

10;12  
©1993

## АНАЛИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ МАСС-РЕФЛЕКТРОНА С ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

*В.И.Каратаев*

Получены подробные масс-спектры при ионизации электронным ударом фуллеренов, извлеченных из сажи после распыления графита в электрической дуге в атмосфере гелия. Кроме кластеров  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , наблюдались тяжелые кластеры вплоть до  $C_{130}$ .

Масс-спектры содержат одно-, двух- и трехзарядные ионы для ряда кластеров с четным числом атомов углерода. Разрешающая способность масс-рефлектрона позволяет устанавливать число атомов  $^{12}C$  и  $^{13}C$ , входящих в кластер.

### Введение

Создание методов получения больших количеств молекулярного углерода в виде различных кластеров вызвало потребность в развитии методов их анализа, в том числе масс-спектрометрического. Большинство работ по анализу углеродных кластеров с помощью масс-спектрометрии выполнено с использованием метода лазерного испарения [1]. В ряде работ получены масс-спектры отрицательных ионов [2]. В настоящей работе использован масс-анализ с применением традиционного источника положительных ионов при ионизации нейтральных частиц электронами. Ниже приводятся результаты анализа фуллеренов, полученных известным способом распыления графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия [3], с помощью масс-рефлектрона. Изучались образцы как в виде сажи, так и в виде раствора смеси фуллеренов в толуоле, выделенных после отделения нерастворимой части сажи [4].

### Экспериментальные результаты

Использовался масс-рефлектрон с высокой разрешающей способностью, подробно описанный в [5]. Примеры конкретного применения прибора даны в работах [6,7]. Разрешающая способность прибора достигает 5000 на половине

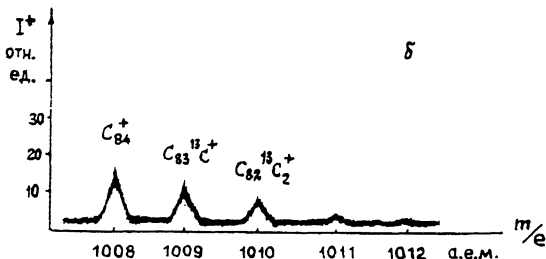
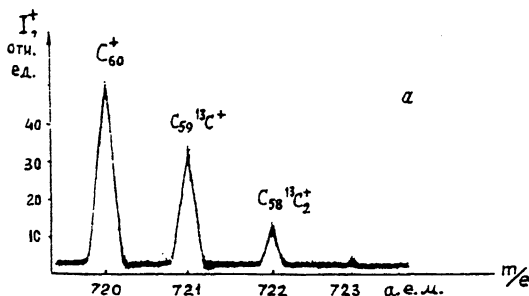


Рис. 1. а — осциллограмма участка масс-спектра кластера  $C_{60}$ ; б — осциллограмма участка масс-спектра кластера  $C_{84}$ .

высоты пика в области массового числа 500 а.е.м. Диапазон исследуемых масс практически неограничен. Энергия ионизирующих электронов изменяется в пределах  $7 \div 100$  эВ.

Образец в виде частиц или раствора фуллеренов в толуоле весом  $\sim 0.1$  мг помещали в кварцевый тигель объемом  $\sim 5$  мм<sup>3</sup>, который вставляли в танталовую печь с нагревателем из вольфрамовой проволоки. Печь допускает нагрев образца до температуры  $900^\circ\text{C}$ , которая измерялась с помощью термопары. Минимальная температура испарения, при которой появлялся пик  $C_{60}^+$ , составляла  $180 \div 190^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры наблюдалось слабое возрастание ионного тока. Оптимальный выход фуллеренов происходил при температуре испарения в диапазоне  $300 \div 400^\circ\text{C}$ , при этом получались стабильные и интенсивные ионные токи. Состав кластеров в масс-спектре фуллеренов зависит от температуры испарения; при увеличении температуры наблюдается последовательный выход более тяжелых кластеров. Максимальная температура испарения, при которой наряду с легкими кластерами наблюдался выход более тяжелых, достигала  $700^\circ\text{C}$ . Оценка минимального количества фуллеренов, необходимого для регистрации пика  $C_{60}^+$ , составила  $\sim 10^{-9}$  г.

На рис. 1 показаны участки масс-спектра, соответствующие кластеру  $C_{60}$  (рис. 1, а) и кластеру  $C_{84}$  (рис. 1, б), так, как они видны на экране высокочастотного осцилло-

графа (без искажений, вносимых системой регистрации, состоящей из стробоскопического осциллографа и самописца). Для кластера  $C_{60}$  с естественной распространенностью изотопа  $^{13}C \approx 1.1\%$  пики с массой 720, 721, 722 и 723 а.е.м. должны составлять, по интенсивности, соответственно, 100, 67.2, 22.2 и 2.4%, если за 100% принять интенсивность пика 720 а.е.м.

Расчет интенсивностей может быть проведен для кластера, состоящего из любого числа атомов углерода в соответствии с [8]. В эксперименте для кластеров  $C_{60}$  и  $C_{70}$  эти соотношения выдерживались с точностью  $\pm 1 - 2\%$ . Это открывает широкие возможности по идентификации любого кластера, состоящего как из атомов с естественным соотношением  $^{12}C/^{13}C$ , так и для кластеров, в которых это соотношение нарушено. Причиной нарушения изотопного отношения может быть как способ получения фуллеренов, так и способ генерации ионов. Например, испарение лазером или десорбция с помощью быстрых атомов и ионов может привести к эффекту смещения изотопного отношения. Другой причиной может быть изотопическое смещение в процессе геологического образования породы [9]. На рис. 2 даны участки масс-спектра смеси фуллеренов, представляющие качественную картину их распространенности в смеси; основные пики ионов  $C_{60}^+$ ,  $C_{70}^+$ ,  $C_{76}^+$ ,  $C_{78}^+$ ,  $C_{84}^+$ , а также двухзарядные ионы  $C_{60}^{2+}$  и  $C_{60}^{2+}$  и  $C_{70}^{2+}$ . Температура испарения  $380^\circ C$ , энергия электронов 60 эВ. Здесь же показана часть малоинтенсивных пиков, соответствующих кластерам  $C_{54}$ ,  $C_{56}$ ,  $C_{58}$ .

На рис. 3, а приведена диаграмма масс-спектра однозарядных ионов, в которой прослеживаются все четные кластеры, начиная от 32 до 130 атомов углерода. Следует обратить внимание на отсутствие кластеров с массой менее  $C_{30}$ , причем регистрация кластеров, более тяжелых, чем  $C_{130}$ , по-видимому, ограничена чувствительность прибора.

Как известно, способность вещества к образованию многозарядных ионов является признаком его стабильности. В случае фуллеренов разнообразие и интенсивность многозарядных ионов указывает на их аномально высокую стабильность и, возможно, на особенности процесса ионизации электронами кластеров подобной структуры. На рис. 3, б показаны все зарегистрированные 2х-зарядные, а на рис. 3, в — 3-х зарядные ионы, полученные при испарении образца в диапазоне температур от  $300$  до  $600^\circ C$ . Интенсивность всех многозарядных ионов соответствует энергии электронов 60 эВ. Проведена оценка потенциалов появления ионов кластера  $C_{60}$ , которая составила для  $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$  и  $C_{60}^{3+}$  соответственно  $\sim 9$ ,  $\sim 24$  и  $\sim 40$  эВ.

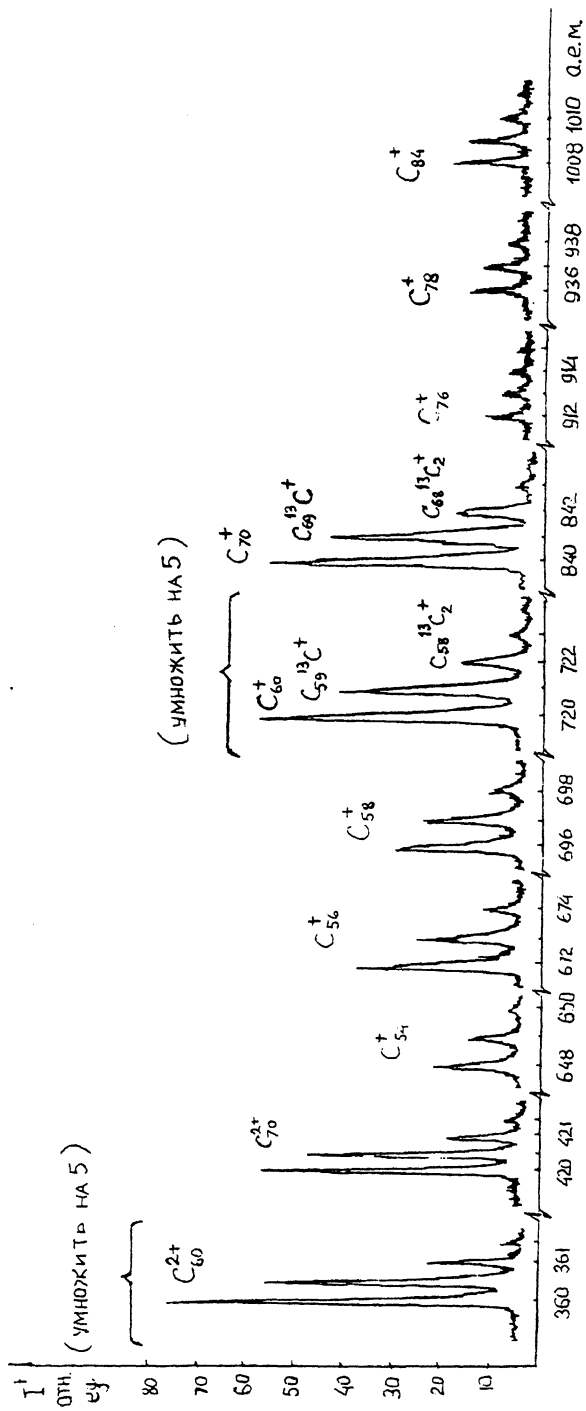


Рис. 2. Масс-спектр смеси фуллеренов (основные пики ионов).  $T_{исп} = 380^\circ C$ ,  $U_{эл} = 60$  эВ.

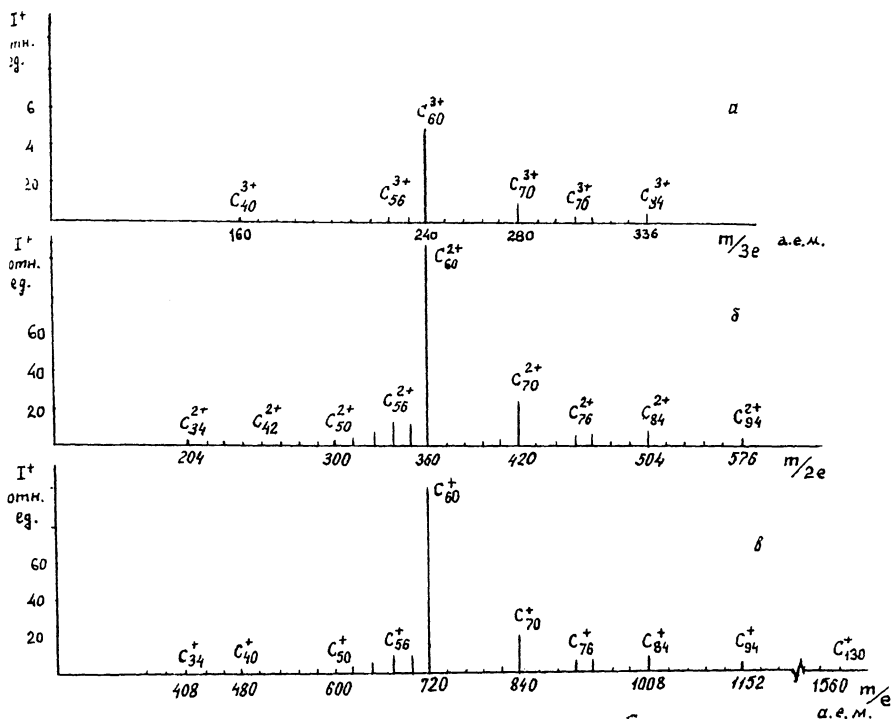


Рис. 3. Диаграмма масс-спектра фуллеренов. а — однозарядные ионы, б — 2-х зарядные ионы, в — 3-х зарядные ионы.

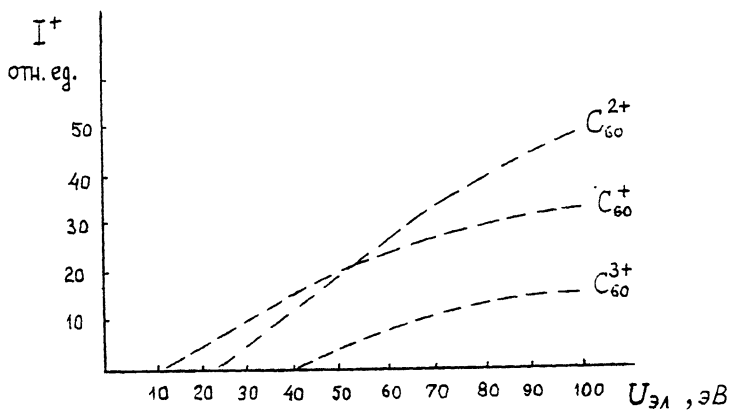


Рис. 4. Зависимость ионного тока  $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$ , и  $C_{60}^{3+}$ , как функции энергии ионизирующих электронов.

На рис. 4 дана зависимость ионного тока  $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$  и  $C_{60}^{3+}$  как функции энергии ионизирующих электронов. Как видно из рис. 4, интенсивность 2-х зарядных ионов превышает ток однозарядных при энергиях электронов выше  $\sim 50$  эВ. Это обстоятельство позволяет использовать более интенсивную линию  $C_{60}^{2+}$  в качестве индикаторной при анализе малых количеств фуллерена в пробе, или как рабочую при различных экспериментах [10]. Так как смесь фуллеренов в наших опытах не подвергалась сепарации и обогащению на предмет выделения одной из фракций, то следует упомянуть об отношении двух основных видов кластеров  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных образцах, которое менялось в значительных пределах и составило от 10:2 до 10:4. Величина отношения  $C_{60}/C_{70}$  практически стабильна при температуре испарения образца выше  $350 \div 400^\circ \text{C}$ .

### Заключение

Масс-рефлектор с разрешающей способностью  $\sim 5000$ , при использовании источника с электронным ударом обеспечивает анализ смесей фуллеренов всех известных масс. Прибор позволяет идентифицировать ионы углеродных кластеров различных масс и их зарядности, а также следить за отклонением естественного соотношения изотопов в кластере. Прибор удобен для контроля степени чистоты определенных кластеров углерода, выделенных из смесей фуллеренов после разделения хроматографическим [11] или иными способами, а также для контроля технологических процессов получения фуллеренов.

Автор выражает благодарность проф. Б.А.Мамырину за обсуждение результатов работы.

### Список литературы

- [1] Whetten R.L., Alvarez M.M., Anz S.J. et al. // Mater. res. Soc. Proc. 1991. V. 206. P. 639-642.
- [2] Ben-Amotz D., Cooks R.G., Dejarne L. et al. // J. Chem. Phys. Lett. 1991. V. 183. P.149-152.
- [3] Hauffer R.E., Conceicao J., Chibante L.P.F. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8634-8636.
- [4] Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 94. P. 8630-8633.
- [5] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмигк Д.В. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. N 1. С. 82-89.
- [6] Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Газиев Я.И. // ЖАХ. 1987. Т. XLII. N 2. С. 267-271.
- [7] Каратаев В.И., Любин В.М., Мамырин Б.А. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. N 9. С. 60-64.
- [8] Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964.

- [9] *Buseck P., Tsipursky S., Hettich R.* // Science. 1992. V. 257. N 7. P. 215-217.
- [10] *Mc Elany S.W., Ross M.M., Callahan J.H.* // Mater. Res. Soc. Proc. 1991. V. 206. P. 697-699.
- [11] *Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R.L.* // Science. 1991. V. 252. N 7. P. 548-551.

Физико-технический  
институт им. А.Ф.Иоффе  
РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
7 июля 1993 г.

---