

Alta sensibilidade isotópica na produção de dicátions metaestáveis de benzeno

L. Sigaud^{1*}, W. Wolff², E. C. Montenegro²

¹Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ

²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

*email: lsigaud@id.uff.br

A dupla ionização do benzeno inicia uma competição entre a sua fragmentação, promovida pela repulsão Coulombiana, e a sua estabilização na forma de um dicátion molecular. No entanto, do estado fundamental para o estado metaestável com dois elétrons a menos a molécula sofre um forte rearranjo geométrico de seus componentes, com um dos núcleos de carbono deixando o plano geométrico original.

A análise espectrométrica do dicátion molecular de benzeno esbarra na dificuldade de se conseguir separá-lo do fragmento molecular $C_3H_3^+$, o qual possui a mesma razão massa/carga (m/q). Tradicionalmente, em moléculas com simetria par (e.g. N_2 e O_2 [1]), esta dificuldade é contornada utilizando-se um análogo isotópico do dicátion molecular de modo a produzir uma razão m/q diferente do fragmento da molécula quebrada ao meio – no caso, $^{13}C^{12}C_5H_6$ [2]. Com a técnica DETOF, medidas da produção de dicátions desta classe de moléculas podem ser realizadas diretamente [3].

Neste trabalho, a dupla ionização da molécula de benzeno foi estudada por impacto de elétrons de 30 a 800 eV de energia. Através da técnica DETOF, as diferentes distribuições de energia cinética presentes para cada pico do espectro foram determinadas. Assim, o dicátion molecular de benzeno, que retém uma distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann, pode ser separado do fragmento $C_3H_3^+$. A produção do dicátion com a substituição isotópica de um ^{13}C no anel aromático também foi medida.

Os resultados experimentais [4] mostraram que a estabilização após a dupla ionização da molécula de benzeno é extremamente sensível a essa substituição isotópica de um único átomo de carbono. Observou-se uma diferença de aproximadamente 40% a mais na produção de dicátions metaestáveis de $^{12}C_6H_6^{2+}$ comparada ao $^{13}C^{12}C_5H_6^{2+}$ [4]. Uma vez que essa discrepância não está presente para moléculas menores, pode-se atribuir esse resultado à mudança de conformação da molécula de benzeno quando esta tem dois elétrons removidos. O rearranjo na posição dos núcleos no período transiente para a nova geometria parece favorecer mais a sua fragmentação quando uma assimetria de massa é introduzida no sistema. Os resultados obtidos representam portanto uma quebra de paradigma em relação ao uso de análogos isotópicos para se obter seções de choque de produção de dicátions moleculares pares, em especial quando houver uma mudança significativa na geometria da molécula.

Referências

1. T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* **63**, 3731 (1975)
2. W. Wolff *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **124**, 9261 (2020)
3. L. Sigaud, E. C. Montenegro, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1412**, 052007 (2020)
4. L. Sigaud, W. Wolff, E. C. Montenegro, *Phys. Rev. A* **105**, 032816 (2022)