

02

Динамика фрагментации многозарядного иона фуллерена

© В.В. Афросимов, Л.А. Баранова, А.А. Басалаев, М.Н. Панов

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

E-mail: m.panov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 июля 2007 г.

Изучались процессы фрагментации молекулярного иона фуллерена C_{60} , образованного в результате захвата пяти электронов ионом Ar^{6+} с кинетической энергией 64 keV. Спектр кинетических энергий ионов-фрагментов данной массы и их число определялись по форме линий масс-спектра, измеренного времяпролетным анализатором. Установлено, что при формировании многозарядного молекулярного иона, наряду с захватом электронов налетающим ионом, заметную роль играет дополнительная ионизация. Впервые показано, что процесс фрагментации не является одноступенчатым. В связи с этим кинетические энергии и массовый состав ионов-фрагментов определяются как силами кулоновского отталкивания в многозарядном ионе фуллерена, так и последующим дополнительным распадом тяжелых ионов-фрагментов на пути их разлета.

PACS: 34.70.+e, 36.40.Qv, 36.40.Wa

Одним из эффективных каналов фрагментации молекулы фуллерена является процесс ее ионизации, в частности в результате захвата нескольких электронов при столкновении с налетающим многозарядным ионом. Для анализа механизма фрагментации важно знать, сколько вторичных углеродных ионов образуется в результате захвата многозарядным ионом определенного числа электронов, а также массовый состав и энергетический спектр заряженных фрагментов. Экспериментальные трудности получения правильного количественного соотношения ионов-фрагментов с различной массой возникают вследствие того, что при фрагментации многозарядного иона фуллерена возникающие ионы приобретают существенную кинетическую энергию из-за кулоновского взаимодействия их зарядов. Наличие начальных кинетических энергий вторичных частиц приводит к неполному их сбору [1] и к существенному уширению линий в масс-спектре. В то

же время, используя времяпролетный (TOF) анализатор и зная его аппаратную функцию, можно определить спектр начальных кинетических энергий, истинное соотношение вероятностей образования ионов-фрагментов различной массы и, что важно, число таких ионов, образующихся при фрагментации отдельного иона молекулы фуллерена. Это дает возможность определить суммарную кинетическую энергию ионов, сравнить ее с полной потенциальной кулоновской энергией многозарядного иона фуллерена и установить распределение энергии по различным каналам процесса фрагментации [2].

Экспериментальная установка подробно описана в нашей работе [3]. Вторичные ионы образуются в объеме, определяемом пересечением пучка налетающих ионов Ar^{6+} с эффузионной струей фуллеренов. Этот объем находится в центре плоского конденсатора в однородном электрическом поле 50 V/cm . Медленные ионы вытягиваются из объема электрическим полем во входное отверстие TOF-анализатора, который представляет собой ряд коаксиальных цилиндрических линз, где вторичные ионы ускоряются и попадают на эмиттер ионно-электронного конвертора с потенциалом 14 kV . Образованные в конверторе электроны ускоряются до 14 kV и детектируются сцинтиллятором с фотоумножителем в счетном режиме.

Быстрые налетающие ионы после прохождения через струю фуллеренов анализируются по заряду электростатическим цилиндрическим конденсатором и регистрируются аналогичным детектором. Изменение заряда налетающего иона при столкновении определяет число захваченных электронов. Сигнал с детектора, связанный с регистрацией быстрого иона, является стартовым импульсом преобразователя времякод, а сигнал с детектора ионов-фрагментов — стоповым. Распределение стоповых импульсов по времени пролета определяет масс-спектр медленных ионов. Имеется возможность введения задержки стартового импульса во времени, что позволяет определить эффект уменьшения интенсивностей линий масс-спектра, соответствующих более тяжелым ионам, из-за того, что в случае образования нескольких ионов-фрагментов разных масс в одном столкновении первым регистрируется импульс от более легкого иона, который маскирует импульсы регистрации более тяжелых ионов, образовавшихся в том же акте столкновения.

Масс-спектр ионов углерода, образованных в процессе фрагментации в результате захвата налетающим ионом Ar^{6+} с кинетической энергией 64 keV пяти электронов, представлен на рис. 1. Кривая *I*

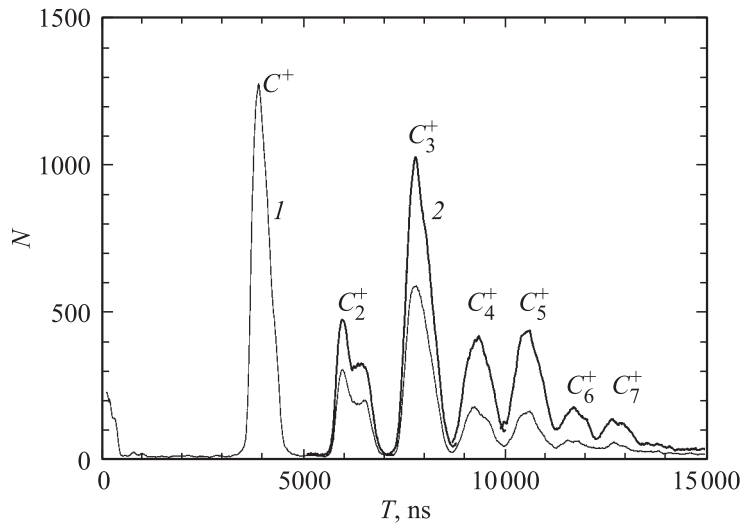


Рис. 1. Спектр масс ионов, образующихся при фрагментации молекулы фуллерена C_{60} в результате захвата пяти электронов налетающим ионом Ar^{6+} .

описывает масс-спектр, полученный при условии, что стартовый сигнал от быстрого иона Ar^{5+} приходит раньше, чем сигнал от детектора ионов-фрагментов при регистрации самого легкого иона C^+ . Интеграл под этой кривой дает суммарное количество всех зарегистрированных актов столкновений. Кривая 2 построена путем суммирования отдельных участков кривых, получаемых вводом временных задержек в электронную цепь стартового импульса и последовательно отсекающих сигналы C^+ при измерении линии C_2^+ , сигналы C^+ и C_2^+ — при регистрации линии C_3^+ и т.д. Все кривые нормировались на число отсчетов канала ионов-фрагментов. Полученный таким образом спектр соответствует спектру, как бы измеренному многостоповой системой регистрации, когда импульс, вызванный регистрацией легкого иона, не препятствует регистрации возникшего в том же самом акте столкновения более тяжелого иона, попадающего на детектор позднее.

Однако и в этом случае полученное соотношение площадей пиков не полностью соответствует соотношению количества образованных ионов различных масс, так как вероятность прохождения пролетного

участка в TOF-анализаторе резко зависит от энергии частицы и угла ее вылета относительно оси анализатора при фрагментации. Это приводит к неполному их сбору, степень которого сильно зависит от энергии фрагментов. Для введения поправки на этот эффект необходимо знать энергетический спектр вторичных ионов каждой массы и вероятность их прохождения для заданной кинетической энергии фрагментов.

Как следует из масс-спектра на рис. 1, основания линий всех ионов от C_2^+ до C_7^+ практически одинаковы по ширине и составляют примерно $\sim 1.3 \mu s$. Лишь пик, соответствующий атомарным ионам C^+ , более узкий, и его основание составляет $\sim 0.9 \mu m$. Эти особенности масс-спектра можно объяснить следующим. В процессе распада образовавшегося начального многозарядного иона фуллерена ионы-фрагменты приобретают кинетическую энергию за счет внутренних кулоновских сил расталкивания системы. При этом центр тяжести системы заряженных фрагментов остается неподвижным, а скорость фрагмента с точностью до постоянства общей массы заряженных ионов в различных актах столкновений обратно пропорциональна массе фрагмента. Кинетическая энергия имеет ту же зависимость, если при разлете на пути до детектора не происходит дальнейшего распада первоначально образовавшихся фрагментов. Фрагмент, вектор скорости которого направлен в сторону, противоположную направлению электрического поля вытягивающего конденсатора, проходит до возвращения в первоначальную точку расстояние, пропорциональное его энергии или, в данном случае, обратно пропорциональное его массе. Средняя скорость иона-фрагмента также обратно пропорциональна массе в результате чего разница времен пролета двух заряженных фрагментов одинаковой массы, образованных при распаде молекулы, но направленных в противоположные стороны по оси TOF-анализатора, не зависит от их массы. Эта разница времен пролета определяет ширину основания пиков в масс-спектре. Из этого следует, что самые энергичные частицы всех масс образуются непосредственно в результате кулоновского взрыва многозарядного иона фуллерена. В то же время ионы C^+ , $C_3^+ - C_7^+$, заполняющие центральную часть контура линий, обладают малыми энергиями. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что часть этих ионов образуется в результате дальнейшего распада возбужденных более тяжелых фрагментов на пути разлета. Лишь пик C_2^+ имеет четкую структуру дублета, что говорит о существенной доле ионов C_2^+ , возникших непосредственно в первый момент распада многозарядного

иона фуллерена. Меньшая, чем у других ионов, величина кинетической энергии ионов C^+ показывает, что основная часть этих ионов образуется не непосредственно из первичного многозарядного иона фуллерена, а во время разлета при распаде более тяжелых ионов-фрагментов.

Энергетический спектр ионов каждой массы был получен путем анализа формы линии в масс-спектре. Экспериментальный профиль линии в приближении дискретного спектра энергий ионов может быть записан стандартным образом как

$$N(T) = \sum_E W(E) \times N_E(T),$$

где $N_E(T)$ — профиль линии для монокинетичных фрагментов с энергией E (аппаратная функция прибора), $W(E)$ — статистический вес ионов-фрагментов с энергией E , T — время пролета иона в анализаторе. Для нашего анализатора были вычислены профили линий монокинетичных протонов-фрагментов $N_E(T)$ с шагом в 1 eV в диапазоне 1–23 eV.

Ввиду того, что распределение плотности мишени точно не известно, аппаратная функция анализатора $N_E(T)$ была протестирована с привлечением данных специально проведенного „калибровочного“ эксперимента по получению энергетического спектра протонов, образованных в процессе захвата двух электронов из молекулы водорода ионами H^{2+} . Распределение протонов по энергиям для этого процесса известно. Оно было измерено экспериментально [4] и рассчитано теоретически [5]. Нами с помощью TOF-анализатора был измерен спектр протонов для этого процесса $N(T)$ и сопоставлен с расчетной линией при заданном энергетическом спектре протонов из работ [4,5]. На основании сравнения с результатами „калибровочного“ эксперимента была проведена незначительная коррекция рассчитанных функций $N_E(T)$. Критерием правильности коррекции $N_E(T)$ являлось наилучшее согласие экспериментального профиля линии с рассчитанным, которое соответствовало минимуму среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от расчетных (рис. 2, а). Полученные таким образом функции использовались для описания профиля экспериментальной линии в масс-спектре. При определении энергетического спектра $W(E)$ ионов C_m^+ учитывалось, что траектория движения частиц с одинаковой начальной энергией и направлением вектора скорости не зависит от массы, а их скорость обратно пропорциональна квадратному корню из массы.

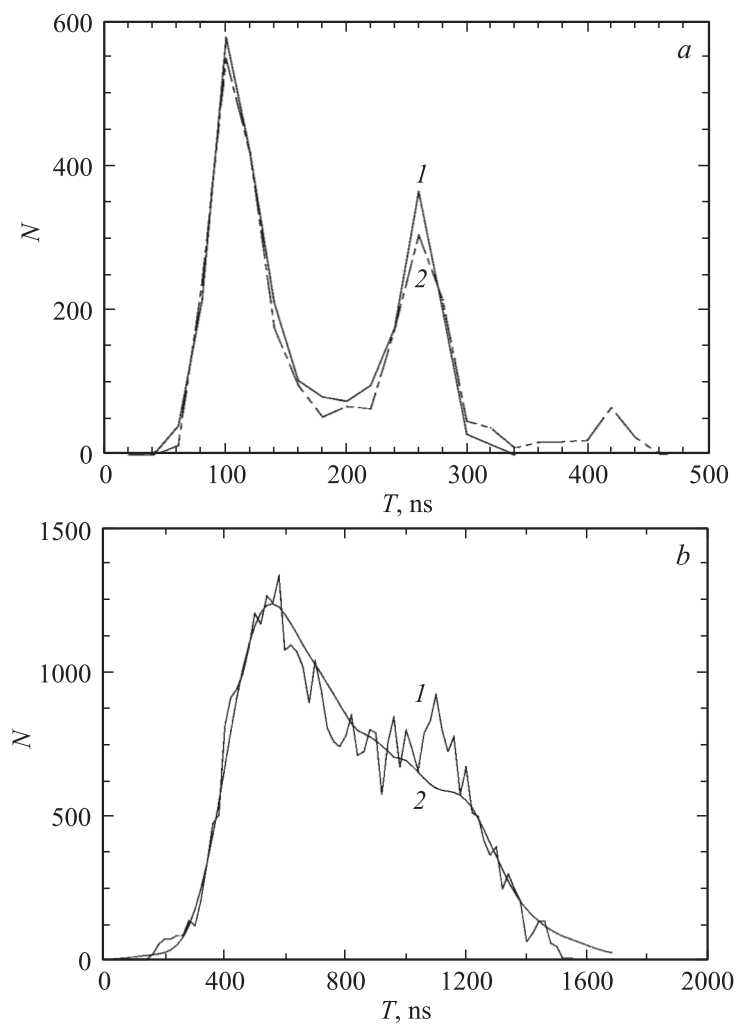


Рис. 2. *a* — сравнение экспериментального контура линии H^+ (1), полученной во времяпролетном анализаторе при регистрации спектра протонов, образующихся при захвате ионами He^{2+} двух электронов у молекулы водорода, с расчетным (2), при определении аппаратной функции анализатора (см. текст). *b* — сравнение экспериментального контура C_2^+ (1) с расчетным (2) при определении спектра энергий ионов C_2^+ .

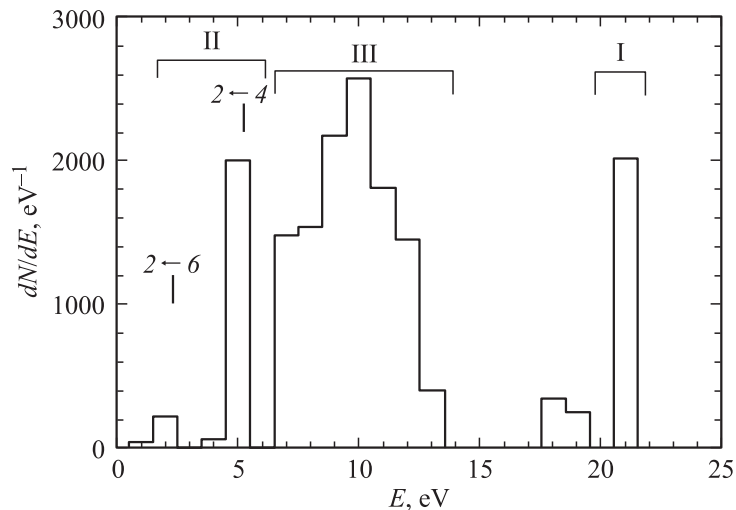


Рис. 3. Гистограмма спектра кинетических энергий ионов C_2^+ , полученная по данным контура соответствующей линии в масс-спектре ионов-фрагментов. I — ионы C_2^+ , образовавшиеся непосредственно из начавшего распадаться иона C_{60}^{k+} . II — ионы C_2^+ , образовавшиеся при распаде более тяжелых фрагментов за пределами области сильного кулоновского взаимодействия. Вертикальные линии $2 \leftarrow 4$ и $2 \leftarrow 6$ отмечают максимальные энергии ионов C_2^+ , образовавшихся при распаде ионов $C_4^+ \rightarrow C_2^+ + C_2^0$ и $C_6^+ \rightarrow C_2^+ + C_4^0$ с энергиями, соответствующими образованию исходных фрагментов непосредственно при кулоновском взрыве C_{60}^{k+} . III — ионы C_2^+ , образовавшиеся в области промежуточного кулоновского взаимодействия между фрагментами.

Рис. 2, *b* иллюстрирует хорошее согласие экспериментального профиля линии ионов C_2^+ с расчетным. Полученный спектр кинетических энергий ионов-фрагментов C_2^+ представлен на рис. 3 гистограммой. Пик с энергией 21 eV соответствует фрагментам C_2^+ , образовавшимся в начальный момент фрагментации молекулярного иона. Основная же масса таких ионов C_2^+ имеет энергию в 2–3 раза меньше. Это можно объяснить образованием ионов C_2^+ в результате распада более тяжелых ионов, состоящих из 4–6 атомов углерода, удалившихся на некоторое расстояние от центра многозарядного иона фуллерена, где взаимное влияние заряженных фрагментов еще существенно. На

Параметры процессов фрагментации молекулы фуллерена C_{60} при захвате у нее пяти электронов в столкновениях $Ar^{6+}-C_{60}$

	C_1^+	C_2^+	C_3^+	C_4^+	C_5^+	C_6^+	C_7^+	Сумма
E (eV)	8.9	10.7	4.6	4.3	4.1	2.6	2.5	
N	2.79	1.58	1.75	0.7	0.67	0.1	0.09	7.68
$E \times N$ (eV)	24.8	16.9	8.1	3.0	2.75	0.26	0.23	56

Примечание. E (eV) — средняя кинетическая энергия иона определенной массы, N — среднее число ионов данной массы на один акт фрагментации иона фуллерена, $E \times N$ — средняя суммарная кинетическая энергия ионов определенной массы, образующихся в одном акте фрагментации.

основании полученного спектра и рассчитанных вероятностей регистрации монокинетичных ионов как функций их кинетических энергий определялось истинное количество образованных ионов. Результаты обработки профилей линий ионов других масс приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что при захвате 5 электронов образуются многозарядные ионы фуллерена, средний заряд которых составляет 7.68, что согласуется с данными работы [6], где показано, что процесс захвата пяти электронов ионом с более высокой зарядностью Ar^{+8} сопровождается образованием двух свободных электронов. Этот результат свидетельствует о заметной роли процессов ионизации с захватом при захвате нескольких электронов.

Общая энергия, выделяющаяся при захвате пяти электронов налетающим ионом Ar^{6+} и образовании иона Ar^+ в основном состоянии, составляет ~ 295 eV. Затраты энергии на отрыв 7–8 электронов от молекулы фуллерена ~ 136 – 172 eV. Энергия электростатического взаимодействия 7.68 зарядов электронов, расположенных на сфере радиуса фуллерена, составляет 117.9 eV, средняя суммарная кинетическая энергия ионов, образующихся в одном акте фрагментации — ~ 55.5 eV. Разница двух последних величин затрачивается, по-видимому, на кинетическую энергию ненаблюдаемых нейтральных фрагментов, образовавшихся в процессе последующего распада тяжелых заряженных ионов-фрагментов, и на разрыв межатомных связей на начальном этапе распада иона фуллерена.

В заключение отметим, что на основе анализа профилей линий масс-спектра ионов-фрагментов получены количественные данные о про-

цессе фрагментации для отдельного многозарядного иона фуллера. Определены общее число и вероятности образования ионов-фрагментов различных масс, а также распределение затрат потенциальной электростатической энергии многозарядного иона фуллера, образующегося при захвате пяти электронов у молекулы фуллера. Установлено, что фрагментация молекулярного иона является сложным во времени процессом. Показано, что состав ионов-фрагментов значительно изменяется в процессе разлета. В первый момент фрагментации существенная часть ионов образуется лишь в случае C_2^+ . Состав ионов-фрагментов других масс формируется преимущественно на втором этапе при разлете за счет распада более тяжелых возбужденных фрагментов. Более того, с точностью до чувствительности эксперимента не наблюдаются одноатомные ионы C^+ с энергией, соответствующей их образованию в первый момент распада многозарядного иона. Используемый подход и развитая методика исследования динамики процесса фрагментации молекулы фуллера может быть успешно применена для изучения диссоциативных процессов в других многоатомных системах, таких как кластеры и биомолекулы.

Список литературы

- [1] Tomita S., Lebius H., Brenac A. et al. // Phys. Rev. A. 2002. V. 65. P. 053 201.
- [2] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Панов М.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 39–44.
- [3] Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Belik V.P. et al. // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 125–130.
- [4] Becker L., Beckord K., Werner U. et al. // NIM A. 1994. V. 337. P. 409–415.
- [5] McCulloh K.E. // J. Chem. Physics. 1968. V. 48. P. 2090–2093.
- [6] Martin S., Bernard J., Chen L. et al. // Eur. Phys. J. D. 1998. V. 4. P. 1–4.