

Определение свойств фуллерита смеси C₆₀, C₇₀ масс-спектрометрическим методом

© М.М. Касумов, О.И. Вьюнов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
03680 Киев, Украина
e-mail: kasumova@meta.ua, vyunov@ionc.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 22 января 2014 г. В окончательной редакции 21 июля 2014 г.)

На основе экспериментальных результатов представлена картина преобразования кристаллических структур фуллерита смеси C₆₀, C₇₀ при нагреве под действием луча импульсного лазера, определена температура поверхности фуллерита при вторичном синтезе, и приведен расчет коэффициента поглощения лазерного излучения.

Введение

Открытие фуллеренов и их производных с уникальными свойствами и дугового метода их синтеза уже более двух десятилетий остаются мощным стимулом к поиску и совершенствованию методов синтеза, анализа и разработки методов использования. Очевидным достоинством материала являются доступность исходного сырья и простота метода синтеза.

Первые применения нового материала были основаны на свойствах фуллеренов как углеродных кластеров, которые в отличие от других имеют большую величину энергии сродства к электрону. Это свойство фуллеренов используется в солнечных батареях, и высокие параметры батарей получаются, если в качестве акцептора электронов, ввиду большего сечения и энергии сродства к электрону, используются тяжелые фуллерены C_i (где $i > 70$) [1]. Особенность определила зарождение новой ветви развития физики, химии и технологии производства и использования фуллеренов. Из ряда других применений отметим использование фуллеренов для „выращивания алмазных пленок“. Износостойкость движущихся частей машин и механизмов значительно повышается при использовании покрытия алмазными пленками из фуллеренов.

Более широкому использованию фуллереновых структур в различных отраслях науки, техники, производства и медицины способствует сравнительно недавно разработанный метод синтеза гидролизованной структуры фуллерена C₆₀ — фуллеренола-*d* [2]. Структуры с условной массой 1128 Da и условной формулой C₆₀(OH)₂₄ используются в водных и солевых растворах и в растворах, связанных с жизнедеятельностью человека. В связи с этим необходимо дополнить представление о структурах и особенностях их преобразования, что возможно при использовании новых методов анализа.

В настоящее время информация о свойствах фуллеренов становится доступной при использовании лазерной масс-спектрометрии с ионизацией поверхности (SALDI-TOF MS) и с ионизацией матрицы (MALDI-TOF MS). Методы используются для изучения состава многоатом-

ных компонент в комплексных структурах. В основе методов — времяпролетный анализ структур испаренных/ионизированных под действием луча импульсного лазера [3]. В настоящей работе метод SALDI-TOF MS был реализован на масс-спектрометре AutoFlex. В приборе для исследования объемных свойств фуллерита смеси была использована задержка формирования потока ионов относительно запускающего испарение луча импульсного лазера.

В настоящей работе на основе масс-спектров фуллерита с учетом теплофизических параметров представлена картина преобразования кристаллитов фуллерита при нагреве под действием луча импульсного лазера, получена оценка температуры фуллерита при вторичном синтезе, с учетом экспериментальных и литературных данных впервые получена оценка величины коэффициента поглощения излучения N₂-лазера.

1. Изучение структурных изменений фуллерита смеси методом лазерной масс-спектрометрии

В разд. 1 изучались превращения, протекающие на поверхности фуллерита в процессе регистрации масс-спектра фуллеренов с отрицательным зарядом под действием луча лазера с оптимальной плотностью мощности излучения. Исследовался масс-спектр образца фуллеренов, синтезированных при величине тока дуги 100 А, с расходом гелия $q = 2 \text{ cm}^3/\text{s}$ при давлении $p \approx 0.11 \text{ МПа}$. Фуллерены из сажи экстрагировались в бензоле, образцы фуллерита готовились на Al-подложке. Масс-спектры были получены на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex (Bruker, Germany) с N₂-лазером ($\lambda = 337 \text{ nm}$), с длительностью лазерного импульса $\tau_0 = 3 \text{ ns}$.

Оптимальный уровень мощности луча лазера для получения масс-спектра фуллеренов подбирался экспериментально, исходя из условия достаточно большой величины пика основных компонент спектра относительно фона. Пример такого масс-спектра приведен на рис. 1.

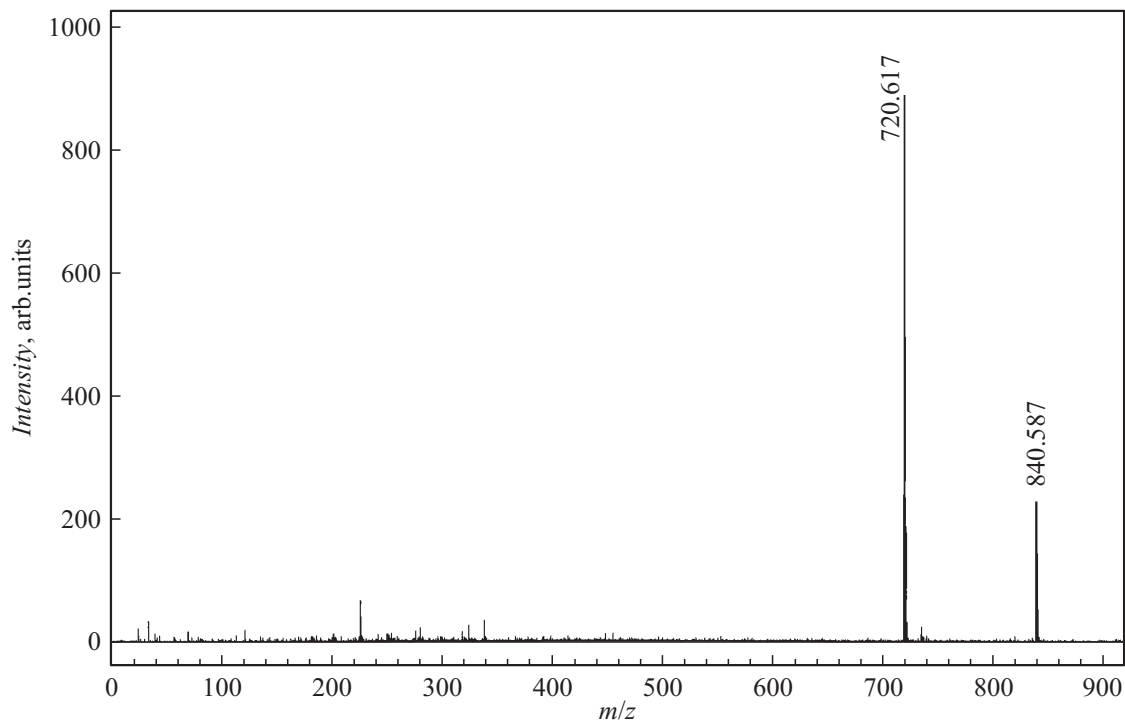


Рис. 1. Масс-спектр ионов с отрицательным зарядом при $W = 0.12 \text{ MW/cm}^2$.

Из рис. 1 видно, что при данных условиях фоновые структуры имеют уровень до 1–5% от величины пика C_{60} . Поэтому оптимальной величиной плотности мощности лазерного излучения для фуллерита смеси была принята величина $W_0 \approx 0.1 \text{ MW/cm}^2$. Для определения температуры поверхности фуллерита использовалась формула из работы [4], которая показывает, что при сублимации фуллерита смеси, включающей C_{60} и C_{70} , температура поверхности фуллерита имеет величину

$$T = 1032 / [0.35 + \lg(I_{60}/I_{70})], \quad (1)$$

где I_{60}/I_{70} — величина отношения пиков C_{60} и C_{70} масс-спектра.

Расчет масс-спектра (рис. 1) по формуле (1) показал, что температура поверхности образца имеет величину $T \approx 1045 \text{ K}$, что значительно выше температуры димеризации фуллеренов [5,6].

На рис. 2. представлены пики наноструктур C_{60} , C_{70} и $C_{60}O$ из 13 масс-спектров, которые были зарегистрированы с единой точки образца фуллерита при $W = 0.12 \text{ MW/cm}^2$.

Из рис. 2 видно, что кривые 1–3 сходны по форме: пики линий уменьшаются с увеличением числа импульсов лазера. Кривые 1 и 2 по крутизне спада разделяются на два участка. Начальный, наиболее крутой участок спада кривых 1 и 2 рис. 2 соответствует десорбции с наименьшим порогом по энергии. Процессом с наименьшей энергией является деградация кристаллитов фуллерита смеси. Для C_{60} и C_{70} энтальпия сублимации кристаллитов равна $q_1 = 1.88$

$(1 \pm 0.02) \text{ eV}$ и $q_2 = 2.0 (1 \pm 0.02) \text{ eV}$ [7–10] соответственно. Иначе, деградация кристаллических структур на начальном участке сопровождается интенсивной десорбцией фуллеренов, поскольку кристаллиты образца формировались на подложке при удалении растворителя под действием сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. По мере деградации кристаллитов интенсивность испарения уменьшается, происходит переход на

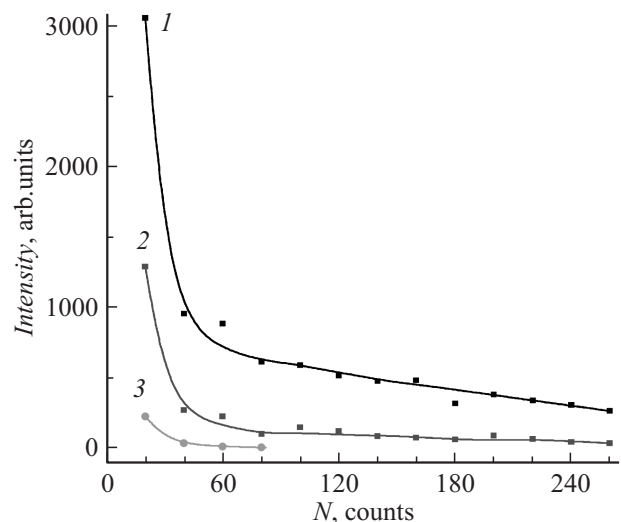


Рис. 2. Зависимости величины пиков фуллеренов C_{60}^- — кривая 1, C_{70}^- — кривая 2, $C_{60}O^-$ — кривая 3 от числа N импульсов лазера; энергия в импульсе $q = 3.5 \mu\text{J}$, $f = 5 \text{ s}^{-1}$, $\tau^* = 30 \text{ ns}$ — задержка извлекающего напряжения.

второй пологий участок спада кривых 1 и 2 рис. 2. На этом участке интенсивность испарения определяется процессом с наибольшим порогом, деградируют фуллерены. Энергия атомизации фуллеренов C₆₀ и C₇₀ соответственно $q_1^* = 7.4 \text{ eV}$ и $q_2^* = 8.1 \text{ eV}$ [7–10]. Характерно, что обработанный лучом лазера участок образца после проведения масс-спектрометрических измерений приобретает темно-коричневый оттенок, заметен тонкий слой налета сажи. Это показывает, что в процессе масс-спектрометрического анализа фуллерены под действием энергии луча лазера при $W \approx 0.1 \text{ MW/cm}^2$ испытывают фазовый переход в стабильную фазу — аморфную составляющую — графит [6,8–12], материал, имеющий высокую температуру испарения, который накапливается на поверхности фуллерита. Фрагменты фуллеренов экранируют, уменьшают эффективную поверхность образца. В итоге наступает отмеченный спад интенсивности пиков, образование пологого участка кривых 1 и 2 рис. 2.

Кривая 3 рис. 2 имеет ход, отличный от хода кривых 1, 2, и имеет значительный спад после первой серии импульсов лазера. Это показывает, что оксид C₆₀O образуется на поверхности кристаллита и при деградации кристаллитов не образуется на его фрагментах.

Для количественной оценки модели процесса рис. 2 по данным кривых 1 и 2 проводился расчет. Экспериментальную величину крутизны спада кривой для кластера C_n определяли из соотношения: $F_n = \Delta A_n / \Delta t_n$, где ΔA_n — изменение величины пика спектра данного кластера за интервал времени $\Delta t_n = \kappa \times \Delta N_n$, где κ — коэффициент, ΔN_n — число импульсов за данный интервал времени Δt_n . Отношение величин крутизны спада на первом и втором участках (M_n) получается из соотношения $M_n = F_{n1} / F_{n2}$, где F_{n1}, F_{n2} — величины крутизны спада на первом и втором участках соответственно. Экспериментальные величины относительного уменьшения крутизны спада на рис. 2 имеют величины

$$\text{кривая 1 фуллерена } C_{60} - M_{60} = F_{60.1} / F_{60.2} = 37, \quad (2)$$

$$\text{кривая 2 фуллерена } C_{70} - M_{70} = F_{70.1} / F_{70.2} = 51. \quad (3)$$

С другой стороны, эти параметры могут быть получены из отношения пороговых величин данных структур. Действительно, в этом случае имеем для фуллерита C₆₀

$$q_1^* / q_1 = 3.94, \quad (2^*)$$

и для фуллерита C₇₀

$$q_2^* / q_2 = 4.05. \quad (3^*)$$

Таким образом, рассчитанные по экспериментальным кривым (рис. 2) величины крутизны спада кривых 1 и 2 из равенств (2) и (3) находятся в соответствии с отношением пороговых величин деградации кристаллита/кластера структур из равенств (2*) и (3*).

2. Изучение оптических свойств фуллерита смеси. Определение коэффициента поглощения лазерного излучения

В разд. 2 настоящей работы измерения масс-спектра ионов фуллеренов с положительным и отрицательным зарядом проводились лучом лазера при плотности мощности излучения $W = 0.33 \text{ MW/cm}^2$, достаточной для вторичного синтеза и для исследования оптических свойств фуллерита, данные по которому отсутствуют [13].

Масс-спектры фуллеренов регистрировались в зависимости от длительности задержки извлекающего напряжения, величина которого определяется в виде $\tau = 10v \text{ ns}$, где $v = 1, 2, \dots, 5$ относительно окончания образующего спектр импульса лазера. Последний из них приведен на рис. 3.

На рис. 3 видно, что масс-спектр состоит из двух отличающихся по виду участков. В первый участок спектра рис. 3 включены пики исходных структур C₆₀⁻ ($m/z = 720.149$) и C₇₀⁻ (840.033) с линиями оксидов C₆₀O⁻ и C₇₀O⁻, величины пиков которых составляют до 15% от величин пиков исходных структур, и на уровне до 7% относительно линии C₆₀ заметна линия фуллерена C₈₄ (1008.242). Второй участок масс-спектра (рис. 3) образуют плотно расположенные пики частиц вторичного синтеза. Как видно, величины ряда пиков вторичного синтеза соизмеримы с величинами пиков исходных структур, и линии структур находятся на расстоянии $\Delta(m/z) = 12 \text{ u}$. Между главными линиями спектра располагаются линии гидрированных изотопов углерода [13]. Особенностью спектра рис. 3 является чередование пиков с четным и нечетным числом атомов углерода, и величины пиков с четным числом атомов углерода меньше в 1.5–3 раза пиков с нечетным числом атомов углерода. Например, на рис. 3 имеются линии: C₁₉⁻ (227.624), C₂₀⁻ (240.618), C₂₁⁻ (251.625). Из них структура C₂₁ наибольшая и структура C₂₀ — наименьшая. Четное число атомов углерода по определению является признаком замкнутой структуры — фуллерена, для фуллерена число связей $N = 3n/2$ — целое число, если n — четное число.

На рис. 4 из пяти масс-спектров фуллеренов с отрицательным зарядом приведены величины интенсивностей пиков C₆₀ — кривая 1 и пиков C₇₀ — кривая 2 в зависимости от длительности τ задержки относительно импульса лазера.

Кривые 1 и 2 подобны и имеют форму в виде купола. По данным рис. 4 с использованием формулы (1) были проведены расчеты температуры поверхности фуллерита. Результаты расчетов представлены кривой 3. Из рисунка видно, что начальной точкой для кривых 1–3 является момент $t_1 = 20 \text{ ns}$, после которого на кривых следует переход на „полочку“ длительностью 10–20 ns. Ход кривых рис. 4 объясняется модельным представлением

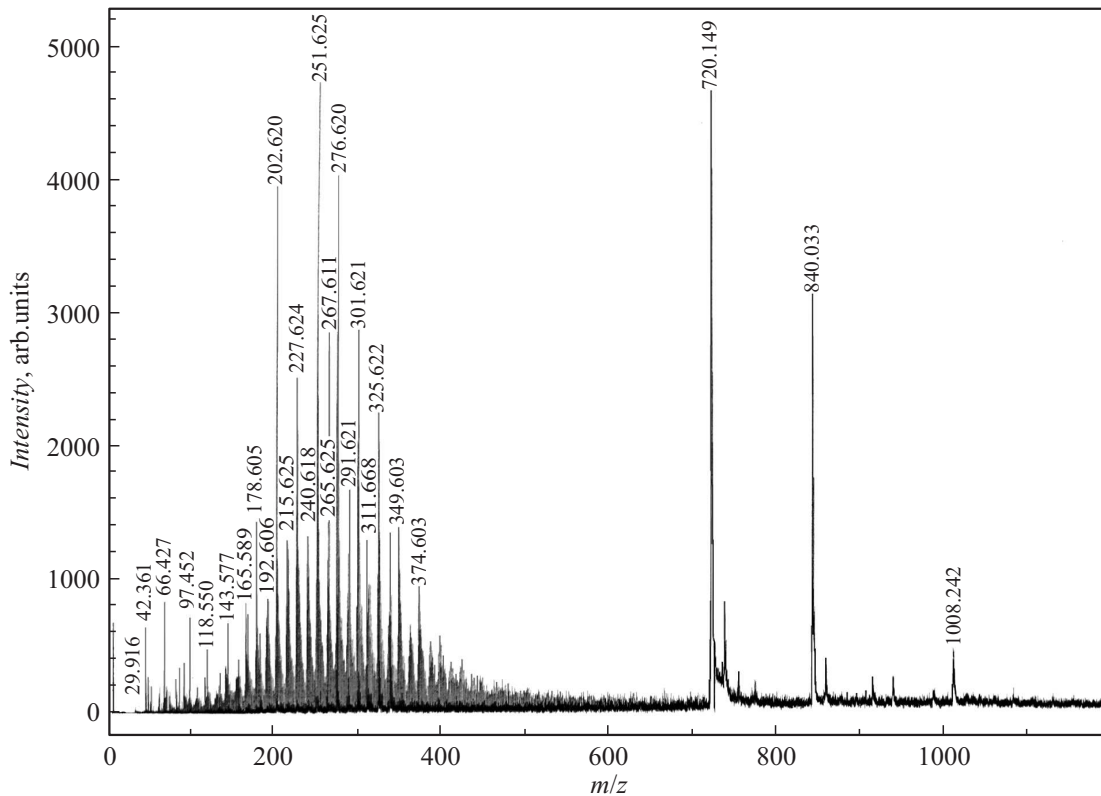


Рис. 3. Масс-спектр ионов фуллерита с отрицательным зарядом, который был получен с задержкой на $\tau = 50$ ns относительно лазерного импульса.

поверхностного испарения [14]: поток сублимации исходит из поверхностного, порядка нескольких межатомных расстояний, конденсированного слоя фуллерита. Тепловая энергия к слою испарения от слоя поглощения L (далее величина определена) передается за счет теплопроводности фуллерита. Температура поверхности фуллерита увеличивается от $T_1 = 1950$ К (рис. 4, кривая 3) и наибольшая температура на поверхности фуллерита $T_{\max} = 2950$ К устанавливается через интервал времени $20 \leq \tau_1 < 30$ ns. Общая длительность существования потока испарения $\tau_2 \approx 60-70$ ns. Между длительностями процессов выполняется последовательное неравенство $\tau_2 > \tau_1 \gg \tau_0$, и температура фуллерита, определяемая по уравнению (1), является условно квазиравновесной.

Кривая 4 на рис. 4 показывает температурные условия формирования фуллеренов с положительным зарядом. При этом рабочий диапазон находится в интервале температур 1600–1750 К, что на 500–700 К выше, чем при оптимальных условиях рис. 1 и 2. На рис. 4 видно, что отличие температуры поверхности фуллерита в зависимости от знака заряда формируемых фуллеренов и длительности задержки имеет величину в пределах 100–1300 К. Природа отмеченного отличия температуры фуллерита состоит в том, что при формировании потока положительных ионов энергия луча лазера расходуется на испарение и ионизацию (ЭИ_i) фуллеренов. Но при формировании потока фуллеренов под

действием положительного извлекающего напряжения испаренный фуллерен захватывает π -электрон с энергией сродства (СЭ_i). Таким образом, в результате процесса ионизации и сродства пара фуллеренов имеет отличие по энергии образования

$$\Delta E = \text{СЭ}_i + \text{ЭИ}_i \leq 2\varphi_\infty, \quad (4)$$

где величина $\varphi_\infty = 5.37$ eV — работа выхода листа графита [7]. Расчеты для фуллеренов $\text{C}_{20}-\text{C}_{150}$ показали,

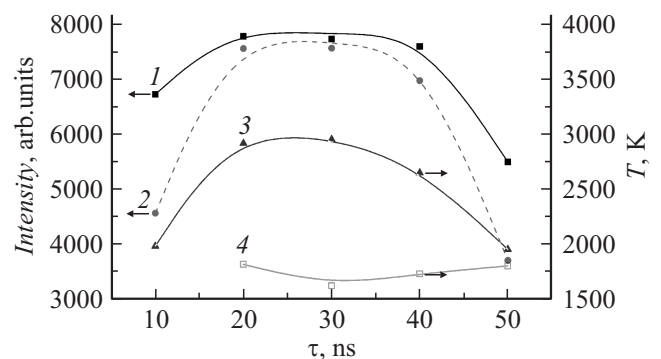


Рис. 4. Зависимости величины пика фуллеренов C_{60}^- — кривая 1, C_{70}^- — кривая 2, температура фуллерита при формировании ионов фуллеренов с отрицательным зарядом — кривая 3 и ионов фуллеренов с положительным зарядом — кривая 4 от длительности задержки τ извлекающего напряжения.

что величина $\Delta E = C\mathcal{E}_i + \mathcal{E}i_i = 10.6 \pm 0.2 \text{ eV}$. Из соотношения (4) видно, что масс-спектры положительно и отрицательно заряженных фуллеренов существенно отличаются. При формировании потока ионов с отрицательным зарядом вся энергия луча лазера расходуется на нагрев фуллерита. Поэтому существует значительное отличие температуры на поверхности от знака заряда и при формировании потока фуллеренов с отрицательным зарядом достигается температура $T_{\max} = 2950 \text{ K}$.

3. Определение оптических свойств фуллерита

По принятой модели процесса сублимации [15] для фуллерита смеси величина слоя поглощения L лазерного излучения определяется по формуле, подобной уравнению Эйнштейна для диффузии:

$$L = (2\kappa\tau_1)^{0.5}, \quad (5)$$

где $\kappa = \kappa/C_p\rho$ — коэффициент температуропроводности, κ — коэффициент теплопроводности, C_p — удельная теплоемкость фуллерита, ρ — удельная плотность материала, τ_1 — экспериментально определяемая длительность процесса. Расчет величины слоя поглощения L проводится по данным преобладающей составляющей материала образца — фуллерита C₆₀: величина коэффициента $\kappa = 0.4$ [7], величина теплоемкости материала в зависимости от температуры имеет величину $C_p = 0.2 + 0.002T$, которая была получена экстраполяцией данных для фуллерита C₆₀ [15], $\rho = 1.7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [7,15].

Подстановка численных значений величин в уравнение (5) показывает, что слой поглощения излучения имеет величину $L \approx 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, и величина коэффициента поглощения излучения фуллерита смеси:

$$k^* = 0.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}. \quad (6)$$

Расчет был проведен по данным AutoFlex (Bruker, Germany) N₂-лазера при плотности мощности излучения $W = 0.33 \text{ MW/cm}^2$.

Заключение

1. Под воздействием луча лазера с плотностью мощности излучения $W \leq 0.1 \text{ MW/cm}^2$ на поверхности фуллерита смеси достигается температура $T \leq 1000 \text{ K}$, на поверхности преимущественно происходит сублимация. При плотности мощности излучения импульсного лазера $W > 0.1 \text{ MW/cm}^2$ температура поверхности $T > 1000 \text{ K}$, на поверхности интенсивней происходит деструкция материала, и образуются вторичные наноструктуры, изначально отсутствующие в исходном материале.

2. Масс-спектры фуллеренов с положительным и отрицательным зарядами отличаются по природе образования знака заряда кластера, и по энергии образования на величину $\Delta E = (10.6 \pm 0.2) \text{ eV}$.

3. Коэффициент поглощения фуллерита для излучения с длиной волны $\lambda = 337 \text{ nm}$ при плотности мощности излучения $W = 0.33 \text{ MW/cm}^2$ имеет величину $k^* = 0.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$.

Авторы признательны Л.Л. Федоренко за конструктивные замечания.

Список литературы

- [1] Разумов В.Ф. // Нанотехнологии. Наука и производство. 2010. Вып. 1. № 6. С. 5–9.
- [2] Летенко Д. Г., Никитин В.А., Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Иванов А.С. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 12. С. 1944–1952.
- [3] Hillenkamp F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. N 24. P. 193A–203A.
- [4] Касумов М.М., Вьюнов О.И. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 00.
- [5] Rao A.M., Ping Zhou, Kai-An Wang, Hager G.T., Holder J.M., Ying Wang, Lee W.-T., Xiang-Xin Bi, Eklund P.C., Cornett D.S., Duncan M.A., Amster I.J. // Science. 1993. Vol. 259. P. 955–957.
- [6] Шестаков А.Ф. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI. № 5. С. 121–129.
- [7] Сидоров Л.Н., Юровская М.Л., Борщевский Л.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
- [8] Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 2. С. 107–117.
- [9] Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Ferro D. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. N 38. P. 14 052–14 057.
- [10] Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Bardi G. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 23. P. 9815–9819.
- [11] Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J.-L., Bethoux O., Perroux M. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 278–281.
- [12] Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН 1996. Т. 166. № 8. С. 893–897.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1233.
- [14] Касумов М.М., Осауленко Л.В., Покропивный В.В. // Укр. хим. журн. 2007. Т. 63. Вып. 12. С. 77–82.
- [15] Бланк В.Д., Нурждин А.А., Прохоров В.М., Баграмов Р.Х. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1387–1389.