286.
24. Хатымова, Л.З. Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы образующиеся при надтепловых энергиях / Л.З. Хатымова, Г.М. Туймедов, В.Г. Лукин, Р.В. Хатымов, О.Г. Хвостенко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей на XIX Всерос. конф. – Москва: ИФЭХ РАН, 2012. – Т. 2. – С. 129-132.