

Отрицательные молекулярные ионы азафуллеренов и их гидропроизводных

© Ю.В. Васильев*, Р.Р. Абзалимов, Ш.К. Насибуллаев, Р.Ф. Туктаров, Ф. Хауке**,
U. Reuther**, A. Hirsch**, T. Drewello*

Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук,
450075 Уфа, Россия
E-mail: nsk@anrb.ru

*Department of Chemistry, University of Warwick,
Coventry CV4 7AI, England, U.K.

**Universität Erlangen,
D-91054 Erlangen, Germany

Представлены масс-спектрометрические исследования образования и распада отрицательных молекулярных ионов азафуллеренов и их гидропроизводных. Обсуждаются механизмы резонансного захвата электронов и времена жизни относительно автоотщепления электронов молекулами азафуллеренов. Проведен сравнительный анализ данных, полученных для азафуллеренов и гидропроизводных фуллерена.

Работа проводилась при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16561) и ИНТАС (грант № 97-30027).

Исследование гетерофуллеренов на основе азота — диазафуллерена, $(C_{59}N)_2$, — представляет интерес, поскольку позволяет ответить на вопрос о том, как модификация фуллеренового каркаса влияет на те или иные физико-химические свойства фуллеренов. В данной работе, используя различные масс-спектрометрические методы, мы исследовали диазафуллерен $(C_{59}N)_2$, его мономерный партнер $C_{59}N$, существующий только в газовой фазе, а также гидропроизводные мономера, полученные после термического разложения димера *in situ* в масс-спектрометре и последующего гидрирования путем переноса атомов водорода от различных водородосодержащих соединений.

Перед началом исследования чистоту исходного образца диазафуллерена мы проверяли масс-спектрометрическим методом нанораспыления, используя моды как положительных, так и отрицательных ионов. Оба типа масс-спектров указали, что в пределах чувствительности используемого прибора вещество не содержало каких-либо примесей, за исключением оксидов диазафуллерена, которые либо образовались еще до ввода вещества в масс-спектрометр за время его хранения на воздухе, либо являлись продуктами ион-молекулярных реакций в растворе перед или в процессе распыления. Интересно отметить, что оксиды наблюдались только в режиме отрицательных ионов и практически никак не проявили себя в масс-спектре нанораспыления положительных ионов. Этот же эффект наблюдался в масс-спектрах с лазерной десорбцией и ионизацией за единственным исключением: лазерная возгонка является относительно жестким методом для исследования термолабильного азафуллерена и нам удалось наблюдать только пики ионов, соответствующих мономеру $C_{59}N$. Следует также отметить, что методы электро- и нанораспыления являются самыми мягкими масс-спектрометрическими методами ионизации для азафуллеренов, не приводящими к их распаду на мономеры.

Димер азафуллерена был также изучен методами масс-спектрометрии резонансного захвата электронов и электронного удара. В полученных масс-спектрах положительных и отрицательных ионов присутствовали пики ионов $C_{59}N^{\pm}$, $C_{59}NH^{\pm}$, $C_{59}NH_5^{\pm}$. Происхождение двух последних ионов однозначно объясняется реакциями присоединения атомов водорода к мономеру-радикалу $C_{59}N^{\bullet}$ в камере ионизации. Поскольку $C_{59}N^{\bullet}$ изоэлектронен анион-радикалу C_{60} [1], гидроазафуллерен $C_{59}NH$ является простейшим азафуллереном с полностью закрытой электронной оболочкой, а гидроазафуллерены $C_{59}NH_x^-$ — изоэлектронны гидрофуллеренам $C_{60}H_{x+1}^-$. Поэтому сравнительный анализ поведения молекул гидрофуллеренов и гидроазафуллеренов при электронном захвате и электронной ионизации дает возможность установить особенности образования положительных и отрицательных ионов этих молекул и пути их последующего разрушения по различным каналам распада.

В верхней части рисунка представлены кривые эффективного выхода (КЭВ) отрицательных ионов (ОИ) из мономера азафуллерена и двух его гидропроизводных как функции энергии налетающих электронов. Для сравнения даны КЭВ ОИ фуллерена C_{60} и его гидропроизводных $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_6$. Как видно, при увеличении числа атомов водорода как на азафуллереновом, так и на фуллереновом каркасе, энергетическая область захвата электронов резко уменьшается.

Интересно также сравнить средние времена жизни молекулярных отрицательных ионов фуллерена и азафуллерена относительно автоотщепления электрона. В нижней части рисунка представлены кривые среднего времени жизни этих ионов в зависимости от температуры молекулярного пучка. Видно, что кривые среднего времени жизни имеют два характерных участка: при низких энергиях налетающего электрона время жизни почти не

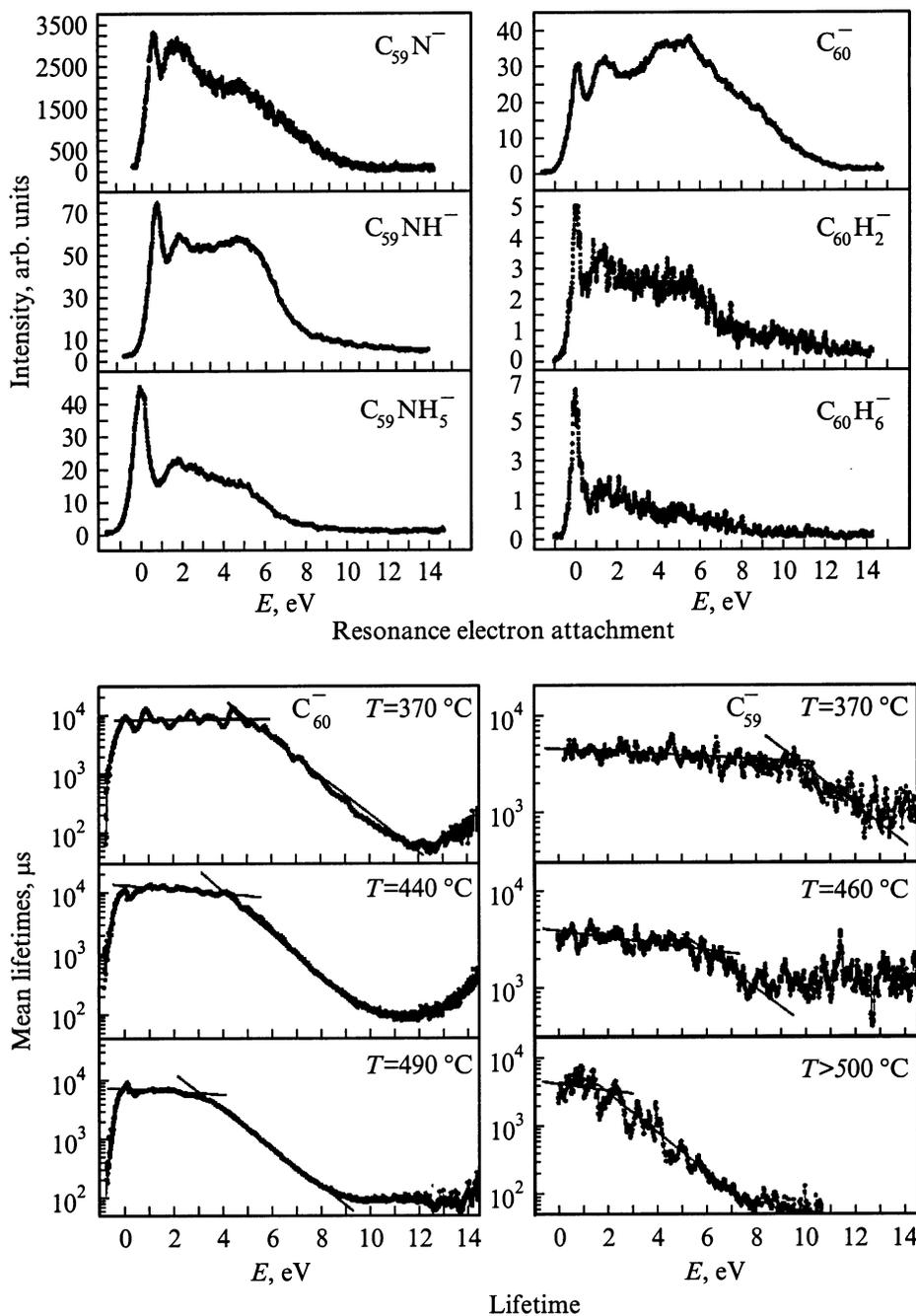


Рис. 1. Вверху: кривые эффективного выхода отрицательных ионов мономера азафуллерена и его гидридов (слева) и фуллерена и двух его гидридов (справа); внизу: кривые времени жизни отрицательных ионов C_{60}^- (слева) и $C_{59}N^-$ (справа), полученные как функции энергии электронов при различных температурах молекулярных пучков.

меняется по величине и составляет несколько миллисекунд, в то время как при высоких энергиях имеет место быстрый автоотрыв электрона, подчиняющийся обычному экспоненциальному закону распада. Платоподобное поведение кривой времени жизни при низких энергиях электронов, по-видимому, связано с процессами нейтрализации ОИ в результате их столкновения с молекулами остаточного газа во второй бесполовой области масс-спектрометра.

Эти процессы, как известно, не зависят от внутренней энергии ионов, а являются функцией давления в ионном источнике. Как только константа скорости распада ОИ с автоотщеплением электрона становится по каким-либо причинам (например, из-за конкуренции с еще одним мономолекулярным процессом распада ОИ, радиационным охлаждением) меньше константы скорости нейтрализации столкновением, начинает наблюдаться платоподобная зависимость кривой времени жизни. В противо-

положность этому энергетическая граница для другого типа поведения кривой жизни ОИ, экспоненциального распада, сильно зависит от термального возбуждения молекулы: она тем выше, чем ниже температура накачки молекулы. Эта закономерность качественно одинакова как для азафуллерена, так и для чистого фуллерена, хотя сама граница для этих ОИ различается: она выше для ОИ азафуллерена, что, по-видимому, связано с меньшей внутренней энергией азафуллерена, так как при прочих равных условиях часть внутренней энергии димера азафуллерена тратится на образование мономера.

Список литературы

- [1] M. Keshavarz-K, R. Gonzales, R.G. Hicks, G. Srdanov, V.I. Srdanov, T.G. Collins, J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, J. Pavlovich, F. Wudl. *Nature* **383**, 147 (1996).