

02;10;12

Использование масс-рефлектрона при исследовании фуллеренов

© В.И. Каратаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: lab.mass@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2006 г.

Показаны опыт успешного применения масс-рефлектрона с высокой разрешающей способностью [1] для анализа металлофуллеренов в экстрактах смесей фуллеренов, а также методика исследования процесса гидрогенизации фуллеренов и контроля за процессом обогащения фуллеренов изотопом ^{13}C . Использована методика термодесорбции образца с последующей ионизацией электронами. Приведены масс-спектры металлофуллеренов $\text{Y}@C_{82}$ и $\text{Gd}@C_{82}$.

PACS: 82.80.Rt

Масс-спектрометрия является одним из основных методов анализа фуллеренов [2,3]. Ранее уже была дана методика для анализа фуллеренов и металлофуллеренов [4,5] при использовании масс-рефлектрона. Исследуемый образец в виде сажи, экстракта или раствора фуллеренов в органических растворителях весом ~ 0.1 mg помещается в кварцевый тигель, нагреваемый электронагревателем. Температура нагрева до 900°C . Энергия ионизирующих электронов меняется от 5 до 100 eV. Разрешающая способность масс-рефлектрона до 5000 на половине высоты пика в области 500 а.м.у. позволяет отдельно регистрировать все комбинации многоизотопного Gd с изотопными линиями C_{82} , что отчетливо видно на рис. 1, где показан участок масс-спектра от C_{94} до C_{96} , внутри которого расположены все комбинации изотопов Gd с линиями C_{82} от 1138 до 1148 а.м.у., и рис. 2 для случая моноизотопного иттрия ^{89}Y , лежащего между C_{88} и C_{90} и повторяющего линии C_{82} , но с массой от 1073 до 1076 а.м.у., соответствующей $\text{Y}@C_{82}$. Температура испарения образцов 600°C .

Кроме однозарядных были зарегистрированы двухзарядные ионы $\text{Y}@C_{82}^{2+}$ и $\text{Gd}@C_{82}^{2+}$. Отношение токов $\text{Y}@C_{82}/C_{82}$ и $\text{Gd}@C_{82}/C_{82}$ харак-

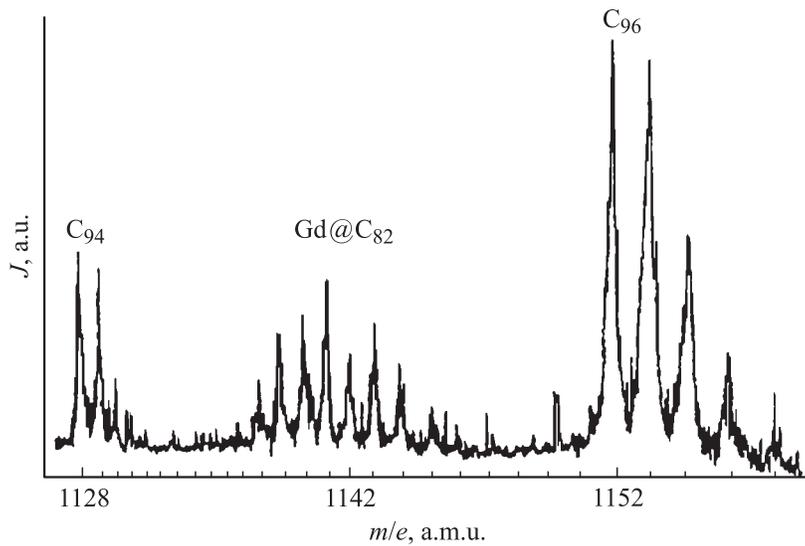


Рис. 1. Участок масс-спектра металлофуллера $Gd@C_{82}$ от C_{94} до C_{96} , включающий изотопные мультиплеты $Gd@C_{82}$ с массами от 1138 до 1148 а.м.у.

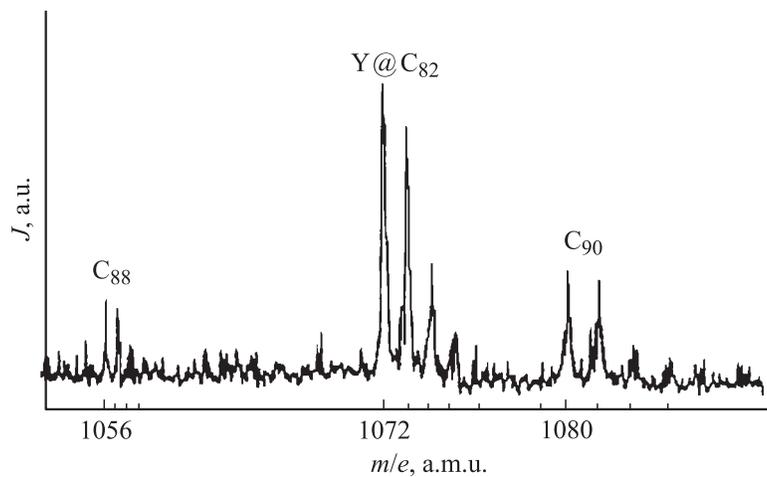


Рис. 2. Участок термодесорбции масс-спектра металлофуллера $Y@C_{82}$ от C_{88} до C_{90} , включающий линии $Y@C_{82}$.

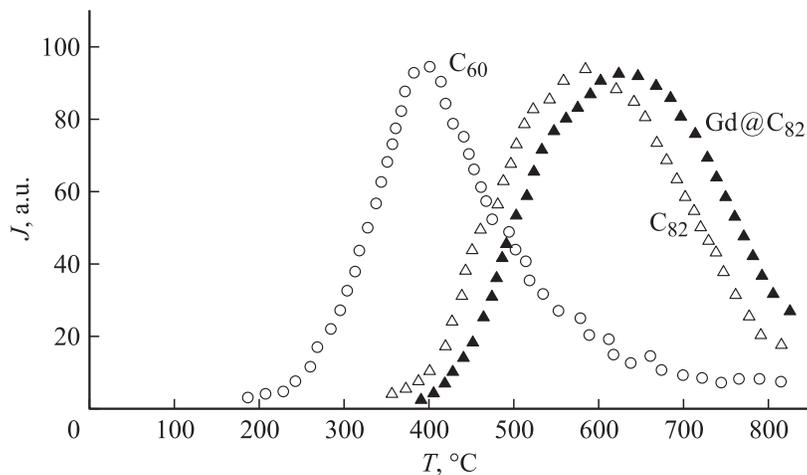


Рис. 3. Зависимость тока ионов C_{60} , C_{82} и $Gd@C_{82}$ от температуры испарения образца.

теризует эффективность выхода заполненных фуллеренов к пустым и в данном случае составляет ~ 0.5 .

На рис. 3 показана зависимость тока ионов C_{60} , C_{82} и $Gd@C_{82}$ от температуры испарения образца. Заметен сдвиг интенсивности тока ионов в сторону более высокой температуры для металлофуллерена $Gd@C_{82}$ по сравнению с C_{82} . Метод термодесорбции обеспечивает достаточно воспроизводимые результаты и не зависит от однородности микроструктуры образца. Кроме термодесорбционной часто используется лазерная десорбция образцов с последующей ионизацией паров с помощью другого лазера, дающего поток фотоэлектронов. 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. 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 фуллеренов.

В работе [6] с помощью масс-рефлектрона наблюдался процесс гидрогенизации фуллерена при взаимодействии паров C_{60} с атомарным водородом, приводящим к образованию кластеров $C_{60}H_n$, где n достигало величины 30. Источником атомарного водорода служила лента-реактор из Pd или Ta, предварительно насыщенная водородом путем нагревания в атмосфере H_2 при давлении $\sim 10^{-3}$ mmHg и расположенная между ячейкой-испарителем C_{60} и ионизационной камерой источника. Путем вычитания масс-спектра чистого C_{60} (при выключенном реакторе) из суммарного спектра гидрогенизированных фуллеренов (плюс чистый C_{60}) получим количественную картину распределенности фуллеренов в виде $C_{60}H$, $C_{60}H_2$, ... $C_{60}H_n$. Методика позволяет изучать гидрогенизацию C_{60} , например применительно к явлению эффекта „губки“ для H-атомов в астрофизике [7,8], и удобна для масс-спектрометрии, так как позволяет использовать простой и регулируемый источник атомарного водорода по сравнению со способом получения атомарного водорода в высокочастотном разряде в атмосфере H_2 или фоторазложением HJ, используемых для этой же цели.

Примером успешного применения масс-рефлектрона может служить работа [9] по анализу фуллеренов, обогащенных изотопом ^{13}C . Такие фуллерены весьма важны, так как изотоп ^{13}C является репером и источником полезного сигнала во всех методах, использующих ядерно-магнитный резонанс, что позволяет применять их в биологии и медицине. На рис. 4 приведен участок масс-спектра C_{60} и C_{70} , обогащенных изотопом ^{13}C . Это позволяет оценить степень обогащения по сдвигу в сторону увеличения молекулярного веса кластеров и контролировать этот процесс.

На базе многочисленных анализов фуллереновой сажи и экстрактов, полученных при растворении сажи в органических растворителях (бензол, толуол, ксилол), было замечено аномальное свойство фуллерена C_{74} , который практически исчезал в образцах сажи, подвергнутых экстракции в растворителях [10]. Обычно содержание C_{74} в фуллереновой саже составляет $\sim 0.3\%$ от общего количества фуллеренов в пробе, однако в экстрактах оно падает до величины $\sim 10^{-3}\%$. Чувствительность измерений в данном случае составляла $\sim 10^{-4}\%$. Позднее аномальное поведение отдельных фуллеренов в органических растворителях было

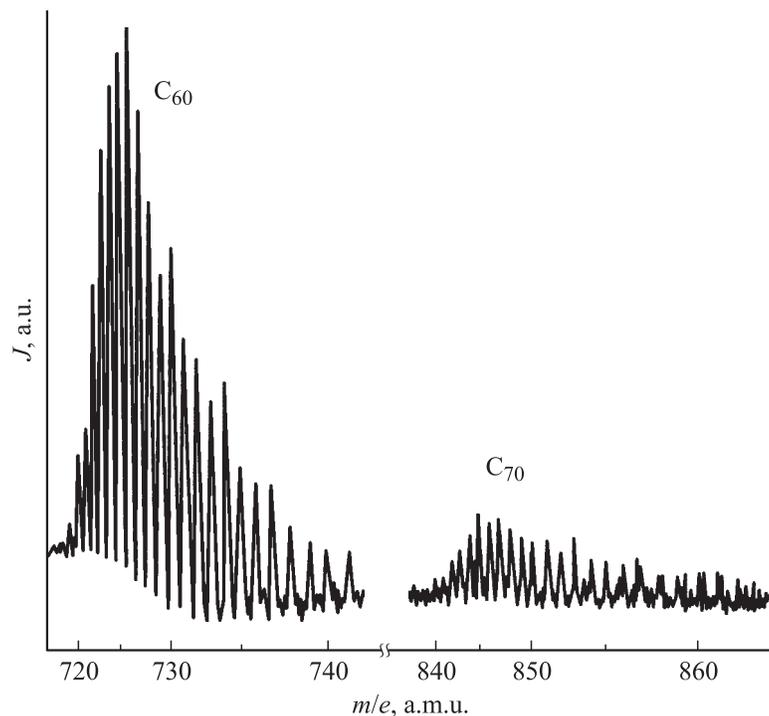


Рис. 4. Масс-спектр фуллеренов C_{60} и C_{70} , обогащенных изотопом ^{13}C .

отмечено и для других малораспространенных кластеров. Причиной этого, как полагают, являются различия в молекулярно-орбитальном строении фуллерена, наличие изомеров, различие сродства к электрону и так далее, в результате чего они ведут себя как химически более активные вещества.

Масс-рефлектор с разрешающей способностью ~ 5000 при использовании источника с электронным ударом позволяет идентифицировать ионы всех известных фуллеренов. Диапазон измеряемых масс неограничен. Прибор позволяет контролировать степень чистоты отдельных фуллеренов, выделенных из смесей, эффективность методик получения тяжелых фуллеренов и металлофуллеренов, наблюдать реакции взаимодействия фуллерена с другими веществами.

Список литературы

- [1] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмик Д.В., Загулин В.А. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. В. 1. С. 82–89.
- [2] Bethune D.C., Johnson R.D., Salem J.R. et al. // Nature. 1993. V. 366. N 11. P. 123–128.
- [3] Moro L., Ruoff R.S., Becker C.H. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6801–6805.
- [4] Каратаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 5. С. 1–4.
- [5] Каратаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 15. С. 65–71.
- [6] Karataev V.I. // Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 97–98.
- [7] Hare J.P., Kroto H.W. // Account Chem. Res. 1992. V. 25. P. 106–108.
- [8] Howard J.A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 203. P. 540–542.
- [9] Афанасьев Д.В., Баранов Г.А., Богданов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 5. С. 12–18.
- [10] Karataev V.I. // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 57–58.