

Molekylære dianioner i gasfase

Stabiliteten af molekylære dianioner i gasfase er betinget af deres størrelse. Et interessant spørgsmål er, hvor små de kan blive, før de udsender en elektron eller spalter i to enkelt-ladede ioner

Af Steen Brøndsted Nielsen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet

Dobbelt negativt ladede ioner, dianioner, som O_2^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ og HPO_4^{2-} eksisterer i vandig opløsning, men de er kun stabile pga. det omgivende miljø. Et spørgsmål, der har optaget forskere de senere år, er, hvor stor en dianion skal være for at eksistere i gasfase? Atomare dianioner eksisterer ikke, da Coulombfrastødningen mellem de to ekstra elektroner er for stor til at forhindre spontan elektronudsendelse. I molekyler, hvor den mulige afstand mellem de to ladninger er større, eksisterer der imidlertid adskillige dianioner på målbare tidsskalaer [1-3].

Tre reaktionskanaler har betydning for en molekylær dianions stabilitet i gasfase:

1. elektronudsendelse til kontinuert,
2. dissociation til to enkeltladede ioner, eller
3. tab af et neutralt fragment.

Kanal 3 fører imidlertid blot til en endnu mindre dianion.

De mindste dianioner og levetider

De mindste observerede dianioner har formelen MX_4^{2-} , hvor M er et metal og X et halogenid, f.eks. BeF_4^{2-} [4]. Beregninger forudsiger eksistensen af LiF_3^{2-} [5], men denne ion mangler stadig at blive påvist eksperimentelt. Den mindste organiske dianion, der eksperimentelt er målt, er C_7^{2-} [6]. Baseret på kvantekemiske beregninger vurderer man, at den har en

stjernelignende struktur med tre C_2 -enheder bundet til et kulstof i midten.

Dianioner skal sædvanligvis have levetider større end mikrosekunder for at kunne måles, da det er den typiske flyvetid i massespektrometre. Elektronspredningsteknikker muliggør dog identifikation af meget kortlevede dianioner, der lever i tiendedele

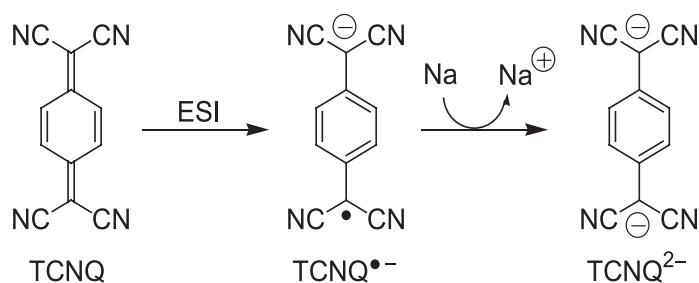
femtosekunder (kortere end nogen vibrationsperiode) [7].

Når en molekylær dianion kan detekteres i et massespektrometer, betyder det ikke nødvendigvis, at den er stabil, dens levetid kan blot være større end tidsskalaen for målingen. Er ionen ustabil, men detekterbar, betegnes den metastabil. Det er muligt for en dianion med negativ elektronbindingsenergi at

leve i adskillige mikrosekunder, ja sågar minutter i tilfældet C_{60}^{2-} [8]. Det lyder paradoksalt, men skyldes, at der er en barriere for spontan elektronudsendelse til kontinuert.

Coulombbarrieren

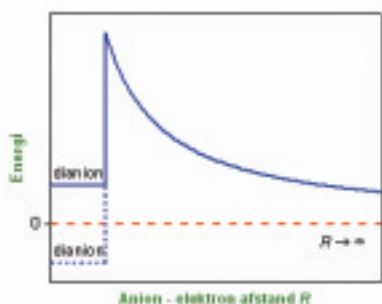
Lad os først forestille os den modsatte situation: En elektron nærmer sig en enkeltladet anion, monoanion, med en vis kinetisk energi. Elektronen mærker en Coulombisk frastødning, som vokser, des tættere elektronen kommer på monoanionen (figur 1). Frastødningsenergien er $14.4 \text{ eV } \text{\AA}/R$, hvor R er afstanden mellem de to partikler. Barrierehøjden vil også være bestemt af elektronens angulære moment l ; dette centrifugal- led er givet ved $3.4 \text{ eV } \text{\AA}^2 l(l+1)/R^2$. Når elektronen kommer tæt nok på, mærker den kernernes positive tiltrækning, og



Figur 2. TCNQ-anionen laves med electrospray ionisering (ESI) og omdannes til dianionen ved indfangning af en elektron i en 50 keV kollision med natrium.

energien vil derfor falde. Ofte bruges en simpel model, hvor elektronen befinder sig i et brøndpotential på korte afstande. Er der tilstande bag barrieren, kan elektronen populere disse, hvis dens kinetiske energi er høj nok til at nå ind til dem. Eksistensen af sådanne tilstande, resonanser, kan måles med lagerringsinstrumenter, og den relative kinetiske energi mellem anioner og monoenergetiske elektroner kan fintunes meget nøjagtigt [7]. I Danmark udføres sådanne eksperimenter på lagerringene ASTRID og ELISA, begge lokaliseret i Aarhus.

Vi vil nu vende tilbage til den oprindelige problemstilling: at vi har en dianion, hvor elektronen er ubunden (tilstanden er i kontinuert), men tilstanden ligger bag Coulombbarrieren. En sådan dianion har klassisk set en uendelig levetid, da elektronen ikke kan slippe igennem barrieren. Kvantemekanisk vil dianionen naturligvis have en endelig levetid, da elektronen kan tunneller ud igennem barrieren. Jo højere energitilstanden er, desto mindre er barrierebredden med kortere levetid til følge. Dette blev for ganske få år siden eksperimentelt bevist vha. fotoelektron-spektroskopi, og resultaterne blev publiceret i *Nature* [9].



Figur 1. Potentiel energi som funktion af afstanden mellem en monoanion og en elektron (med $l = 0$). Energien er sat til nul ved uendelig afstand. To dianiontilstande er vist, den ene ubunden (energi > 0) og den anden bunden (energi < 0).

Ekperimentet er simpelt: Når en dianion bestråles med laserlys, kan den elektroniske excitation føre til, at elektronen slipper væk. Fotonens energi fratrukket elektronens kinetiske kan let måles og er lig med elektronens bindingsenergi. Forskerne fandt, at for visse mangeladede anioner var elektronens kinetiske energi større end fotonenergien. Det er kun muligt, hvis elektronen har oplagret energi i form af potentiel energi i en ubunden tilstand!

Solvatiserede dianioner: overgang fra elektronisk ubunden til elektronbunden tilstand

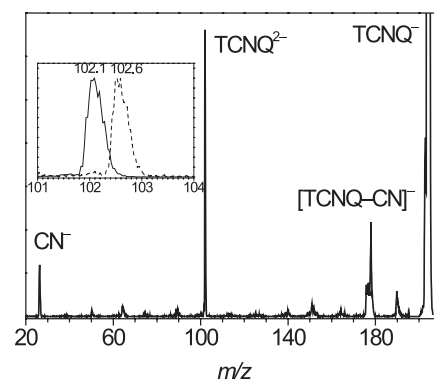
I vandig opløsning er sulfationen stabil, mens den i gasfase vil smide en elektron. Ved gradvis hydratisering af ionen nås en grænse, hvor ionen bliver stabil. Antallet af vandmolekyler er tre. Det er baseret på fotoelektronspektroskopieksperimenter [10]. Dvs. SO_4^{2-} , $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ og $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_2$ er elektronisk ustabile, mens $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_3$ og større klynger er elektronisk stabile. Vi kan tilnærmelsesvist sige, at sådanne hydratiserede klyngeioner er en mellemtung mellem gasfase og opløsning.

Dannelse af dianioner

I vekselvirkninger mellem anioner og elektroner er det muligt at populære ikke-bundne dianiontilstande. Levetiden vil altid være kort, da en elektron, der kan komme ind, også kan komme ud, medmindre ionen falder ned i en lavere tilstand ved strålingsudsendelse.

Det er velkendt, at alkalimetaller har en løs bunden elektron, hvilket giver den kraftige reaktion med vand. Den lave ioniseringsenergi af f.eks. natrium, 5 eV, kan med fordel udnyttes i et kollisionseksperiment. I en række nylige artikler [11-13] er det

vist, at når gasformige monoanioner med meget høj kinetisk energi (50 keV) kolliderer med natriumdamp, sker der elektronoverførsel fra natriumatomet til monoanionen foruden kollisionsinduceret dissociation, sidstnævnte sker også med ædelgasser. Da natriumatomet er neutralt, kan det komme tæt på anionen, og elektronen får en endelig sandsynlighed for at springe mellem de to kollisionspartnere. Dvs. elektronen snydes forbi Coulombbarrieren. Inden det går op for elektronen, at den hellere ville være på natriumionen, er denne borte. Vekselvirkningstiden er typisk nogle få femtosekunder ved de høje kollisionsenergier. Tværsnittet for elektronoverførsel afhænger af ionernes kinetiske energi og af energidefekten (forskellen mellem gassens ioniseringsenergi og dianionens elektronbindingsenergi), jf. Massey-kriteriet.



Figur 3. Produkt-ionspektret optaget efter højenergikollisioner mellem TCNQ-anioner og natriumdamp. Det indsatte spektrum viser området omkring den halve m/z værdi for to forskellige TCNQ-moderioner. Den ene kulstofindhold er udelukkende ^{12}C , mens den anden indeholder et enkelt ^{13}C .

Er det sådan du ville beskrive en zebrafisk?

Så kender du sikkert allerede styrken i FEMLAB. Ellers venter en spændende nyhed.

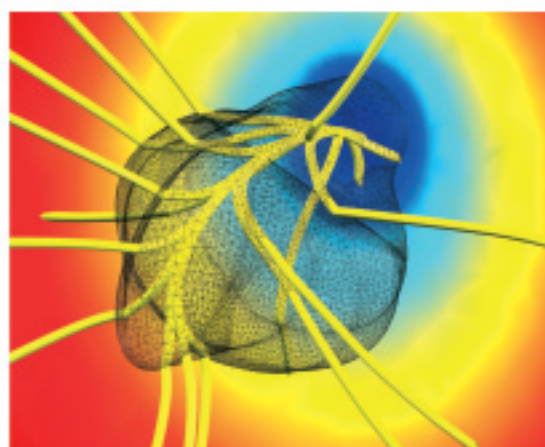
FEMLAB er et miljø til modellering af alle typer af fysiske fænomener inden for alle teknologiske og videnskabelige områder. Nøglefærdige anvendelsesområder gør FEMLAB let at bruge.

Muligheden for at kombinere alle områder med egen definerede ligninger gør det fleksibelt.

Se alt på www.comsol.dk

TILBUD!

Bestil din FEMLAB informationspakke nu. Gratis CD med mange færdige modeller og en viewer følger med. I vieweren kan du selv udforske og efterbehandle modellerne inden for bl.a. strømning, diffusion, reaktioner, varmeudbredelse elektromagnetisme osv.



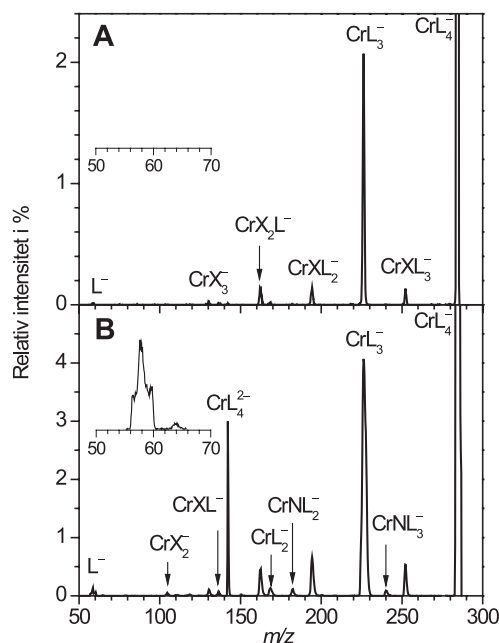
Figuren viser partialtrykket for oxygen omkring et zebrafiskefæst i vand.

WWW.COMSOL.DK



Dannelse af TCNQ-dianion

Den organiske radikalanion TCNQ⁻ (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethan, figur 2) kan nemt laves med electrospray ionisering. Alle ioner dannet i ionkilden



Figur 4. Produkt-ionspektre optaget efter højenergikollisioner mellem $\text{Cr}(\text{SCN})_4^-$ og O_2 (A) og Na (B). $\text{L} = \text{SCN}^-$, $\text{X} = \text{CN}^-$. De indsatte spektre viser området omkring SCN^- -ionen (m/z 58). I kollisioner med natrium er der to kanaler for dannelse af SCN^- : kollisionsinduceret dissociation af $\text{Cr}(\text{SCN})_4^-$ (smal top) og elektronindfangning til $\text{Cr}(\text{SCN})_4^-$ efterfulgt af Coulombeksplosion (bred top).

accelererer igennem et spændingsfald på 50 kV, og TCNQ-anionen (masse/ladningstal m/z 204) udvælges med en magnet (bevægelsesmængde-selektor). Når ionen efterfølgende kolliderer med natriumgas, dannes bl.a. en ion med den halve m/z -værdi (figur 3). Det viste spektrum i figur 3 er et MIKE-spektrum (MIKE = *mass-analyzed ion kinetic energy*), dvs. produkt-ionernes kinetiske energi scannes med en elektrostatisk analysator. Den kinetiske energi er omregnet til m/z -værdier under antagelsen, at ingen kinetisk energi frigøres (det er ofte en dårlig antagelse, se senere). En eventuel topforbredning er en følge af kinetisk energi-frigørelse. Toppen ved m/z 102 kan svare til dianionen, men kan også være et resultat af to symmetriske kløvnninger på midten (figur 2). Sidstnævnte mulighed kan dog udelukkes, da toppen flytter med en halv enhed, når m/z 205 ionen udvælges (denne ion indeholder et ^{13}C) og to lige store toppe ved m/z 102 og 103 er fraværende. *Ab initio*-beregninger forudsiger, at dianionen har en positiv elektronbindingsenergi tæt på nul.

Dannelse af $\text{Cr}(\text{SCN})_4^{2-}$

I et andet eksperiment blev $\text{Cr}(\text{SCN})_4^{2-}$ dannet i højenergikollisioner mellem $\text{Cr}(\text{SCN})_4^{2-}$ og natrium (figur 4B). I dette tilfælde måles brede toppe for ionerne SCN^- og $\text{Cr}(\text{SCN})_3^-$. Det indikerer, at en del af de dannede dianioner Coulombeksploserer til de to monoanioner med betydelig frigivelse af kinetisk energi (ca. 3 eV). Ionerne kan også dannes direkte fra monoanionen, men i dette tilfælde er toppene smalle (se spektret optaget med O_2 som kollisionsgas i figur 4A). Dissociationen af $\text{Cr}(\text{SCN})_4^{2-}$ er et eksempel på åbning af reaktions-

kanal 2) beskrevet tidligere. Dianionen kan sandsynligvis ikke dannes direkte fra ionkilden og vil med gængse teknikker ikke kunne undersøges. I vores eksperiment dannes dianionen i det øjeblik, vi er klar til at tage et *snapshot* af dens dissociationsdynamik.

Store dianioner omdannes til mindre dianioner

I andre eksperimenter har vi forsøgt at gå via reaktionskanal 3, dvs. udgangspunktet er en »stor« dianion, der ved kollisionsaktivering bliver mindre pga. tab af neutrale atomer eller molekyler [14]. Dianioner kan produceres i store mængder vha. electrospray ionisering. Det er en »blød« ioniseringsmetode, som kort fortalt bringer ioner allerede til stede i opløsning på gasform. På denne måde fremstilledes $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ og $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$ ved electrospray af $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ - og $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$ -salte opløst i methanol. Vi kunne fraspalte cyanogen fra $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$ og danne $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ i 100 keV kollisioner med ædelgasser, men ioner mindre end $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ blev ikke observeret. Det kunne tyde på, at $\text{Pt}(\text{CN})_3^{2-}$ er for kortlevet til at eksistere på mikrosekunds-skalaen, om end negative resultater ikke kan bruges til fuldstændig at afvise dens eksistens.

Slutbemærkninger

Ses på antallet af artikler, der hvert år omhandler molekyllære dianioner i gasfase, tegner dette felt til at være aktivt mange år endnu. Problemstillingen vedrørende en molekyllær dianions stabilitet er af fundamental videnskabelig interesse, og forskningen på feltet øger vores indsigt i og forståelse af elektron-korrelation. Det er vigtigt for den kvantekemiske beskrivelse af molekyler, hvor tilnærmelser til løsning af Schrödinger-ligningen er nødvendige.

Taksigelser

En stor tak rettes til mine samarbejdspartnere på Aarhus Universitet, professor Jens Ulrik Andersen, lektor Lars H. Andersen, docent Preben Hvelplund og forskningslektor Shigeo Tomita og lektorerne Gustav Bojesen og Mogens Brøndsted Nielsen, begge Københavns Universitet samt Dr. Thomas J.D. Jørgensen fra Syddansk Universitet.

E-mail-adresse:

Steen Brøndsted Nielsen: sbn@phys.au.dk

Referencer

1. A. I. Boldyrev, M. Gutowski, J. Simons, *Acc. Chem. Res.* 29, 497-502 (1996).
2. M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* 270, 1160-1166 (1995).
3. A. Dreuw, L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* 102, 181-200 (2002).
4. R. Middleton, J. Klein, *Phys. Rev. A* 60, 3515-3521 (1999).
5. M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* 25, 2257-2265 (1992).
6. S. N. Schauer, P. Williams, R. N. Compton, *Phys. Rev. Lett.* 65, 625-628 (1990).
7. H. B. Pedersen, N. Djuric, M. J. Jensen, D. Kella, C. P. Safvan, L. Vejby-Christensen, L. H. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 81, 5302-5305 (1998).
8. P. A. Limbach, L. Sweikhard, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall, J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6795-6798 (1991).
9. X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* 400, 245-248 (1999).
10. X. Yang, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* 106, 7607-7616 (2002).
11. A. B. Nielsen, P. Hvelplund, B. Liu, S. Brøndsted Nielsen, S. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9592-9593 (2003).
12. S. Brøndsted Nielsen, M. Brøndsted Nielsen, *J. Chem. Phys.* 119, 10069-10072 (2003).
13. B. Liu, S. Tomita, J. Rangama, P. Hvelplund, S. Brøndsted Nielsen, *ChemPhysChem* 4, 1341-1344 (2003).
14. G. Bojesen, P. Hvelplund, T. J. D. Jørgensen, S. Brøndsted Nielsen, *J. Chem. Phys.* 113, 6608-6612 (2000).