

02

Фрагментация многократно ионизованной молекулы фуллерена

© В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, М.Н. Панов, О.В. Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: m.panov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 июля 2005 г.

Исследована диссоциация молекул фуллерена C_{60} на основе анализа кинетических энергий заряженных фрагментов, образованных в результате захвата нескольких электронов молекулы многозарядными ионами Ar^{6+} . Показано, что кинетическая энергия ионов-фрагментов многократно ионизованной молекулы соответствует механизму ее кулоновского взрыва.

Одним из методов исследования свойств отдельной молекулы фуллерена является изучение процессов столкновения молекул в газовой фазе с налетающими ионами. В результате такого взаимодействия происходят ионизация и фрагментация молекул. Анализ рассеяния налетающих ионов показывает, что ионизация и диссоциация фуллерена происходят преимущественно при расстояниях сближения частиц, превосходящих радиус молекулы фуллерена [1]. Из этого следует, что фрагментация не связана с передачей кинетической энергии налетающей частицы непосредственно атомам углерода в молекуле. В литературе [2,3] приводятся данные о наблюдении стабильных ионов C_{60}^{q+} с зарядом до $q = 8$. Поэтому энергия только кулоновского отталкивания в исследованных в настоящей работе ионов C_{60}^{5+} не может являться причиной разрыва межатомных связей. В то же время эксперимент показывает, что фрагментация может иметь значительную вероятность и существенно зависит от числа электронов, удаленных из молекулы фуллерена. Это особенно ярко проявляется при захвате электронов многозарядными ионами, который является основным по величине сечения процессом образования ионов фуллерена в области keV-энергий столкновения. Следует отметить, что при увеличении числа захваченных электронов наблюдается диссоциация на более мелкие фрагменты. Захват четырех-пяти электронов из молекулы C_{60}

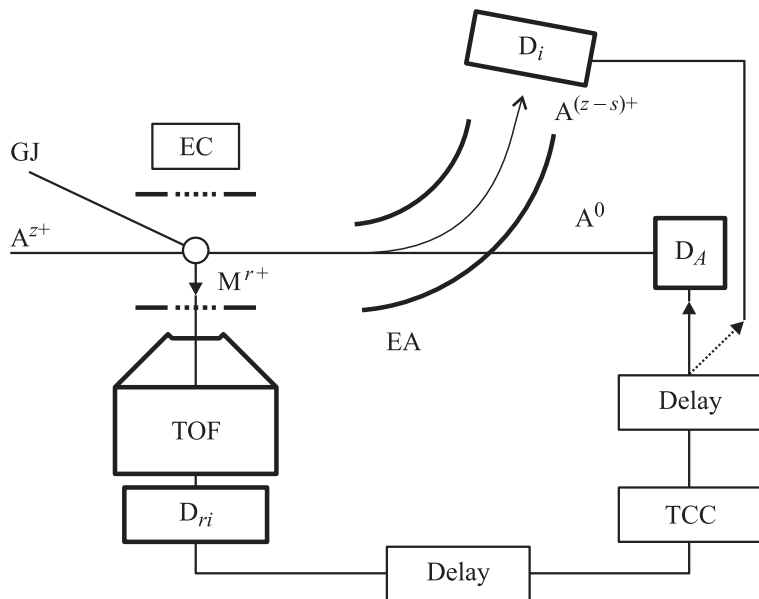
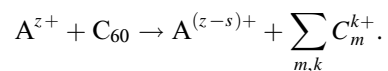


Рис. 1. Схема установки: GJ — газовая струя молекул фуллерена C_{60} , A^{z+} — пучок налетающих многозарядных ионов аргона ($z = 6$), EC — вытягивающий конденсатор с напряженностью электрического поля 50 V/cm, TOF — времяпролетный масс-спектрометр, D_i , D_{ri} , D_A — детекторы быстрых ионов, медленных ионов-фрагментов, нейтральных быстрых частиц, TCC — тайм-код-конвертор, Delay — схемы задержек импульсов.

приводит к ее распаду на легкие фрагменты с числом атомов менее десяти.

Для выяснения механизма процесса диссоциации молекулы C_{60} важно получить данные о кинематике фрагментов и о корреляции образования ионов различной массы, образующихся в одном и том же столкновении с налетающим ионом:



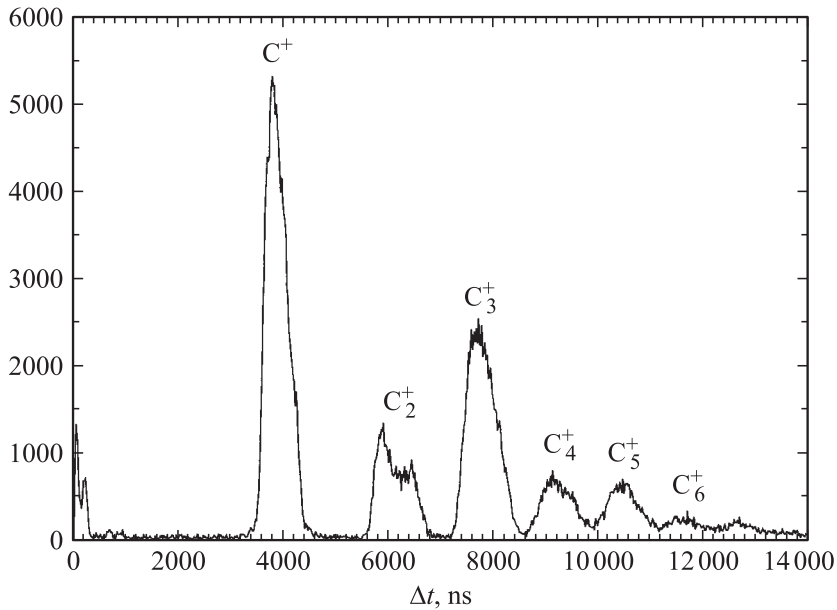


Рис. 2. Масс-спектры ионов-фрагментов при захвате 5 электронов ионом Ar^{6+} у фуллерена C_{60} .

В настоящем эксперименте (рис. 1) с помощью времяпролетного масс-спектрометра (TOF) измерялись масс-спектры положительных ионов-фрагментов C_m^{k+} , образованных в результате распада молекулы фуллерена C_{60} после многократной ее ионизации в результате захвата электронов налетающими ионами Ar^{z+} . Стартовым сигналом в масс-спектрометре служил импульс от детектора Di быстрого иона аргона, конечный заряд которого после столкновения ($z - s$) фиксировался электростатическим анализатором EA . Разница конечного и начального зарядовых состояний иона аргона „ s “ определяла минимальный заряд образовавшегося иона C_m^{k+} . В качестве примера на рис. 2 представлен полный спектр заряженных фрагментов фуллерена, образующихся при захвате пяти электронов шестизарядным ионом Ar^{6+} с кинетической энергией 60 keV. В этом случае все зарегистрированные фрагменты

являются однозарядными ионами с числом атомов углерода от одного до семи. Форма и величина пика любого иона в спектре определяются вероятностью его образования и пропускной способностью масс-анализатора, которая существенно зависит от начальной энергии образовавшегося иона. Для ионов одной и той же зарядности наибольшую разницу во времени пролета имеют ионы, векторы начальной скорости которых направлены по и против оси масс-анализатора. Таким образом, измерения ширины Δt оснований экспериментальных пиков позволяют определить максимальные кинетические энергии E_{\max} образованных ионов различных масс m . $\Delta t = (kmE_{\max})^{0.5}$, где коэффициент „k“ определяется напряженностью электрического поля и геометрией системы, извлекающей образованные ионы из области взаимодействия.

При переходе пяти электронов фуллерена на свободные уровни шестизарядного иона аргона выделяется энергия, равная разнице суммарных энергий связей этих электронов в C_{60} и в образовавшемся однозарядном ионе Ar^+ . Затраты энергии на последовательную ионизацию n электронов молекулы фуллерена равны $\sum I_n = \sum (3.5 + 4n)_n = 77.5$ eV, где I_n — потенциал ионизации иона $C_{60}^{(n-1)+}$ [4,5]. При заселении пяти свободных электронных уровней иона Ar^{6+} выделяется энергия 276–303 eV, в зависимости от конечного электронного состояния иона Ar^+ [6]. Затраты потенциальной энергии на увеличение кинетической энергии образующегося иона Ar^+ за счет кулоновского отталкивания от пятизарядного иона фуллерена при их разлете составляют примерно 20 eV при расстоянии сближения частиц, равном радиусу нейтральной молекулы C_{60} [7]. В результате 178–205 eV расходуется на разрыв межатомных связей в ионе C_{60}^{5+*} и энергию возбуждения фрагментов.

Поскольку при захвате пяти электронов у C_{60} , как следует из рис. 2, образуются только легкие однозарядные ионы-фрагменты, их количество в данном случае должно быть не менее пяти. Была исследована корреляция в образовании этих легких ионов и установлено, что при диссоциации отдельного молекулярного иона фуллерена могут возникать любые комбинации однозарядных фрагментов различной массы.

Для оценки величины E_{\max} каждого из фрагментов на основе ширины их пиков в экспериментальном масс-спектре необходимо учесть аппаратную функцию самого масс-анализатора. За нее была принята

форма пиков ионов Ag^+ и недиссоциированных ионов C_{60}^+ . Установленные таким образом величины E_{max} для ионов C^+ , C_2^+ , C_3^+ , C_4^+ , C_5^+ оказались равными соответственно 19.8, 19.7, 14, 10.7, 8.4 eV.

При разлете ионов-фрагментов фуллерена в результате кулоновского отталкивания суммарный импульс всей системы не меняется. Из этого следует, что величины скоростей ионов-фрагментов и их энергии должны быть обратно пропорциональными их массе. Сумма максимальных энергий ионов от C_2^+ до C_5^+ составляет 52.8 eV, что примерно соответствует электростатической энергии пяти зарядов, расположенных на сфере с радиусом иона фуллерена, а соотношения величин E_{max} для различных фрагментов соответствуют разлету под действием только кулоновских сил, т.е. механизму „кулоновского взрыва“. Из приведенной выше зависимости энергии фрагментов от их массы неожиданно низкой оказывается величина энергии одноатомного иона C^+ , что указывает на то, что эти ионы, по-видимому не образуются в момент начала фрагментации. Тот факт, что пик ионов C^+ в масс-спектрометрах значительно уже пиков других ионов, отмечался и ранее [8].

Можно предположить, что только часть образующихся ионов-фрагментов сохраняют свои массы в процессе разлета. Эта составляющая ионов и определяет максимальное уширение линий в спектрах ионов-фрагментов. Более крупные возбужденные многоатомные ионы могут во время разлета распадаться с отщеплением легких ионов, в частности C^+ , в результате чего образуются фракции низкоэнергичных ионов-фрагментов, вносящие вклад в соответствующие линии масс-спектра. Следует отметить, что при таком распаде заметная доля потенциальной энергии преобразуется в кинетическую энергию возникающих нейтральных фрагментов.

Заключение. При многократной ионизации молекулы фуллерена за счет захвата электронов многозарядным ионом фрагментация происходит в результате электронного возбуждения молекулы. Захват четырех и более электронов приводит к образованию легких однозарядных ионов-фрагментов. Ионы-фрагменты, образующиеся при диссоциации многозарядного фуллерена, могут иметь кинетические энергии, превышающие 10 eV. Соотношение максимальных кинетических энергий фрагментов различных масс соответствует кулоновскому взрыву многозарядного иона фуллерена, т.е. его распаду в результате кулоновского отталкивания ионов-фрагментов.

Список литературы

- [1] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Кашиников К.В. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 486–487.
- [2] Jin J., Khemliche H., Prior M.H. et al. // Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 615–618.
- [3] Seifert G., Gutierrez R., Smidt R. // Phys. Lett. A. 1996. V. 211. P. 357–362.
- [4] Javahery G., Vincel H., Petrie S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 204. P. 467.
- [5] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Панов М.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. С. 10–20.
- [6] Moore C.E. // Atomic Energy Levels. NBS Circular NSRDS-NBS 35. Washington DC, 1971.
- [7] Opitz J., Lebius H., Saint B. et al. // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. P. 3562–3568.
- [8] Tomito S., Lebius H., Brenac A. et al. // Phys. Rev. A. 2002. V. 65. P. 053201.