

Об энергетической зависимости выхода двухзарядных отрицательных ионов при захвате свободных электронов молекулами трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$

Р. В. Хатымов¹⁾, Р. Ф. Туктаров, В. Ю. Марков⁺, Н. А. Романова⁺, М. В. Муфтахов

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

* Химический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 2012 г.

После переработки 15 октября 2012 г.

При исследовании резонансного захвата электронов молекулами трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ в масс-спектрах обнаружены пики двухзарядных отрицательных ионов $C_{60}(CF_3)_n^{2-}$ ($n = 6-12$). Установлено, что последние образуются путем присоединения двух свободных изоэнергетических электронов. Для двухзарядных молекулярных ионов ($n = 12$) зарегистрирован процесс автоотщепления добавочного электрона. Из наблюдения задержанной фрагментации наиболее интенсивно образующихся ионов с $n = 8$ и 10 установлено, что двухзарядные отрицательные ионы, как и их однозарядные аналоги, метастабильны по отношению к отщеплению фрагмента(ов) CF_3 . Получены зависимости выхода двухзарядных отрицательных ионов от энергии электронов. Путем сравнения с аналогичными зависимостями для однозарядных ионов выявлены особенности, обусловленные наличием кулоновского отталкивательного барьера, а также закономерное влияние удвоенной величины энергии двух добавочных электронов на энергетику диссоциативного распада двухзарядных отрицательных ионов. Измерено абсолютное сечение образования ионов $C_{60}(CF_3)_{10}^{2-}$. При энергии максимума их выхода в области 5 эВ оно составило $\sim 1 \cdot 10^{-19}$ см².

Образование многозарядных положительных ионов в различных процессах столкновений молекул – явление частое и достаточно хорошо изученное [1]. Несмотря на широкую распространенность многозарядных ионов противоположного, отрицательного знака в конденсированной среде, их существование в газовой фазе долгое время оставалось спорным вопросом [2, 3]. Действительно, присоединение нейтральной молекулой нескольких электронов и образование устойчивых многозарядных отрицательных ионов (ОИ) в изолированных условиях затруднено из-за электростатического отталкивания нескомпенсированных добавочных электронов. В результате это возможно только для ограниченного ряда соединений со специфическим электронным и пространственным строением [2]. Вместе с тем многозарядные ОИ привлекают внимание исследователей своими экзотическими чертами, выделяющими их среди других многоатомных частиц. Это наличие так называемого кулоновского потенциального барьера, затрудняющего спонтанный выброс избыточных электронов [4]. Кулоновский барьер создает благоприятные условия динамической стабильности многозарядных анионов [4, 5], позволяющие иногда наблюдать их даже при отрицательном значении энергии связывания доба-

вочного электрона (т.е. при отрицательном сродстве аниона к дополнительному электрону) [6]. Следует сказать, что альфа-частицы, отщепляющиеся от радиоактивного ядра, испытывают влияние аналогичного потенциального барьера, возникающего как суперпозиция сильного взаимодействия и электростатического отталкивательного потенциала [4].

Метастабильность относительно выброса добавочных электронов в сочетании с низким сечением образования требует специфических экспериментальных условий генерации и детектирования многозарядных ОИ [7]. За последние два десятилетия многозарядные ОИ различных классов соединений были изучены методами вторично-ионной ионизации [8] и электрораспыления (*electrospray*) [9], в том числе в сочетании с фотоэлектронной спектроскопией [10] и с бомбардировкой атомами щелочных металлов [11]. Наиболее значимым стимулом таких исследований стало открытие нового класса соединений – фуллеренов, продемонстрировавших ярко выраженные электроакцепторные свойства и проявивших склонность к образованию устойчивых многозарядных ОИ (см., например, [11–17]).

В ряде экспериментов [12, 13, 17] двукратно заряженные частицы были получены присоединением к молекулам или однозарядным ОИ свободных электронов. При этом энергия последних не контролиро-

¹⁾ e-mail: rustem@anrb.ru

валась и оставалась практически неизвестной. Это не позволяло уверенно судить об энергетическом состоянии образующихся двухзарядных ОИ и механизмах двухэлектронного захвата. В настоящей работе докладывается о масс-спектрометрическом обнаружении и исследовании двухзарядных ОИ в условиях резонансного захвата контролируемых по энергии свободных электронов изолированными молекулами трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$. На основе сравнения с данными по энергетической зависимости образования и распада однозарядных ОИ продемонстрированы отличительные особенности двухзарядных ОИ.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились на магнитном секторном масс-спектрометре МИ-1201В (СССР, г. Сумы), переоборудованном для работы с отрицательными ионами. Блок-схема экспериментальной установки и особенности методики эксперимента приведены в [18, 19]. Образец соединения, полученного в изомерно чистом виде (симметрия S_6) [20], наносился непосредственно на стенку ионизационной камеры и испарялся посредством температурно-контролируемого нагрева ($\sim 200^\circ C$). Пары образца взаимодействовали с электронами, эмитированными вольфрамовым катодом. Для образования двухзарядных ионов поддерживался сравнительно большой электронный ток (5–25 мкА). При этом энергетическое распределение электронов (на полувысоте) составляло около 0.6–2 эВ. Образующиеся ОИ вытягивались из ионизационной камеры полем вытягивающего электрода и ускорялись. Пролетевшие первую бесполевою область ионы анализировались в магнитном поле анализатора и детектировались с помощью вторично-электронного умножителя. Запись масс-спектров осуществлялась разверткой магнитного поля при заданной энергии электронов E_e , отвечающей максимуму выхода ионов на записываемом участке. Кривые эффективного выхода (КЭВ) ОИ были получены разверткой E_e в диапазоне 0–80 эВ с многократным накоплением ионного сигнала при постоянном магнитном поле анализатора. Индивидуальные КЭВ двухзарядных ОИ были отделены от сигналов вторичного происхождения (фона) путем вычитания энергетических кривых фона, записанных в окрестностях массовых пиков соответствующих двухзарядных ионов.

Ускоряющее напряжение U_{ac} составляло 3.2 кВ. Для записи масс-спектров в области $m/z > 3000$ оно понижалось до 0.9 кВ. В связи с отсутствием в этой области m/z реперных пиков ионов с известными массовыми числами точность измерения m/z составила ~ 50 а.е.м. Оценка абсолютного сечения образо-

вания двухзарядных отрицательных ионов была проведена по методике, изложенной в [21].

Результаты и их обсуждение. Ранее было показано [22, 23], что масс-спектры резонансного захвата электронов (РЗЭ) трифторметилфуллеренов представлены пиками отрицательных молекулярных и фрагментных ионов, образующихся из-за последовательного выброса аддендов CF_3 . Для $C_{60}(CF_3)_{12}$ установлено, что с повышением E_e от 0 до ~ 40 эВ молекулярные ОИ испытывают все более глубокую фрагментацию (в том числе задержанную, о чем свидетельствует регистрация сигналов метастабильных ионов) вплоть до отщепления всех трифторметильных групп с образованием конечного продукта C_{60}^- [18].

Таким образом, свидетельств нарушения целостности фуллеренового каркаса в экспериментах по РЗЭ найдено не было. Поэтому в масс-спектрах ОИ в области ниже $m/z = 720$ обнаружения каких-либо особенностей не ожидалось. Однако масс-спектр, приведенный на рис. 1, свидетельствует о наличии в окрестностях $m/z = 660$ а.е.м. диффузного пика (участок, выделенный серым цветом). Его форма и положение в масс-спектре меняются в зависимости от потенциала вытягивающего электрода ионного источника. Последнее, вероятно, объясняется вторичным характером возникновения соответствующих ионов вне ионизационной камеры. Более того, мы обнаружили целый ряд эквидистантно расположенных пиков при значениях m/z , отвечающих половине массового числа ранее зарегистрированных ионов $C_{60}(CF_3)_n^-$ (где $n = 6-12$) [18]. Типичное для фуллеренов, но двукратно сжатое по шкале m/z изотопное распределение пиков (см. правую вставку к рис. 1, где для наглядного сравнения также приведены участки пиков ОИ C_{60}^- из фуллерена C_{60} и $C_{60}O^-$ из его оксида, присутствовавших в образце как примесь) однозначно свидетельствует о зарядовом состоянии обсуждаемых ионов с $z = 2$.

Среди пиков двухзарядных ОИ (рис. 1) наиболее интенсивным является пик $C_{60}(CF_3)_{10}^{2-}$, оставаясь, однако, на 4 порядка слабее пика ионов $C_{60}(CF_3)_{11}^-$, максимального в масс-спектре однозарядных ОИ. Оценка абсолютного сечения образования для первых из них дала величину $\sim 1 \cdot 10^{-19}$ см². При рассмотрении общего вида масс-спектра можно заметить, что пики ионов $C_{60}(CF_3)_n^{2-}$ с четным числом аддендов n несколько превосходят по интенсивности пики с нечетным n . Это наблюдение хорошо согласуется с ранее замеченной для данного объекта в масс-спектрах электронной ионизации (положительных ионов), MALDI (положительных и отрицатель-

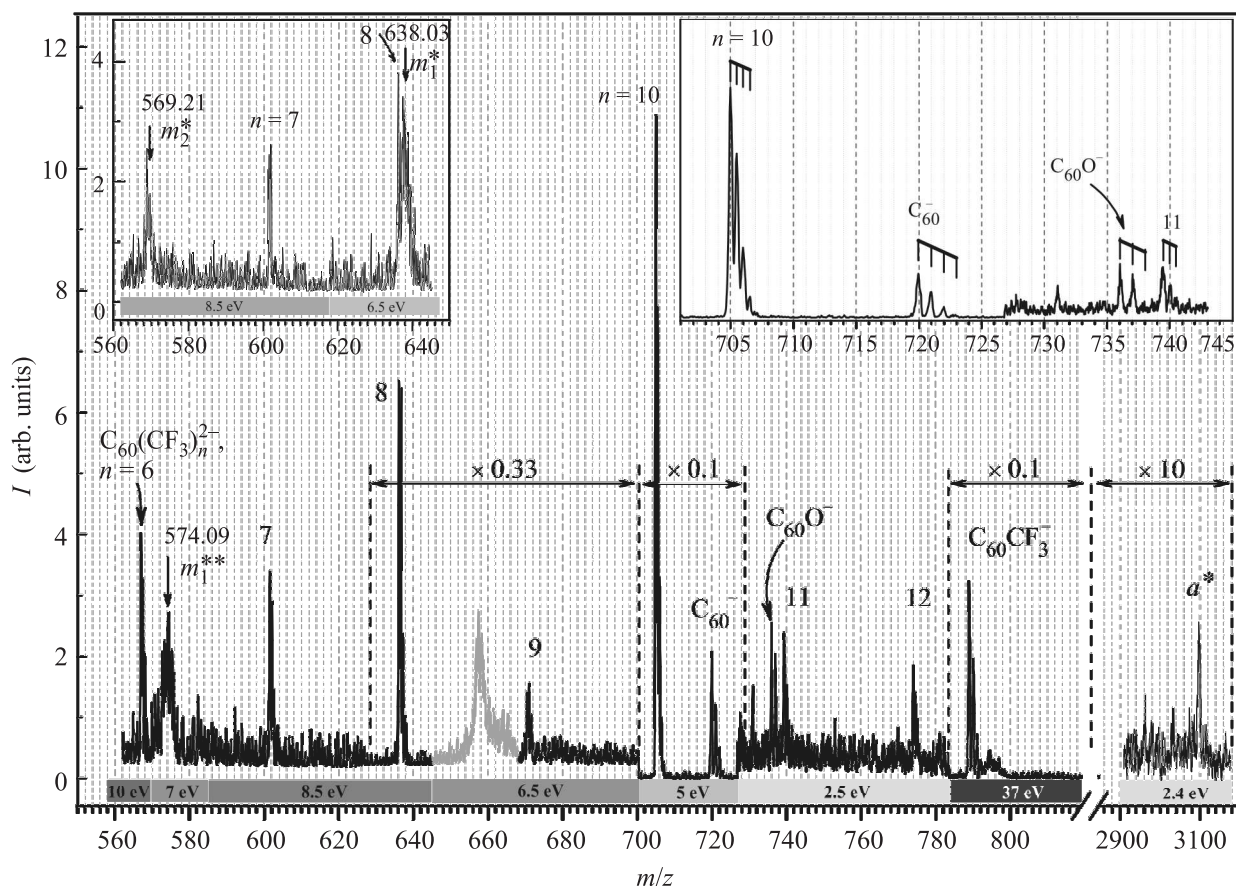


Рис. 1. Масс-спектр трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$, содержащий пики двухзарядных ОИ. В закрашенных полосках внизу приведены значения E_e , при которых были сняты соответствующие участки. Показаны пики метастабильных ионов m_1^* , m_2^* , m_1^{**} и a^* (см. текст)

ных ионов) и РЗЭ (однозарядных ОИ) [18] тенденцией к предпочтительному образованию ионов с закрытой электронной оболочкой (с четным числом электронов).

Регистрация экзотических видов ионов приводит к закономерному вопросу об их происхождении. Первоначально предполагалось, что обнаружение ионов $C_{60}(CF_3)_n^{2-}$ обусловлено недостаточно высоким вакуумом в источнике ионов и/или на пути их дрейфа. В таких условиях могут возникнуть процессы переноса электронов вследствие столкновения однозарядных ОИ между собой или с молекулами остаточного газа. Однако эта гипотеза не подтвердилась. Выяснилось, что интенсивности обсуждаемых пиков проявляют резонансоподобную зависимость от энергии электронов E_e , причем индивидуальную для каждого из них (см. ниже рис. 2) и не совпадающую с областями эффективного выхода однозарядных ОИ (см. [18]). Необходимо также сразу исключить из рассмотрения и предположения, связанные с полярной диссоциацией молекул или однозарядных ОИ, поскольку экспе-

риментального подтверждения таких процессов для трифторметилфуллеренов найдено не было (см., например, [23]).

Ряд характерных особенностей масс-спектра позволяет сделать некоторые выводы о путях образования большей части обнаруженных видов ионов. Так, в нем присутствуют пики m^* и m^{**} (см. рис. 1 и левую вставку к нему), положение которых на шкале масс позволяет отнести их к (задержанной) фрагментации метастабильных ионов $C_{60}(CF_3)_8^{2-}$ и $C_{60}(CF_3)_{10}^{2-}$ путем выброса одной и двух групп CF_3 в первой бесполовой области масс-спектрометра (схема 1). Эта генетическая связь между ионами указывает на то, что подобно своим однозарядным аналогам [23] двухзарядные ОИ трифторметилфуллеренов испытывают последовательный диссоциативный распад. Начальная стадия ступенчатого диссоциативного процесса с определенной долей уверенности может быть привязана к молекулярным ионам $C_{60}(CF_3)_{12}^{2-}$. К нашему сожалению, прямых свидетельств метастабильной фрагментации ионов

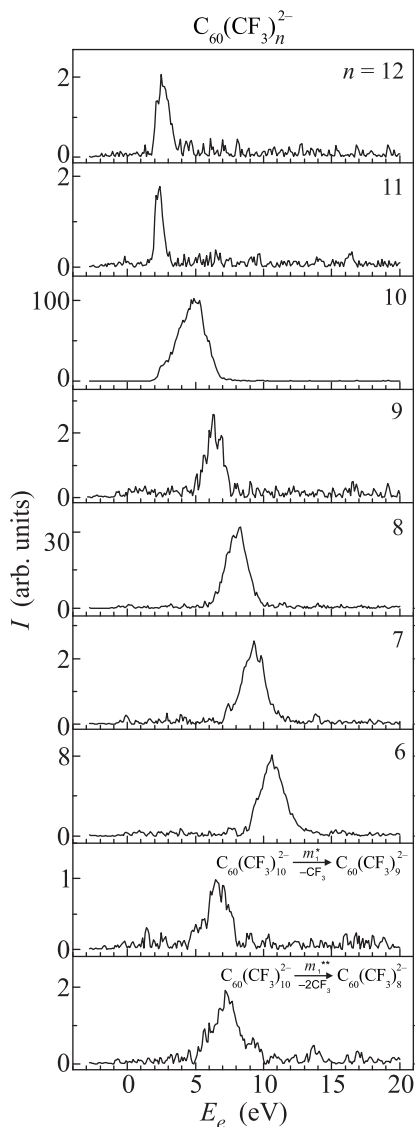
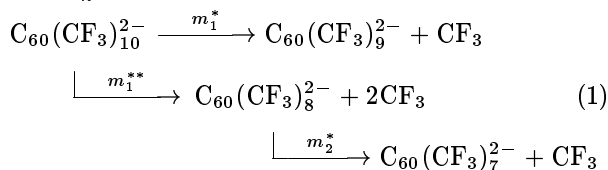


Рис. 2. Кривые эффективного выхода двухзарядных ОИ из $C_{60}(CF_3)_{12}$ как функции электронной энергии E_e

$C_{60}(CF_3)_{11}^{2-}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}^{2-}$ нам обнаружить не удалось, возможно просто из-за низкой интенсивности соответствующих процессов. Тем не менее вышеприведенные доводы свидетельствуют о фрагментном происхождении двухзарядных ОИ $C_{60}(CF_3)_n^{2-}$ с $n < 10$ и позволяют исключить из рассмотрения их образование путем электронного захвата непосредственно соответствующими им однозарядными ионами $C_{60}(CF_3)_n^-$:



Исходные продукты двухэлектронного присоединения – молекулярные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{2-}$ – метастабильны относительно автоотщепления электрона. Об этом свидетельствует диффузный пик a^* , обнаруженный в масс-спектре в области $m/z = 3096$ а.е.м. (см. рис. 1). Он был отнесен нами к однозарядным ОИ $C_{60}(CF_3)_{12}^-$, образующимся в первой бесполовой области масс-спектрометра при потере электрона двухзарядными предшественниками. При вылете из ионного источника эти частицы ускоряются как двухзарядные, а после выброса электрона в первой бесполовой области анализируются в магнитном поле как однозарядные ионы. В итоге в масс-спектре ионный сигнал обнаруживается в районе $m/z = 3096$ а.е.м., соответствующем удвоенному молекулярному весу $C_{60}(CF_3)_{12}$. Указанный пик, подобно пикам метастабильных фрагментирующих ионов, свидетельствует о сравнительно большом времени жизни ($\geq 10^{-6}$ с) родительских ОИ $C_{60}(CF_3)_{12}^{2-}$, в течение которого энергия, сообщаемая захваченными электронами, успевает статистически перераспределиться по внутренним (колебательным) степеням свободы иона [24, 25].

Данных об энергетической зависимости образования двухзарядных ОИ в литературе не найдено. На рис. 2 представлены КЭВ двухзарядных ОИ в зависимости от E_e . Обсуждаемая область масс-спектра характеризуется высоким уровнем шумов (что видно и из рис. 1), главным образом из-за продолжающихся по всей траектории полета ионов процессов задержанной фрагментации и отражения однозарядных частиц-продуктов от стенок трубы анализатора. Поэтому приведенные КЭВ ионов, в особенности $C_{60}(CF_3)_{12}^{2-}$ и $C_{60}(CF_3)_{11}^{2-}$, полученные простым вычитанием вторичных сигналов, могут содержать значительные погрешности. Тем не менее эти данные позволяют уверенно установить некоторые закономерности.

Подобно кривым соответствующих однозарядных аналогов [18] на КЭВ двухзарядных ионов $C_{60}(CF_3)_n^{2-}$ (рис. 2) присутствуют одиночные резонансоподобные пики, демонстрирующие общую тенденцию к смещению своего энергетического положения в область высоких E_e в обратной зависимости от n (т.е. от степени фрагментации молекулярных ионов). Величина шага смещения для однозарядных ОИ в среднем составляет около 2.5 эВ и коррелирует с энергией разрыва связи C–CF₃ в трифторметилфуллеренах [23]. Для двухзарядных же ОИ этот шаг почти в 2 раза короче (1.4 эВ), что создает впечатление двукратного сжатия шкалы энергии E_e на КЭВ двухзарядных ионов. Это объ-

ясняется тем фактом, что при резонансном захвате двух изоэнергетических электронов привносимая в молекулу энергия составляет в два раза бóльшую величину, чем при захвате одиночного электрона. При этом энергия, необходимая для разрыва связи C–CF₃ в двухзарядном ОИ трифторметилфуллерена, согласно квантово-химическим оценкам (теория функционала плотности, функционал РВЕ и базис *tz2p*, реализованные в пакете Природа [26]) практически равна таковой для однозарядного ОИ. Следует также подчеркнуть, что резонансному двухэлектронному захвату можно противопоставить процесс двукратной ионизации электроном, при котором шаг смещения энергий появления фрагментных двухзарядных положительных ионов практически не отличается от такового для их однозарядных аналогов, образующихся при однократной диссоциативной электронной ионизации (см. [18]).

Как видно по КЭВ (см. рис. 2), долгоживущие молекулярные ОИ C₆₀(CF₃)₁₂²⁻ не образуются путем захвата электронов тепловой энергии. Относительно же однозарядных ионов фуллеренов и их производных известно, что одноэлектронный захват наиболее эффективно происходит именно при этих энергиях (см. [27] и ссылки там). Вероятно, такая картина служит ярким примером кулоновского взаимодействия, препятствующего присоединению второго электрона к однозарядным ионам. В соответствии с энергией появления ОИ C₆₀(CF₃)₁₂²⁻ (см. рис. 2) для преодоления кулоновского барьера добавочному (второму) электрону требуется энергия > 1.5 эВ. Согласно нашим оценочным квантово-химическим расчетам ионы C₆₀(CF₃)₁₂⁻ имеют нулевое или небольшое отрицательное электронное сродство. Это означает, что добавочный электрон, скорее всего, не может оказаться в связанном состоянии. Вероятно, он удерживается только кулоновским барьером, который обладает конечной прозрачностью относительно туннелирования. Расчетное электронное сродство ОИ C₆₀(CF₃)₁₁⁻ отличается незначительно и составляет положительную величину ~ 0.3 эВ. В то же время расчеты показали, что электронное сродство некоторых изомеров C₆₀(CF₃)₁₀⁻ превышает 1 эВ. Это указывает на преобладание валентного характера связывания второго добавочного электрона. Кроме того, ранее было показано, что более высокое электронное сродство само по себе служит важным фактором, затрудняющим автоотщепление электрона [28, 29]. Вероятно, это является одной из причин высокой относительной интенсивности выхода ионов C₆₀(CF₃)₁₀²⁻ (см. рис. 1).

Таким образом, в настоящей работе для трифторметилфуллерена C₆₀(CF₃)₁₂ зарегистрирован последовательный резонансный захват двух электронов, приводящий к образованию двухзарядных долгоживущих молекулярных и фрагментных ОИ. Двухзарядные ионы схожи с однозарядными аналогами, образующимися при одноэлектронном захвате, не только по элементному составу, но и по каналам распада. Так, зафиксирован распад молекулярных двухзарядных ОИ посредством автоотщепления электрона. Другим путем распада двухзарядных ОИ является последовательная фрагментация посредством отщепления трифторметильных групп. Полученные впервые энергетические спектры двухзарядных ОИ позволяют сделать вывод об аддитивности энергии захватываемых электронов по отношению к процессам диссоциативного распада отрицательных ионов, а также напрямую наблюдать проявления кулоновского взаимодействия при электронно-молекулярных столкновениях. Совокупность полученных результатов представляет интерес для развития теоретических представлений о процессах столкновений элементарных и многоатомных частиц и ионообразования, а также для практических приложений, основанных на исключительных физико-химических свойствах фуллеренов и их производных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 11-02-97001-р-поволжье-а и 11-02-97006-р-поволжье-а).

1. K. Vekey, *Mass Spectrometry Rev.* **14**, 195 (1995).
2. M. K. Scheller, R. N. Compton, and L. S. Cederbaum, *Science* **270**, 1160 (1995).
3. H. G. Weikert, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, and A. I. Boldyrev, *Zeitschrift für Physik D* **18**(3), 299 (1991).
4. A. Dreuw and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **63**, 049904 (2001).
5. A. I. Boldyrev, M. Gutowski, and J. Simons, *J. Acc. Chem. Res.* **29**, 497 (1996).
6. X.-B. Wang and L.-S. Wang, *Nature* **400**, 245 (1999).
7. J. H. Bowie and D. J. Stapleton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6480 (1976).
8. H. Gnaser, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **149**, 38 (1999).
9. T. Arthur, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10761 (1994).
10. X.-B. Wang and L.-S. Wang, *Annual Rev. Phys. Chem.* **60**, 105 (2009).
11. A. V. Streletskiy, P. Hvelplund, S. B. Nielsen et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 144306 (2006).
12. C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2821 (1994).

13. R. N. Compton, A. A. Tuinman, C. E. Klots et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**(23), 4367 (1997).
14. R. L. Hettich, R. N. Compton, and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1242 (1991).
15. T. Drewello, H. Frauendorf, R. Herzschuh et al., *Chem. Phys. Lett.* **405**, 93 (2005).
16. O. V. Boltalina, A. V. Streletskii, I. N. Ioffe et al., *J. Chem. Phys.* **122** (2005).
17. J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe, and M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **229**, 93 (2003).
18. R. V. Khatymov, V. Yu. Markov, R. F. Tuktarov et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **272**, 119 (2008).
19. В. А. Мазунов, П. В. Шукин, Р. В. Хатымов, М. В. Муфтахов, *Масс-спектрометрия*, **3**, 11 (2006).
20. S. I. Troyanov, A. Dimitrov, and E. Kemnitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**(12), 1971 (2006).
21. Р. Ф. Туктаров, Р. В. Хатымов, В. Ю. Марков и др., *Письма в ЖЭТФ* **96**, 738 (2012).
22. V. Yu. Markov, V. E. Aleshina, A. Ya. Borschevskiy et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **251**, 16 (2006).
23. Р. В. Хатымов, Р. Ф. Туктаров, А. В. Погуляй, М. В. Муфтахов, *Хим. физика* **28**(10), 35 (2009).
24. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, and G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier scientific publishing, Amsterdam, 1973.
25. R. V. Khatymov, P. V. Shchukin, R. F. Tuktarov et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **303**, 55 (2011).
26. D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 151 (1997).
27. V. S. Prabhudesai, D. Nandi, and E. Krishnakumar, *Eur. Phys. J. D* **35**, 261 (2005).
28. Р. Ф. Туктаров, Р. В. Хатымов, П. В. Шукин и др., *Письма в ЖЭТФ* **90**(7), 564 (2009).
29. Р. В. Хатымов, Р. Ф. Туктаров, М. В. Муфтахов, *Письма в ЖЭТФ* **93**(8), 482 (2011).