

02;10;12

## Анализ металлофуллеренов с помощью масс-рефлектрона

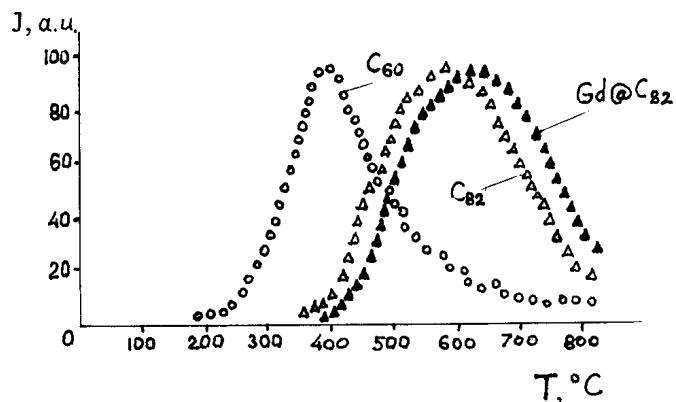
© В.И. Каратаев

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

Поступило в Редакцию 15 октября 1997 г.

При помощи масс-рефлектрона с высокой разрешающей способностью проведен анализ экстракта смеси фуллеренов, содержащего металлофуллерен  $Gd@C_{82}$ . Показана возможность применения методики термодесорбции образца с последующей ионизацией электронным ударом для анализа ряда металлофуллеренов. Получены зависимости ионных токов  $C_{60}$ ,  $C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  как функции температуры испарения. В масс-спектрах зарегистрированы двухзарядные ионы металлофуллерена  $(Gd@C_{82})^{2+}$ .

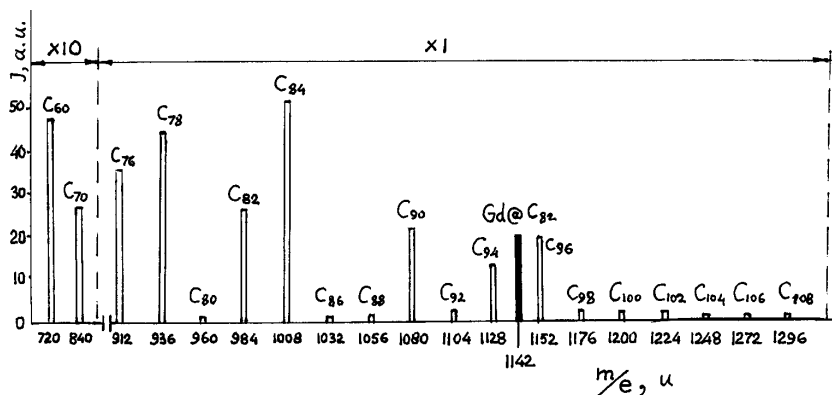
Масс-спектрометрия является одним из основных методов анализа как фуллеренов, так и металлофуллеренов [1,2]. В данной работе речь идет о фуллерене  $C_{82}$ , допированном гадолинием, по принятой символике обозначаемым как  $Gd@C_{82}$ . Образцы подвергались анализу по методике, при которой предусматривается термодесорбция образца с помощью электронагрева, с последующей ионизацией паров при помощи электронного удара и далее разделения полученных положительных ионов во времяпролетном масс-спектрометре типа "масс-рефлектрон" [3]. Согласно такой методике, применительно к фуллеренам [4] образец в виде частиц сажи, экстракта или раствора фуллеренов в органических растворителях весом  $\sim 0.1$  мг помещается в кварцевый тигель объемом  $\sim 5$  мм<sup>3</sup> и вставляется в танталовую печь с электронагревателем. Максимальная температура нагрева  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Печь снабжена термопарой.



**Рис. 1.** Зависимость тока ионов  $C_{60}$ ,  $C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  от температуры испарения образца.

Скорость нагрева меняется в пределах от 10 до 100°C/min. Энергия ионизирующих электронов может изменяться от 5 до 100 eV.

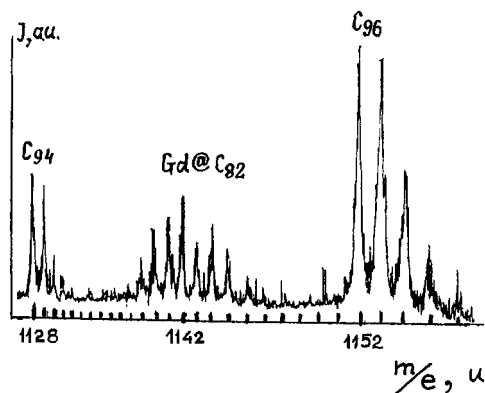
Состав ионов фуллеренов в масс-спектре зависит от температуры испарения образца, и при увеличении температуры наблюдается последовательный выход более тяжелых кластеров в случае как фуллеренов, так и металлофуллеренов. На рис. 1 показана зависимость тока ионов  $C_{60}$ ,  $C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  от температуры испарения образца. Как видно, кинетика термической десорбции фуллеренов разной массы различна. Десорбция  $C_{82}$  и  $Gd@C_{82}$  происходит почти при одинаковой температуре, однако с заметным сдвигом в сторону более высокой температуры для металлофуллерена; форма кривых испарения остается аналогичной. Минимальная температура десорбции  $Gd@C_{82}$  составила  $\approx 400^\circ\text{C}$ . Следует заметить, что при термодесорбционной методике количественный результат анализа является усредненной величиной, полученной при полном испарении образца, поэтому более правильным является измерение полных ионных токов всех видов фуллеренов, за все время испарения, причем максимальная температура испарения должна обеспечивать испарение наиболее тяжелых кластеров. Часто дается состав пара исследуемого образца при одной определенной температуре испарения, что несет достаточно информации. На рис. 2



**Рис. 2.** Диаграмма полного масс-спектра образца экстракта фуллеренов, содержащего металлофуллерен  $Gd@C_{82}$ , при  $T_{исп} = 600^\circ C$ .

приведена диаграмма всего масс-спектра фуллеренов в исследованном образце экстракта при  $T = 600^\circ C$ . Наблюдается повышенное содержание тяжелых фуллеренов, простирающихся до  $C_{120}$ . Разрешающая способность масс-рефлектрона позволяет отдельно регистрировать все комбинации изотопов Gd с изотопными линиями  $C_{82}$ , что отчетливо видно на рис. 3, где показан участок масс-спектра от  $C_{94}$  до  $C_{96}$ , внутри которого расположены линии металлофуллерена  $Gd@C_{82}$  с массами от 1138 до 1148 у. Кроме однозарядных, были зарегистрированы двухзарядные ионы  $Gd@C_{82}^{2+}$ , причем отношение токов однозарядных ионов к двухзарядным было близким к таковому для пустых фуллеренов  $C_{82}^+/C_{82}^{2+}$ . Интересно отметить, что отношение токов  $Gd@C_{82}/C_{82}$ , которое характеризует эффективность выхода заполненных фуллеренов, к пустым составило  $\sim 0.5$ .

На основании полученных результатов можно заключить, что некоторые металлофуллерены весьма термостабильны и длительное время термического воздействия на них не нарушает их целостности, как предполагалось ранее [2]. Следует заметить, что метод термодесорбции обеспечивает достаточно воспроизводимые результаты анализа, в частности, он не зависит от однородности микроструктуры образца. Зависимость масс-спектра металлофуллеренов от способа перевода молекул образца в газовую фазу [2,5] является основным недостатком



**Рис. 3.** Участок термодесорбции масс-спектра экстракта от  $C_{94}$  до  $C_{96}$ , включающий изотопные мультиплеты  $Gd@C_{82}$  с массами от 1138 до 1148 у.

ком масс-спектрометрического анализа. В этом отношении термодесорбционная методика имеет перспективы для анализа металлофуллеренов, так как минимально воздействует на первоначальный состав образца.

Таким образом, при масс-спектрометрическом анализе ряда металлофуллеренов возможно использовать методику термодесорбции образца с последующей ионизацией паров в традиционном ионном источнике с электронным ударом. Наряду с этим часто применяется методика, при которой осуществляется лазерная десорбция образца с последующей ионизацией паров с помощью другого лазера, дающего поток фотоэлектронов. Следует отметить, что обе методики дают близкие качественные результаты анализа одной и той же пробы, различаясь количественно, что вызвано существенно различными условиями перевода молекул исследуемого вещества в газовую фазу, а именно: температурой и длительностью воздействия на вещество пробы.

В заключение автор выражает глубокую признательность Ю.С. Грушко (С.-Петербургский институт ядерной физики РАН) за любезно предоставленные образцы металлофуллерена  $Gd@C_{82}$ .

Работа выполнена по проекту № 94006 в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

## Список литературы

- [1] *Bethune D.C., Johnson R.D., Salem J.R., De Vries M.S., Yannoni C.S.* // *Nature*. 1993. V. 366. N 11. P. 123–129.
- [2] *Moro L., Ruoff R.S., Becker C.H., Lorents D.C., Malhotra R.* // *Journ. Chem. Phys.* 1993. V. 97. N 26. P. 6801–6805.
- [3] *Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В., Загулин В.А.* // *ЖЭТФ*. 1973. V. 64. В. 1. С. 82–89.
- [4] *Каратаев В.И.* // *Письма в ЖТФ*. 1993. Т. 19. В. 15. С. 65–71.
- [5] *Yannoni C.S. et al.* // *Synth. Metals*. 1993. V. 59. P. 279–295.