

02

О возможности разделения поляризуемых молекул в электрических полях

© 3.3. Латыпов

Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: zeidel@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2013 г. В окончательной редакции 1 ноября 2013 г.)

Рассмотрено движение поляризуемых молекул в неоднородных электрических полях. Теоретически показана возможность разделения потоков молекул в таких полях. На примере поля, создаваемого системой параллельных заряженных нитей, оценены угловые дисперсии для молекул эндофуллеренов $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Gd@C_{82}$ и молекул фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{82} , C_{84} по известным величинам их дипольных моментов и коэффициентов поляризуемостей. Результаты численного моделирования показали возможность использования рассмотренных полей как основы для создания сепаратора поляризуемых молекул.

Введение

В настоящей работе рассмотрена возможность разделения потока молекул в неоднородных электрических полях в зависимости от их поляризуемости и дипольных моментов. Разделение молекул фуллеренов и их производных приводится как пример. В настоящее время стандартными методами разделения фуллеренов и их соединений являются химические методы селективной экстракции этих веществ из фуллеренсодержащей сажи [1], методы многоступенчатой сепарации в жидкостной фроматографической колонке [2], сепарация и идентификация высших фуллеренов в жидкостной хроматографической колонке, соединенной с масс-спектрометром, использующим ионизацию при электро-распылении [3]. Недостатками этих методов являются низкое разрешение и длительность процесса разделения. Поэтому актуальными являются развитие исследований и разработка альтернативных методов разделения таких веществ, как фуллерены и их соединения.

В работе [4] была коротко представлена идея разделения молекулярного пучка фуллеренов и эндофуллеренов в неоднородных электрических полях. В настоящей работе приводится математическая модель движения фуллеренов и эндометаллофуллеренов в таких полях. И в качестве примера автором была проведена численная оценка одной версии сепаратора потока фуллеренов, состоящего из системы заряженных параллельных металлических нитей. Полученные результаты показали достаточно высокую разрешающую способность рассмотренного метода. При этом предполагается, что ориентация поляризуемых молекул в поле, а также использование метода термализации поступательной и вращательной энергий методом охлаждения в буферном газе позволяет пренебречь вращательной энергией исследуемых молекул при рассмотрении их движения.

1. Математическая модель движения

В вакууме молекулы фуллеренов представляют собой стабильные соединения, ионизация их с целью масс-спектрометрических исследований приводит к распаду этих молекул, что затрудняет задачу исследования из-за сложности получаемых при этом спектров. В работе [1] показано, что молекулы фуллеренов имеют значительные коэффициенты поляризации α , молекулы эндометаллофуллеренов редкоземельных элементов имеют постоянные электрические дипольные моменты p_0 . Следовательно, эти молекулы отличаются как по массам, так и по наведенным и постоянным дипольным моментам. При исследовании движения этих молекул в сильных электромагнитных полях они могут рассматриваться в первом приближении как точечные объекты. Здесь мы ограничимся предположением, что доминирующая часть дипольного взаимодействия молекул с внешним квазистатическим электрическим полем описывается потенциальной энергией

$$\Pi = -p_0|E| - \alpha|E|^2. \quad (1)$$

Здесь $|E|$ — модуль вектора электрического поля $E = -\text{grad } \Phi$, $\Phi(X, Y, Z, t)$ — потенциал поля, $p_0 > 0$, $\alpha > 0$. Как видно из формулы (1), чем больше неоднородность поля, тем больше воздействие поля на частицы. Уравнение (1) позволяет сделать следующие физические выводы: а) одну и ту же дипольную потенциальную энергию взаимодействия можно реализовать в электрическом поле электронов различных конфигураций. Это свойство открывает большие возможности при выборе формы электродов; б) если область электрического поля отделена от внешнего пространства так, что вне электродной системы электрического поля нет, начальная энергия молекул сохраняется при статическом электрическом потенциале $\Phi(X, Y, Z)$. Пусть квазистатический

потенциал поля имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 f(\tau) \varphi(x, y, z), \quad (2)$$

где x, y, z — безразмерные координаты, φ и f — безразмерные структурные функции, выражающие геометрию поля и степень ее изменения во времени, Φ_0 — характерное значение величины потенциала, выбираемое в реальной ситуации. Реальное время t и координаты X, Y, Z связаны с безразмерными временными и линейными параметрами с помощью соотношений $t = T\tau$, $X = lx$, $Y = ly$, $Z = lz$. Нерелятивистская функция Лагранжа молекул эндофуллеренов описывается выражением

$$L = \frac{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}{2} - \frac{p_0 \Phi_0 T^2}{ml^3} f(\tau) \sqrt{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} - \frac{\alpha \Phi_0^2 T^2}{ml^4} f^2(\tau) (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2), \quad (3)$$

где m — масса молекулы.

2. Резделение молекул в стационарных полях

Если выбрать в потенциале множитель $f(\tau) = 1$, геометрический фактор, т.е. форма траектории, будет доминирующим фактором в динамике молекулы. В этом случае удобно выбрать единицу времени T такой, чтобы выполнялось условие

$$T = \frac{l^2}{\Phi_0} \sqrt{\frac{m}{\epsilon_0 \alpha}},$$

тогда

$$\frac{\alpha \Phi_0^2 T^2}{ml^4} = 1,$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

Молекулы фуллеренов не имеют постоянных дипольных моментов ($p_0 = 0$), следовательно, второе слагаемое в (3) равно нулю, и траектории частиц будут зависеть от значения величины α . Если частицы имеют дипольные моменты, как это имеет место с молекулами эндометаллофуллеренов, динамика частиц будет определяться вторым членом в (3). При условии, что начальные кинетические энергии E_0 всех молекул равны, их траектории будут существенно разными, что открывает физическую возможность пространственного разделения молекул, отличающихся величинами отношения p_0/α . Коэффициент поляризации α коррелирует с числом атомов в оболочке молекул фуллеренов [2] и зависит от массы. Это открывает возможность масс-спектрометрии эндофуллеренов в неоднородных электрических полях. Некоторые свойства движения дипольных частиц в электростатических полях исследованы в работе [5].

3. Динамика молекул фуллеренов и эндофуллеренов в поле тонкой заряженной нити

Простейшей конфигурацией электрического поля является поле системы заряженных параллельных нитей. Такая система может быть использована для увеличения интенсивности конвертируемых молекулярных ленточных пучков. Исследование движения частиц в статических полях одиночной нити и системы параллельных нитей открывает возможности создания некоторых вариантов сепараторов пучков.

Пусть потенциал заряженной нити диаметром R_w в цилиндрических координатах R, Z, θ имеет вид

$$\Phi = -\Phi_0 \left(\ln \frac{R}{R_w} - 1 \right), \quad (4)$$

где $l = R_w$. Введем безразмерный радиус, согласно формуле $R = R_w r$, с напряженностью электрического поля $E = \Phi/R_w r$. Использование потенциала (4) в (3) позволяет получить безразмерную функцию Лагранжа для частиц с коэффициентом поляризации α и постоянным дипольным моментом p_0 . В дальнейшем будем использовать выбранную единицу времени $T = \frac{l^2}{\Phi_0} \sqrt{\frac{m}{\epsilon_0 \alpha}}$. Функция Лагранжа молекул в этом случае будем иметь вид

$$L = \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2}{2} - \frac{p_0 l}{\epsilon_0 \alpha \Phi_0 r} - \frac{1}{r^2}. \quad (5)$$

Начальными условиями здесь являются $x_0, y_0, \dot{x}_0, \dot{y}_0$ — безразмерные координаты и скорости. Соответствующим интегралом энергии будет

$$K = \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2}{2} + \frac{p_0 l}{\epsilon_0 \alpha \Phi_0 r} + \frac{1}{r^2}, \quad (6)$$

где

$$K = \frac{\dot{r}_0^2 + r_0^2 \dot{\theta}_0^2}{2} + \frac{p_0 l}{\epsilon_0 \alpha \Phi_0 r_0} + \frac{1}{r_0^2}.$$

В силу цикличности азимутального угла θ вращательный импульс сохраняется и, следовательно,

$$r^2 \dot{\theta} = r_0^2 \dot{\theta}_0 = M. \quad (7)$$

Исключая $\dot{\theta}$ из (6), с помощью (7) найдем уравнение

$$\frac{\dot{r}^2}{2} = K - \frac{p_0 \Phi_0 T^2}{ml^3 r} - \frac{\alpha \Phi_0^2 T^2}{ml^4 r^2} - \frac{M}{2r^2}. \quad (8)$$

С помощью (7) и (8) образуем уравнение, которое непосредственно интегрируется

$$\frac{d\theta}{dr} = \pm \frac{M}{\sqrt{2}} \sqrt{K - \frac{p_0 \Phi_0 T^2}{rml^3} - \frac{\alpha \Phi_0^2 T^2}{r^2 ml^4} - \frac{M}{2r^2}}, \quad (9)$$

$$\theta = \pm \frac{m}{\sqrt{2}} \int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2 \sqrt{K - \frac{p_0 \Phi_0 T^2}{rml^3} - \frac{\alpha \Phi_0^2 T^2}{r^2 ml^4} - \frac{M}{2r^2}}}. \quad (10)$$

Игнорированием и обращением полученного равенства автор получил явную форму траектории частицы, зависящей от значений коэффициентов поляризации и постоянных дипольных моментов, в следующей форме:

$$r(\theta) = \frac{2c}{-\sqrt{b^2 - 4ac} \sin\left(\frac{\sqrt{-2c}}{M} \theta + \arcsin \frac{2c+br_0}{-r_0\sqrt{b^2-4ac}}\right) - b}. \quad (11)$$

Данные о величинах α и p_0 имеются в работе [2]. Здесь для краткости написания выражения (11) использованы следующие обозначения:

$$\dot{r}_0 = \frac{l}{\Phi_0} \sqrt{\frac{3kT^0}{\epsilon_0\alpha}}, \quad c = -\frac{2 - (r_0\dot{r}_0)^2}{2}, \quad (12a)$$

$$\alpha = \dot{r}_0^2 + \frac{p_0l}{\epsilon_0\alpha\Phi_0 r_0} + \frac{1}{r_0^2}, \quad b = -\frac{p_0l}{\epsilon_0\alpha\Phi_0}. \quad (12b)$$

На рис. 1 представлены система координат, траектория молекулы с дипольным моментом и угол отклонения молекулы от направления начального движения. Как видно из уравнений (11), (12a) и (12b), параметры траектории зависят от коэффициентов поляризации и значений постоянных дипольных моментов, что позволяет получать пространственное разделение фуллеренов и эндофуллеренов в поле заряженной нити. Как показали оценки автора, эффект разделения может быть интенсифицирован с использованием системы параллельных нитей, расположенных друг от друга на расстояниях около $20R_w$, чтобы избежать взаимного ослабления полей отдельных нитей.

Величина напряжения поля нити зависит от расстояния точки поля от нити. Для пространственного разделения молекул в рассматриваемом случае потребуются достаточно сильные поля. Это означает, что для сепарации молекул должна быть выбрана ограниченная область

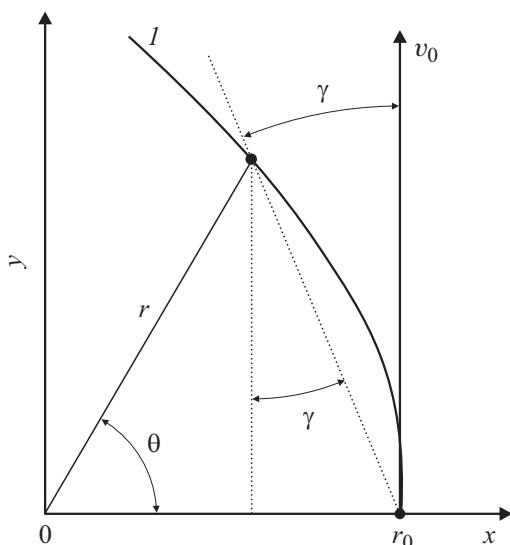


Рис. 1. Схема системы координат и траектории *I* молекулы эндофуллерена.

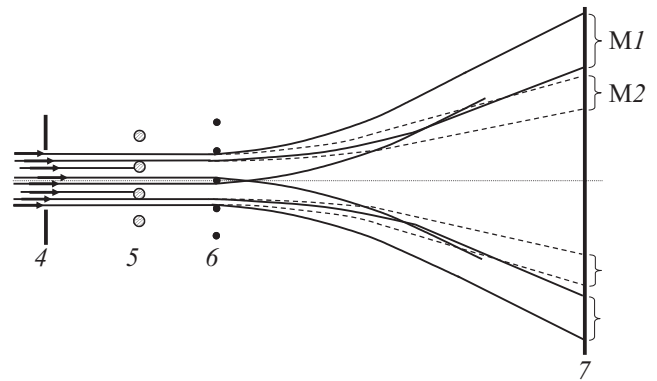


Рис. 2. Схемы системы электродов и двух типов молекул, 4 — цель, 5 — сетка-экран, 6 — сетка-анализатор, 7 — коллектор молекул. Траектория M1 соответствует молекуле с большим дипольным моментом.

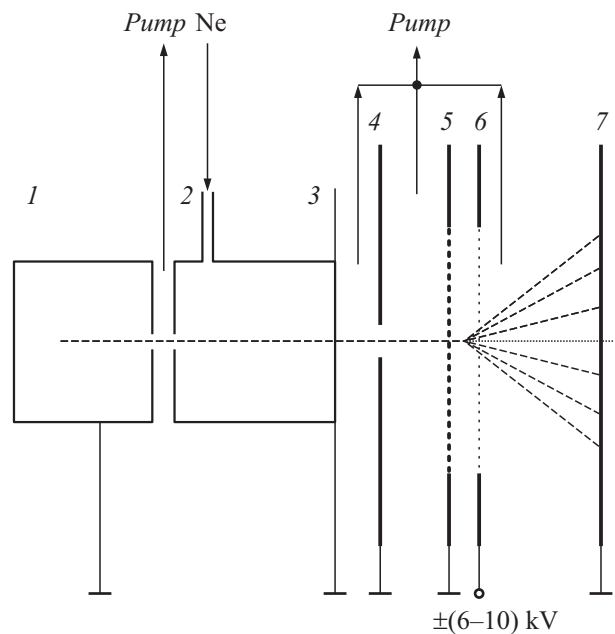


Рис. 3. Схема электродов сепаратора молекул. 1 — термическая эфузионная ячейка Кнудсена, 2 — капилляр для подачи буферного газа, 3 — ячейка для охлаждения буферного газа, 4 — цель, 5 — сетка-экран, 6 — сетка-анализатор, 7 — коллектор молекул.

поля. На рис. 2 показана схема электродов и траектории пучков двух типов молекул, ограниченных внешними границами пространства электрического поля. Пучок частиц проходит через цель 4, сеточный экран 5, сетку-анализатор 6 и падает на коллектор молекул 7. Нити сеток 5 и 6 — параллельны щели 4. Нити сетки 5 расположены на середине между нитями сетки 6. Таким образом, возможность прохождения молекул через слабое электрическое поле исключена.

На рис. 3 представлена возможная электродная система сепаратора для реализации предложенного метода разделения фуллеренов с дифференциальной системой

откачки. Источник потока нейтральных фуллеренов или их соединений состоит из термической эффузионной ячейки Кнудсена [6], стыкованной с охлаждающей ячейкой с буферным газом [7], работающей при комнатной температуре. Ячейка Кнудсена диаметром 15 mm и длиной 15 mm содержит твердый исследуемый образец и ленточку-нагреватель для испарения образца при температурах около 400°–600°С. Пучок паров образца направляется через отверстие диаметром 1 mm в охлаждающую ячейку через ее щель шириной 1 mm и длиной 2.5 mm. Охлаждающая ячейка имеет размеры: диаметр 15 mm и длина 25 mm. В качестве буферного газа используются химически инертные Ne или Ar, при этом верхний предел давления газа поддерживается около 10^{-1} Torr [8]. Типичная плотность атомов при этом составляет 10^{14} – 10^{17} cm⁻³. Использование охлаждающего буферного газа является эффективным методом для диссипации поступательной и вращательной энергий исследуемых молекул [9]. Пучок этих молекул формируется при истечении буферного газа и исследуемых молекул в высоковакуумную область устройства, поддерживаемую при давлении $1 \cdot 10^{-7}$ Torr двуступенчатой системой дифференциальной откачки. „Охлажденный“ молекулярный пучок через выходную щель (1 × 4 mm) ячейки и щель электрода 4 направляется в систему анализа, состоящую из сетчатого экрана 5 и сетчатого анализа 6, и попадает на коллектор молекул 7. Расстояние между охлаждающей ячейкой и электродом 4 около 5 mm, между 4 и сеткой 5 около 10 mm, между сетками 5 и 6 около 3 mm. Сетка 5 состоит из параллельных нитей диаметром 0.12 mm, отстоящих друг от друга на расстоянии 0.4 mm и параллельных щели охлаждающей ячейки. Сетка 6 состоит из нитей 0.04 mm диаметром, длиной 15 mm, отстоящих друг от друга на 0.4 mm. Коллектор 7 — металлическая фольга размерами около 8 × 50 mm отстоит от сетки 6 на расстоянии 60 mm. На рис. 3 показаны потенциал, приложенный к элементам системы, и схема откачки. Пленки на коллекторе, образованные в процессе накопления молекул, диагностируются в независимых экспериментах с помощью масс-спектрометрии с ионизацией при лазерной десорбции и оже-электронной спектроскопии.

Для реализации идеи разделения молекул необходимо рассмотреть движение дипольных молекул в достаточно сильных полях. В этом случае потенциальная энергия дипольной молекулы в поле будет превосходить по величине энергию вращательного движения молекул и молекулы будут ориентированы в направлении поля. В соответствии с кинетической теорией газов вращательная энергия частиц при температуре $T = 300$ K составляет величину $W \approx 3kT/2 = 0.25$ eV. В рассматриваемом случае потенциальная энергия молекул превосходит величину W при условии $\Phi_0 > 6000$ V.

В целях оценки разрешающей способности рассматриваемой схемы автором был проведен численный анализ характеристик траектории четырех эндометаллофуллеренов в поле системы нитей. Угол отклонения частицы

от направления начальной скорости γ связан с углом θ зависимостью

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{r_0}{r} \frac{1}{\sin \theta} - \operatorname{ctg} \theta. \quad (13)$$

Углы отклонения γ для $\theta \rightarrow \pi/2$ вычислены с помощью (11) для молекул пучков, соответствующих внешним границам электрического поля, когда начальными условиями являются: $r_0(\min) = 1.2$, $r_0(\max) = 8.0$, $\theta_0 = 0$. Следует отметить, что в настоящей работе при вычислениях использовалась иногда внесистемная единица измерения дипольного момента молекул „дебай“ (D), как это сделано в работе [2]. Следующие условия приняты в качестве начальных для последующих вычислений:

$R_w = l = 0.05$ mm = $5.0 \cdot 10^{-5}$ m — радиус нити,

$\Phi_0 = 6000$ V — потенциал нити,

$p_{01} \sim 2D = 0.66 \cdot 10^{-29}$ C · m — дипольный момент молекулы Sc@C₈₂,

$p_{02} \sim 1.7D = 0.56 \cdot 10^{-29}$ C · m — дипольный момент молекулы Y@C₈₂,

$p_{03} \sim 3.5D = 1.15 \cdot 10^{-29}$ C · m — дипольный момент молекулы La@C₈₂,

$p_{04} \sim 4D = 1.32 \cdot 10^{-29}$ C · m — дипольный момент молекулы Gd@C₈₂.

$\alpha = 110 \text{ \AA}^3 = 1.1 \cdot 10^{-28}$ m³ — коэффициент поляризации фуллерена C₈₂ [2].

$E_0 = 0.03$ eV = $8.01 \cdot 10^{-19}$ J — начальная энергия молекулы,

$\dot{y}_0 \neq 0$, $\dot{x}_0 = 0$ — начальные скорости молекул,

$x_0(\min) = 1.2R_w$, $x_0(\max) = 8R_w$, $y_0 = 0$ — начальные координаты.

Вычисления показывают, что в этих случаях члены в (11), (12a) и (12b) с коэффициентами α существенно малы по сравнению с членами, зависящими от p_0 ($p_0 l r_0^2 \dot{y}_0^2 \gg 2\epsilon_0 \alpha \Phi_0$). Поэтому динамика движения частиц определяется в основном значении p_0 .

Пучки отклоненных молекул имеют определенную „угловую ширину“, зависящую от начальных координат $r_0(\min)$, $r_0(\max)$ и значений дипольных моментов p_0 , коэффициентов поляризации α . В некоторых случаях они могут перекрываться. Для оценки угловой дисперсии по дипольным моментам $D\gamma(p_0) = p_0 d\gamma/dp_0$ были использованы средние углы отклонения пучков с учетом „угловых ширин“. В табл. 1 приведены полученные углы отклонения и значения дипольных моментов указанных молекул.

Таблица 1. Углы отклонения молекул и их дипольные моменты

$\bar{\gamma}_{0i}$, rad	p_{0i}
0.9	$1.85D = 0.56 \cdot 10^{-29}$ C · m; Y@C ₈₂
0.143	$2.0D = 0.66 \cdot 10^{-29}$ C · m; Sc@C ₈₂
0.027	$3.5D = 1.15 \cdot 10^{-29}$ C · m; La@C ₈₂

Таблица 2. Углы отклонения и коэффициенты поляризации молекул

α_i	$\bar{\gamma}_{0i}, \text{rad}$
$\alpha(C_{60}) = 0.788 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$	1.1160
$\alpha(C_{70}) = 0.975 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$	1.1114
$\alpha(C_{82}) = 1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$	1.1110
$\alpha(C_{84}) = 1.14 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$	1.1100

Угловая дисперсия по дипольным моментам, оцененная на основе данных для молекул $Y@C_{82}$ и $La@C_{82}$ на уровне $p_0 = 2D$, равна $D\gamma(p_0) = 1.232 \text{ rad}$. Эта величина, полученная на основе молекул $Sc@C_{82}$ и $La@C_{82}$, равна $D\gamma(p_0) = 0.63 \text{ rad}$. Средняя угловая дисперсия по дипольным моментам на уровне $p_0 = 2D$ составляет $D\gamma(p_0) = 0.93 \text{ rad}$. Если коллектор частиц 7 расположить на расстоянии $\sim 60 \text{ mm}$ от сетки 6, то расстояние между полосками накопленных двух типов молекул с разностью дипольных моментов $\Delta p_0 \approx 2D$ составит $\sim 4 \text{ mm}$. Отсюда следует вывод, что линейная дисперсия будет $\sim 2 \text{ mm}$ с учетом экспериментальной ширины исходных пучков и угловой ширины отклоненных пучков.

Для оценки разрешающей способности рассматриваемой схемы по величине поляризуемости α молекул проведен также численный анализ характеристик траекторий для четырех молекул фуллеренов. Молекулы фуллеренов не обладают постоянными дипольными моментами, поэтому второе слагаемое в уравнении (3) обращается в нуль и траектории частиц зависят от α . В этом случае удобно выбрать единицу времени равной $T = (l^2/\Phi_0)(m/\epsilon_0\alpha)^{1/2}$.

При численном моделировании работы анализатора потенциал нитей сетки 6 выбран равным $\Phi_0 = 6000 \text{ V}$. В табл. 2 приведены полученные результаты по углам отклонения, а также коэффициенты поляризации молекул [2].

Численное моделирование движения фуллеренов показывает, что возможность разделения в этом случае существенно слабее, чем в случае молекул с постоянными дипольными моментами. Получены следующие значения угловой дисперсии $D\gamma(a_0) = a_0 d\gamma/da_0$: 1) на основе C_{60} и C_{70} $D\gamma = 0.0216 \text{ rad} = 1.2^\circ$, 2) на основе C_{70} и C_{84} $D\gamma = 0.0897 \text{ rad} = 0.51^\circ$, 3) на основе C_{70} и C_{82} . $D\gamma = 0.0158 \text{ rad} = 0.9^\circ$. Среднее значение угловой дисперсии молекул по поляризуемости составляет величину $D\gamma(a_0) = 0.0424 \text{ rad}$. Очевидно, что отношение двух видов дисперсии составит $D\gamma(p_0)/D\gamma(a_0) \sim 63$. При необходимости увеличение дисперсии может быть достигнуто путем увеличения потенциала Φ_0 .

Выводы

1. В работе рассмотрена математическая модель движения молекул в неоднородном электростатическом

поле и показана возможность разделения нейтральных молекул по их поляризуемости и постоянным электрическим дипольным моментам.

2. Используя электрическое поле ансамбля заряженных параллельных нитей в качестве примера, получено математическое выражение для траектории движения молекул в рассмотренном поле, оценены возможные значения угловых моментов дисперсий для молекул фуллеренов и эндометаллофуллеренов.

3. Полученные результаты позволяют развить новый метод разделения нейтральных молекул и создать спектрометр нейтральных молекул по их поляризуемости и постоянным электрическим дипольным моментам.

4. Рассмотрена одна из возможных схем экспериментальной реализации предложенного метода.

Список литературы

- [1] *Laukhin E.E., Bubnov V.P., Koltover V.K.* Fullerenes and atomic clusters. IWFAC'99, St.-Petersburg, Russia, 1999. Vol. 67. P. 208–209.
- [2] *Fuchs D., Rietschel H., Michel R.H., Fisher A., Wies P., Kappes M.M.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 725–729.
- [3] *Jnno K., Saqto Y., Nagshima H., Itho K.* // J. Microcolumn Separations. 1998. Vol. 10 (1). P. 79–88.
- [4] *Latypov Z.Z., Golikov G.K.* // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2004. Vol. 12. N 1, 2. P. 25–28.
- [5] *Golikov G.K., Matyshev A.A.* Zhurnal Tech. Fiz. 1981. Vol. 51. N 1. P. 211–215.
- [6] *Copland E.H., Jacobson N.S.* The Electrochemical Society Interface* Summer. 2001. P. 38–31.
- [7] *Patterson D., Doyle J.M.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 154 307–1–154–307–5.
- [8] *Hutzler N.R., Lu H.-Lu., Doyle J.M.* The Buffer Gas Beam: An Intense, Cold, and Slow Source for Atoms and Molecules. // 11 Nov. 2011. Vol. 11. P. 1–30.arXiv: 1111.2841 [physics.atom-ph] Cornell University.
- [9] *Campbell W.C., Doyle J.M.* Cooling trap loading, and beam production using cryogenic helium buffer gas., 2008. May 20. P. 1–20.