

Образование двухзарядных отрицательных ионов в условиях резонансного захвата электронов молекулами фторфуллеренов

Р. Ф. Туктаров¹⁾, Р. В. Хатымов, 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 23 августа 2012 г.

После переработки 16 октября 2012 г.

С помощью масс-спектрометрии резонансного захвата электронов обнаружены и исследованы двухзарядные отрицательные ионы, возникающие при взаимодействии контролируемых по энергии электронов с изолированными молекулами фторпроизводных фуллерена $C_{60}F_n$ ($n = 36, 48$). Измерена зависимость интенсивности образования двухзарядных отрицательных ионов фторфуллеренов от энергии присоединяемых электронов. Разработана оригинальная методика оценки абсолютного сечения образования двухзарядных отрицательных ионов на основе экспериментально измеримых данных, не требующая привлечения дополнительных калибровочных величин. Для наиболее интенсивно образующихся ионов оценочные значения абсолютного сечения образования составили $\sim 1.1 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$ для $C_{60}F_{36}^{2-}$ и $\sim 1.5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$ для $C_{60}F_{48}^{2-}$ при энергиях максимума их эффективного выхода 2.0 и 1.6 эВ соответственно.

Образование двух- и даже трехзарядных положительных ионов в масс-спектрометрическом эксперименте с фуллеренами и их производными – уже давно не новость [1]. Относительная простота регистрации многозарядных положительных ионов связана с пороговым характером образования катионов, тогда как отрицательные ионы (ОИ) образуются резонансным образом. При этом если энергетические диапазоны образования однозарядного родительского и двухзарядного анионов не пересекаются, последний не образуется.

В плане изучения двухзарядных отрицательных ионов фуллерены вызвали значительный интерес как модельные системы благодаря их стабильности к фрагментации и относительной простоте их теоретического описания. Применялось множество экспериментальных методик (лазерная десорбция, электроспрей, захват термализованных электронов, столкновительная ионизация) для генерации двухзарядных ОИ фуллеренов в газовой фазе в рамках использования масс-спектрометрической техники, включая статические магнитные и гибридные спектрометры, ИЦР-спектрометры, в том числе с фурье-преобразованием. Впервые об экспериментальном наблюдении ионов C_{60}^{2-} и C_{70}^{2-} сообщалось в [2, 3], а уже через несколько лет были зарегистрированы ESI FT-ICR масс-спектры смеси высших фуллеренов, содержащие пики ионов C_n^{2-} ($n = 70, \dots, 124$) [4]. В экспериментах со фторфуллеренами в основном использовалась методика генерации двухзарядных ОИ

путем столкновения однозарядных ОИ с атомами и простыми молекулами. Применение этой методики позволило зарегистрировать даже трехзарядные ОИ фторфуллеренов [5]. Реакции последовательного присоединения двух свободных электронов к $C_{60}F_{48}$ с образованием двухзарядных ионов впервые исследовались в [6]. Было обнаружено, что ионы $C_{60}F_{48}^{2-}$ фрагментируют с потерей F_2 , F и F^- , но стабильны относительно автоотрыва электрона. Последнее объяснялось большим электронным сродством ионов $C_{60}F_{48}^-$ и высоким кулоновским барьером, возникающим при взаимодействии двух электронов. В этих экспериментах использовались термализованные электроны. Поэтому энергетические параметры процессов образования и фрагментации ионов либо не определялись вообще, либо были определены очень приблизительно.

Метод масс-спектрометрии ОИ резонансного захвата электронов позволяет точно определять многие энергетические характеристики молекул и их ОИ. Однако многочисленные попытки обнаружить двухзарядные ОИ заканчивались неудачей по ряду причин, главным образом из-за несовпадения энергетических диапазонов образования двухзарядных и соответствующих родительских однозарядных ионов. Другая сложность регистрации двухзарядных ОИ связана с очень низким сечением их образования.

В настоящей работе приводятся результаты исследования образования двухзарядных ОИ из фторпроизводных фуллерена $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов. Синтез образцов фторированных фуллеренов описан в [7, 8]. Эксперимент

¹⁾ e-mail: renatuk@anrb.ru

был выполнен на магнитном масс-спектрометре МИ-1201В (Украина, г. Сумы), специально модифицированном для работы с отрицательными ионами [9]. Образец заранее помещался на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева. В отличие от использования трубки прямого ввода твердых образцов, такая методика позволяет получать нужное давление паров в камере ионизации при сравнительно низких температурах нагрева. При этом существенно экономится образец, меньше загрязняются детали источника ионов и исключаются неоднозначности в определении температуры образца. Эмитируемые катодом электроны попадают в камеру ионизации, где они взаимодействуют с парами образца, что приводит к образованию ОИ. Последние извлекаются из камеры, формируются в пучок, ускоряются, масс-анализируются и регистрируются вторично-электронным умножителем. Управление энергией электронного пучка осуществлялось компьютером, в который синхронно заносился регистрируемый ионный сигнал. Калибровка шкалы электронной энергии производилась по максимуму выхода ионов SF_6^-/SF_6 (~ 0 эВ). Из-за ограниченного поля анализирующего магнита при работе с ионами с большими m/z (свыше 950 Da) использовалось ускоряющее напряжение 1600 В, а с малыми – 3200 В для достижения высокой интенсивности ионного сигнала. Для определения изотопного состава пиков ОИ масс-спектры были зарегистрированы с узкой щелью системы регистрации и узкой выходной щелью источника ионов ($R_{1/10} \sim 2000$). Регистрация эффективного выхода ОИ в зависимости от электронной энергии и регистрация их интенсивности в максимуме выхода в зависимости от электронного тока проводились с широко открытой щелью приемника с захватом нескольких изотопов, что существенно повышало интенсивность сигнала. Другие детали эксперимента обсуждаются ниже по ходу изложения полученных результатов.

Выяснилось, что из всех фторпроизводных фуллерена дианионы образуют $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. В экспериментах с исходными фуллеренами, а также фторфуллереном $C_{60}F_{18}$ двухзарядных ОИ обнаружить не удалось. Массовое число ионов $C_{60}F_{36}^{2-}$ равно 702, т.е. в масс-спектре на шкале m/z пики этих ионов находятся ниже таковых у фуллерена. Известно, что в экспериментах по электронному захвату фуллереновый каркас не подвергается деструкции. Однозарядные ионы в этой области масс могли появиться из примеси или образовываться в результате термического разложения образца. Масс-спектр высокого разрешения в диапазоне 678–728 m/z показал, что рас-

стояние между изотопными пиками обнаруженного иона вдвое меньше такового для изотопных пиков ионов C_{60}^- (рис. 1). Оно составляет 0.5 Da. Из рисунка

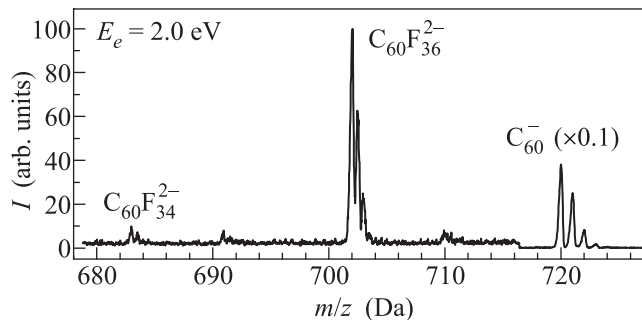


Рис. 1. Участок масс-спектра ОИ высокого разрешения $C_{60}F_{36}$ в диапазоне 678–728 Da

видно, что в спектре присутствуют и другие дианионы. Однако их интенсивность слишком мала для проведения количественных измерений.

В ранних экспериментах по резонансному электронному захвату двухзарядных ОИ не наблюдалось. Закономерно возник вопрос об их происхождении. Рассматривался вариант образования однозарядных ОИ вне ионизационной камеры путем термоионизации на горячем катодe, окруженном плотным электронным облаком, которые, проходя по траектории электронного пучка, захватывают дополнительный электрон. Специально проведенные эксперименты показали полное соответствие кривых эффективного выхода двухзарядных и однозарядных ионов при различных настройках электронно-оптической системы. Это указывает на то, что двухзарядные ОИ образуются в ионизационной камере путем последовательного захвата двух электронов.

На рис. 2 приведены кривые эффективного выхода (КЭВ) одно- и двухзарядных ОИ из $C_{60}F_{36}$. Интенсивность двухзарядных ОИ очень низка. Поэтому для исключения ошибок был измерен фон выше и ниже иона по шкале масс (КЭВ фона также приведена на рисунке). Видно, что плечо на КЭВ $C_{60}F_{36}^{2-}$ в области тепловых энергий обусловлено исключительно фоном. Происхождение фонового сигнала – отраженные от внешней стенки трубы анализатора интенсивные однозарядные ОИ, преимущественно молекулярные. Подтверждением этого является близкая схожесть их КЭВ.

Технические возможности прибора позволяют выполнить эксперимент по оценке сечения образования двухзарядных ОИ из однозарядных при условии, что оба вида могут быть зарегистрированы. На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей пиков ио-

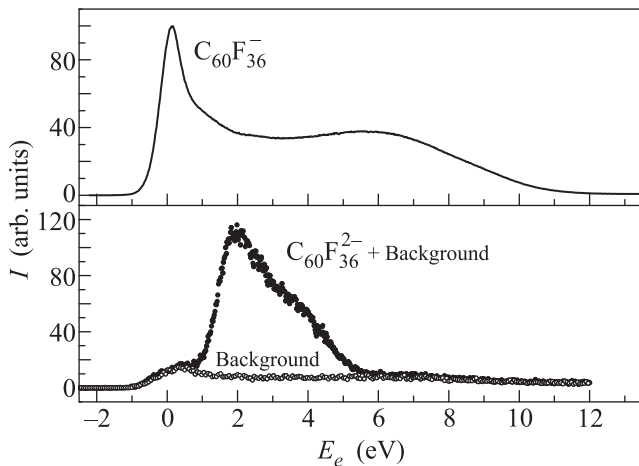


Рис. 2. Кривые эффективного выхода одно- и двухзарядных ОИ из $C_{60}F_{36}$

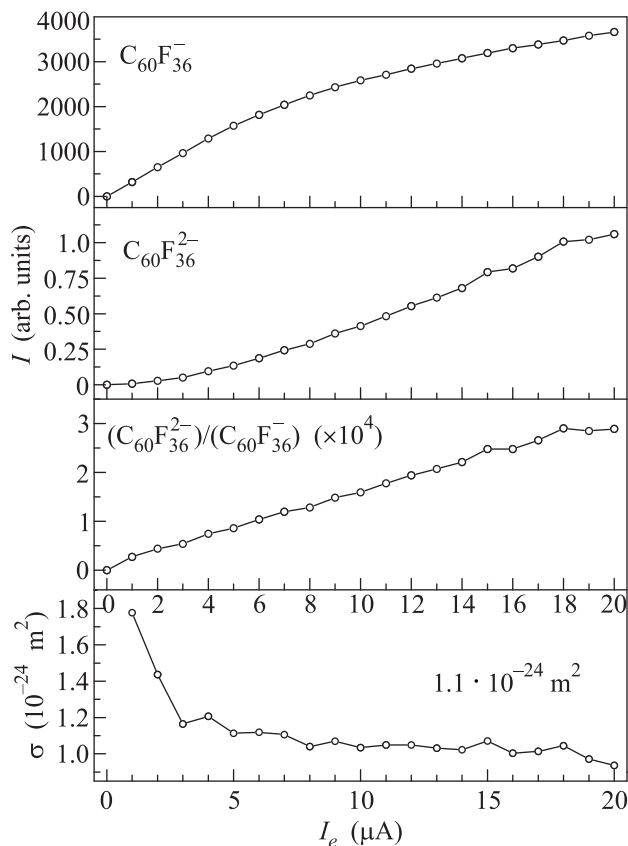


Рис. 3. Определение абсолютных сечений образования двухзарядных ОИ $C_{60}F_{36}^{2-}$ при различных электронных токах

нов $C_{60}F_{36}^-$ и $C_{60}F_{36}^{2-}$ в максимуме эффективного выхода последних от электронного тока I_e . Вытягивающее напряжение было одним и тем же (310 В), чтобы сохранить неизменными условия вытягивания ионов. Фокусирующее магнитное поле составляло

163 Гс. Оно почти не влияло на эффективность вытягивания ионов из камеры, но было достаточным для коллимации интенсивного электронного пучка. Пошаговое варьирование электронного тока осуществлялось путем изменения потенциала первого электрода электронной линзы. В этом случае электростатические поля в ионном источнике остаются практически неизменными. Шаг изменения I_e составлял 1 мкА. До 5 мкА наблюдается линейная зависимость интенсивности однозарядных ионов от I_e . При этом для двухзарядных ионов эта зависимость – квадратичная. Для отношения же интенсивностей ОИ $C_{60}F_{36}^{2-}/C_{60}F_{36}^-$ она линейна вплоть до электронных токов 18 мкА. Характер этих зависимостей однозначно доказывает последовательный двухэлектронный захват в ионизационной камере [10]. Нелинейная зависимость интенсивности ионов $C_{60}F_{36}^{2-}$ от I_e при токах свыше 5 мкА обусловлена влиянием объемного заряда электронов на эффективность вытягивания ионов из камеры и не связана с достижением полной ионизации, при которой все попавшие в зону действия электронного пучка молекулы ионизуются. Оценочные расчеты показали, что для этого электронный ток должен превышать 150 мкА. Величина объемного заряда определяется количеством электронов в камере в любой момент времени. Следовательно, она зависит от их времени пролета через камеру и интенсивности электронного тока. Поэтому, во-первых, ионы, образующиеся при разных энергиях электронов, испытывают влияние объемного заряда неодинаковой величины. Во-вторых, с увеличением I_e происходит все большее отклонение от линейности зависимости ионного тока от I_e .

Ток ионов I^- , образующихся после прохождения в газе пучком электронов с интенсивностью I_e расстояния L , определяется выражением [11]

$$I^- = I_e [1 - \exp(-n\sigma^- L)]. \quad (1)$$

Здесь n – концентрация молекул, σ^- – сечение образования ОИ. В условиях однократных столкновений можно использовать приближенное выражение:

$$I^- \sim I_e n \sigma^- L. \quad (2)$$

Перепишем формулу (2) в виде

$$N^- = I_e t n \sigma^- L / e, \quad (3)$$

где N^- – число образовавшихся за время t ОИ, e – заряд электрона. Тогда число образовавшихся за 1 с однозарядных ОИ определяется формулой

$$N^- = I_e n \sigma^- L / e, \quad (4)$$

а их концентрация

$$n^- = N^- / S_e L, \quad (5)$$

где S_e – площадь поперечного сечения электронного пучка.

Приведенные выкладки справедливы также и для процессов образования двухзарядных ОИ. Применительно к дианионам выражение (4) принимает вид

$$N^{2-} = I_e n^- \sigma^{2-} L / e, \quad (6)$$

где σ^{2-} – искомое сечение образования двухзарядных ОИ. Подставляя сюда выражение (5) для концентрации однозарядных ОИ, получаем окончательную формулу, связывающую интенсивности однозарядных и двухзарядных ОИ:

$$N^{2-} = I_e N^- \sigma^{2-} / S_e e. \quad (7)$$

Отсюда можно определить сечение образования двухзарядных ОИ:

$$\sigma^{2-} = N^{2-} S_e e / N^- I_e. \quad (8)$$

Учитывая различие в коэффициенте усиления вторично-электронного умножителя для однозарядных и двухзарядных ионов одинаковой массы, мы нашли значения σ^{2-} , определенные по формуле (8), как функции электронного тока. Данные по абсолютным сечениям образования двухзарядных ОИ $C_{60}F_{36}^{2-}$, полученные при различных электронных токах, приведены на нижней панели рис. 3. В диапазоне $I_e = (3-18)$ мкА полученное значение $\sigma^{2-} \sim 1.1 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$ практически не зависит от электронного тока. Это доказывает образование двухзарядных ОИ в результате последовательного присоединения к молекуле двух электронов. Нелинейность в области малых I_e частично обусловлена фоном и повышенной зашумленностью низкоинтенсивного сигнала двухзарядных ОИ.

Аналогичным образом было определено сечение образования двухзарядных ОИ $C_{60}F_{48}^{2-}$ из $C_{60}F_{48}$. Оно составило $\sim 1.5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$ в максимуме эффективного выхода 1.6 эВ. Следует отметить, что сечения образования соответствующих однозарядных ионов находятся в диапазоне 10^{-19} м^2 , т.е. на пять порядков выше.

Полученные значения сечений характеризуют выжившие к моменту регистрации двухзарядные ОИ, но не дают количественной информации об эффективности захвата электронов однозарядными ОИ. Кроме того, неясен механизм стабилизации двухзарядных ОИ относительно автоотщепления

электрона на раннем этапе эволюции. Быстрая передача энергии захваченного электрона молекулярной системе возможна посредством возбуждения так называемых плазмонов. Этим объяснялась стабилизация однозарядных ОИ фуллеренов на раннем этапе их образования [12, 13]. Данная изящная концепция может быть применима к двухзарядным ОИ. Однако нам неизвестны работы, в которых обсуждалась бы возможность возбуждения коллективных электронных колебаний в двухзарядных ОИ фуллеренов в области энергий ниже 3 эВ. Излучательные переходы, в которых “лишняя” энергия может “высветиться”, характеризуются временами $> 10^{-9} \text{ с}$, что в рассматриваемом случае неприемлемо. Столкновительная стабилизация в условиях проводимых экспериментов может иметь место на еще более отдаленном временном отрезке. Согласно вышеизложенному, одним из возможных механизмов стабилизации двухзарядных ОИ является безызлучательный переход из возбужденного состояния в основное. На первый взгляд подобное предположение выглядит нереальным, поскольку такие процессы характеризуются временами $10^{-13}-10^{-12} \text{ с}$. Это на 2–3 порядка превышает время пролета электрона с энергией $\sim 1.6 \text{ эВ}$ фуллереновой мишени. Поэтому мы попытались оценить количественные параметры указанного процесса на основе модели потенциала взаимодействия электрона с однозарядной сферой [6] на примере $C_{60}F_{48}^{2-}$. Это взаимодействие приводит к возникновению кулоновского барьера, препятствующего как захвату электрона однозарядным ионом, так и удалению одного из электронов из двухзарядного. Логично предположить, что двухзарядные молекулярные ОИ возникают посредством резонанса формы при захвате электрона с энергией 1.6–2.0 эВ однозарядными ОИ. Используя модель [6] и найденное из эксперимента сечение образования молекулярных ионов, можно получить грубую оценку времени, в течение которого энергия электрона трансформируется в энергию движения ядер в ионе. Для $C_{60}F_{48}^{2-}$ это время составляет $\sim 4 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. При этом первоначальное число образовавшихся двухзарядных ОИ уменьшается на 4–5 порядков. С изменением геометрии иона его автоотрывное время жизни значительно увеличивается, как в случае колебательно-возбужденного резонанса. В дальнейшем автонеutralизации практически не происходит. Полученные таким образом оценки показывают, что гипотеза о стабилизации двухзарядных ОИ фторфуллеренов в результате безызлучательного перехода из возбужденного в основное состояние имеет право на существование.

Авторы выражают благодарность Г.С. Ломакину за полезные обсуждения и критические замечания. 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. P. A. Limbach, L. Schwikhard, K. A. Cowen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6795 (1991).
3. R. L. Hettich, R. N. Compton and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1242 (1991).
4. O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom, and M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 303 (2002).
5. O. V. Boltalina, A. V. Streletskii, I. N. Ioffe et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 021102 (2004).
6. C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton, et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2821 (1994).
7. O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, R. Taylor, and M. P. Waugh, *J. Chem. Soc. Commun.* 529 (1996).
8. A. V. Kerpan, V. F. Sukhoverkhov, A. Tressaud et al., *J. Fluorine Chem.* **127**, 832 (2006).
9. В. А. Мазунов, П. В. Шукин, Р. В. Хатымов, М. В. Муфтахов, *Масс-спектрометрия*, **3**, 11 (2006).
10. R. N. Compton, A. A. Tuinman, C. E. Klots et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**(23), 4367 (1997).
11. Дж. Хастед, *Физика атомных столкновений*, пер. с англ., М.: Мир, 1965, с. 710.
12. M. Lezius, P. Scheier, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 232 (1993).
13. Yu. V. Vasil'ev, O. V. Boltalina, R. F. Tuktarov et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **173**, 113 (1983).