

02;03;04;12

©1995

ПРЯМАЯ И ЗАДЕРЖАННАЯ ИОНИЗАЦИЯ КЛАСТЕРА C_{60} ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

А.А.Востриков, Д.Ю.Дубов, А.А.Агарков

Методом пересекающихся молекулярного и электронного пучков в диапазоне энергий электронов E_e от потенциала ионизации U_i до 70 эВ измерено абсолютное сечение ионизации σ^+ и функция задержанной ионизации кластера C_{60} . Получено, что максимум $\sigma^+ = 48 \text{ \AA}^2$ реализуется при $E_e = 52 \text{ эВ}$, а величина $U_i = 7.6 \text{ эВ}$. Обнаружено, что при $E_e \approx 27 \text{ эВ}$ начинается задержанная ($\geq 150 \text{ мкс}$) ионизация. Основным ее источником, по-видимому, являются сверхвозбужденные кластеры $C_{60}^{(**)}$.

В данных экспериментах использовалась смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} , которую нам любезно предоставили авторы [1]. Пучок фуллеренов получали с помощью эффузионного источника. Сечение σ^+ определялось по формуле $\sigma^+ = I^+l/(I^-n_b)$, где I^+ и I^- — токи ионов и электронов пучка, l — длина области взаимодействия пучков, n_b — плотность кластеров в пучке. Ток I^+ измерялся с помощью коллектора типа цилиндра Фарадея, который был установлен на оси молекулярного пучка. Шкала энергий корректировалась, для чего использовался метод задерживающего потенциала. Методика и техника измерений сечений для кластеров описана в [2,3].

Полученные здесь результаты относятся прежде всего к кластерам C_{60} , так как масс-спектрометрическими измерениями установлено, что доля C_{60} в пучке $\geq 90\%$. Точность определения абсолютных значений σ^+ , по нашим оценкам, $\approx 30\%$. Эта погрешность обусловлена прежде всего неточностью определения n_b из измерений давления насыщенного пара фуллерена P_s ($n_b \sim P_s$ в эффузионном источнике). Величина P_s взята из данных [4] для образцов C_{60}/C_{70} с теплотой сублимации Q , близкой к нашим измерениям. Величина $Q = 174 \text{ кДж/моль}$ была найдена из уравнения Клапейрона-Клаузиуса по зависимости тока I^+ от температуры эффузионного источника в диапазоне $T_0 = 650\text{--}800 \text{ К}$. Обсуждаемые ниже результаты получены при $T_0 = 744 \pm 0.5 \text{ К}$ для $P_s = 1.17 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$.

На рис. 1 показана зависимость сечения σ^+ от энергии E_e и выделен начальный участок этой кривой. Экстраполяцией зависимости $\sigma^+(E_e)$ получена величина потенциала

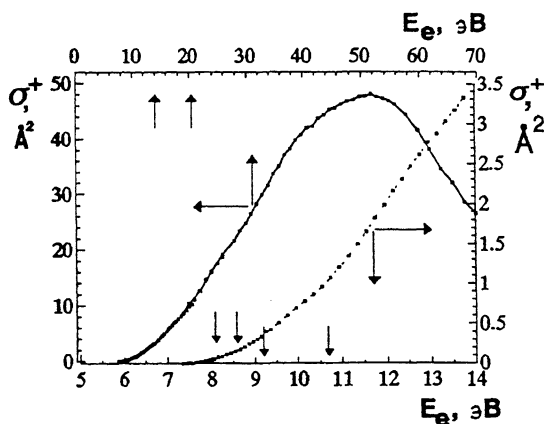


Рис. 1. Сечение ионизации кластера C_{60} электронным ударом.

ионизации $U_i = 7.6$ эВ. Эта величина с хорошей точностью совпала с измерениями по переносу заряда (7.61 эВ) [5] и фотоионизации (7.58 эВ) [6]. На кривой $\sigma^+(E_e)$ наблюдаются отчетливые изломы. Соответствующие им значения энергии E_e отмечены стрелками к оси E_e и равны 8.1, 8.6, 9.2, 10.7, 14.1 и 20.5 эВ. Эти изломы обусловлены электронным возбуждением C_{60} в различные автоионизационные состояния. Первые два значения совпадают с особенностями на кривых эффективности фотоионизации [6]. Излом функции $\sigma^+(E_e)$ при 20.5 эВ, возможно, соответствует двухэлектронному возбуждению C_{60} и близок к порогу появления ионов C_{60}^{++} при электронном ударе [7].

Ток ионов i_+ и электронов i_e задержанной ионизации (ЗИ) C_{60} наблюдался в следующей схеме. На оси пучка фуллеренов на расстоянии 26 мм от области пересечения с электронным пучком были последовательно установлены сетка (G), затем в 3 мм от нее — динод с сеткой перед ним (D) и в 7 мм от D — каналный электронный умножитель типа ВЭУ-6 (SEM). (Обозначения элементов схемы, указанные в скобках, будут использованы ниже.) Элемент D — это динод жалюзийного типа с сеткой от ВЭУ-2. Сетка обеспечивает однородность электростатического поля перед динодом D . Пластинки динода D развернуты под углом 45° к пучку, что обеспечивает бесстолкновительный пролет через него 30% частиц пучка. Ионы, которые образовались до сетки G , задерживались полем сетки G и динода D . Это проверялось при $E_e = 0.15$ и 52 эВ, соответствующей максимальному сечению образования ионов C_{60}^- [3] и C_{60}^+ (см. рис. 1). При температуре $T_0 = 744 \pm 0.5$ К средняя ско-

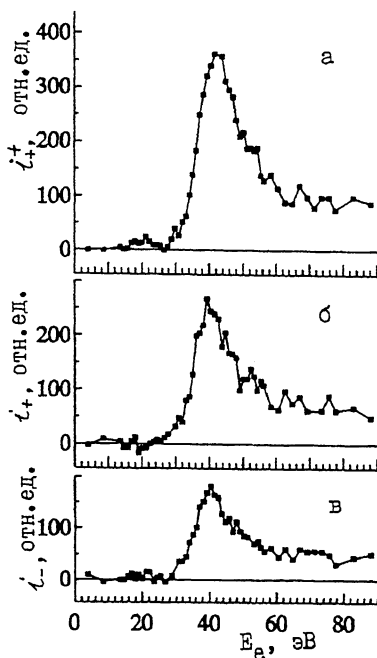


Рис. 2. Функция задержанной ионизации C_{60} . Потенциалы на элементах схемы регистрации:

a — SEM (-2.1 кВ), *D* ($+3.2$ кВ), *G* (-30 В); *б* — SEM (-2.1 кВ), *D* (-0.6 кВ), *G* ($+30$ В); *в* — SEM (-2.1 кВ), *D* (-3.2 кВ), *G* ($+30$ В).

рость кластеров C_{60} в пучке $v \approx 174$ м/с, а время их движения от области взаимодействия с электронами до сетки *G* $\tau \approx 150$ мкс.

На рис. 2 показаны зависимости тока ионов i_+ и электронов i_- ЗИ после усиления их SEM от энергии E_e для разных комбинаций потенциалов на элементах схемы. Очевидно, что источником этих токов могли быть только молекулы C_{60} (диссоциативная ионизация наблюдается при $E_e > 40$ эВ [8]), возбужденные электронным ударом, по крайней мере до энергии, очень близкой к потенциалу U_i , и сохранившие возбуждение в течение времени $\tau > 150$ мкс. Метастабильные электронно-возбужденные кластеры C_{60}^* , если они существуют, не могли быть источником ионов C_{60}^+ или электронов в условиях данного эксперимента по следующим причинам. Низкая кинетическая энергия C_{60}^* в пучке (0.11 эВ) исключала образование C_{60}^+ при ударе C_{60}^* об элементы схемы. Потенциальный механизм эмиссии электронов с поверхностей под действием C_{60}^* также невозможен из-за запыления

поверхностей фуллереном и увеличения энергии эмиссии электронов до 7.6 эВ [9].

Кластеры в высоковозбужденных (ридберговских) состояниях (ВВС) C_{60}^{**} , по-видимому, могут быть источником ЗИ [10]. Для молекул в ВВС известно [11], что с приближением энергии возбуждения к U_i время их жизни увеличивается и может быть больше сотни мкс. Одновременно на порядок увеличиваются их газокинетические сечения, но уменьшается сечение их образования. Ионизацию долгоживущих ридберговских молекул могут инициировать электрические поля умеренной величины и столкновения с молекулами фонового газа и поверхностями.

Кластеры в сверхвозбужденном состоянии (СВС) $C_{60}^{(**)}$, т.е. возбужденные выше первого порога ионизации, по нашему мнению, являются основным источником ЗИ. На это указывают характерные значения энергии E_e для функции ЗИ на рис. 2 и эксперименты по наблюдению при фотовозбуждении кластеров C_{60} [12,13]. Для молекул СВС может быть достигнуто возбуждением сразу двух электронов или альтернативно, путем возбуждения одного из внутренних электронов на одну из верхних молекулярных орбиталей [14]. Распад СВС с образованием иона и электрона может произойти самопроизвольно или инициироваться столкновениями с поверхностью. Причиной сохранения СВС $C_{60}^{(**)}$ в течение длительного времени, по-видимому, является сильная связь между внутренними степенями свободы из-за их большого числа. Если это так, то внутренняя конверсия энергии возбуждения $C_{60}^{(**)}$ должна вызвать задержку, не только автоионизацию, но и преддиссоциацию. Действительно, в [8] наблюдали эффект задержанной диссоциативной ионизации и сдвиг термодинамически ожидаемого порога первого канала диссоциации $C_{60} + e \rightarrow C_{58}^+ + C_2 + 2e$ на $\Delta E \approx 34$ эВ до энергии ≈ 42 эВ. Величина ΔE зависит от времени наблюдения [8] и для условий нашего эксперимента ≈ 40 эВ. На рис. 2 видно, что ток ЗИ появляется при $E_e \approx 27$ эВ, а максимум тока ЗИ достигается при $E_e \approx 40$ эВ, т.е. когда начинается диссоциация. Известно, что преддиссоциация СВС молекул является конкурирующим с автоионизацией процессом распада СВС [14]. Наблюдения ЗИ при многофотонном возбуждении C_{60} лазерным излучением в диапазоне частот от ИК [12] до УФ [13] также указывают на высокую эффективность конверсии внутренней энергии с образованием $C_{60}^{(**)}$.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант NR 3000) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-05317а).

Список литературы

- [1] *Maltsev V.A., Nerushev O.A., Novopashin S.A., Selivanov B.A.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 212. N 5. P. 480-482.
- [2] *Востриков А.А., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 5. С. 887-896.
- [3] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Азарков А.А.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 13. С. 55-59.
- [4] *Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S., Balasubramanian R. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 4. P. 1333-1340.
- [5] *Zimmerman J.A., Eyley J.R.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 5. P. 3556-3562.
- [6] *De Vries J., Steger H., Kamke B. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. N 3-4. P. 159-162.
- [7] *Scheier P., Duenser B., Woergoetter R. et al.* // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process. 1994. V. 138. N 1-3. P. 77-94.
- [8] *Foltin M., Lezius M., Scherier P., Maerk T.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 2. P. 9624-9634.
- [9] *Lichtenberger D.L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 176. N 2. P. 203-208.
- [10] *Gallogly E.B., Bao Y., Han K. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 12. P. 3123-3125.
- [11] *Фройнд Р.* // Ридберговские состояния атомов и молекул / Под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга. М.: Мир, 1985. С. 401-444.
- [12] *Kennedy K.W., Echt O.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 27. P. 7088-7091.
- [13] *Jones A.S., Dale M.J., Banks M.R. et al.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. N 3. P. 583-600.
- [14] *Макаров В.И., Полак Л.С.* // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 1. С. 3-23.

Институт теплофизики СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
13 июня 1995 г.