

## Определение свойств фуллерита смеси $C_{60}$ , $C_{70}$ масс-спектрометрическим методом

© М.М. Касумов, О.И. Вьюнов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
03680 Киев, Украина  
e-mail: kasumova@meta.ua, vyunov@ionc.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 22 января 2014 г. В окончательной редакции 21 июля 2014 г.)

На основе экспериментальных результатов представлена картина преобразования кристаллических структур фуллерита смеси  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  при нагреве под действием луча импульсного лазера, определена температура поверхности фуллерита при вторичном синтезе, и приведен расчет коэффициента поглощения лазерного излучения.

### Введение

Открытие фуллеренов и их производных с уникальными свойствами и дугового метода их синтеза уже более двух десятилетий остаются мощным стимулом к поиску и совершенствованию методов синтеза, анализа и разработки методов использования. Очевидным достоинством материала являются доступность исходного сырья и простота метода синтеза.

Первые применения нового материала были основаны на свойствах фуллеренов как углеродных кластеров, которые в отличие от других имеют большую величину энергии сродства к электрону. Это свойство фуллеренов используется в солнечных батареях, и высокие параметры батарей получаются, если в качестве акцептора электронов, ввиду большего сечения и энергии сродства к электрону, используются тяжелые фуллерены  $C_i$  (где  $i > 70$ ) [1]. Особенность определила зарождение новой ветви развития физики, химии и технологии производства и использования фуллеренов. Из ряда других применений отметим использование фуллеренов для „выращивания алмазных пленок“. Износостойкость движущихся частей машин и механизмов значительно повышается при использовании покрытия алмазными пленками из фуллеренов.

Более широкому использованию фуллереновых структур в различных отраслях науки, техники, производства и медицины способствует сравнительно недавно разработанный метод синтеза гидролизованной структуры фуллерена  $C_{60}$  — фуллеренола- $d$  [2]. Структуры с условной массой 1128 Da и условной формулой  $C_{60}(OH)_{24}$  используются в водных и солевых растворах и в растворах, связанных с жизнедеятельностью человека. В связи с этим необходимо дополнить представление о структурах и особенностях их преобразования, что возможно при использовании новых методов анализа.

В настоящее время информация о свойствах фуллеренов становится доступной при использовании лазерной масс-спектрометрии с ионизацией поверхности (SALDI-TOF MS) и с ионизацией матрицы (MALDI-TOF MS). Методы используются для изучения состава многоатом-

ных компонент в комплексных структурах. В основе методов — времяпролетный анализ структур испаренных/ионизированных под действием луча импульсного лазера [3]. В настоящей работе метод SALDI-TOF MS был реализован на масс-спектрометре AutoFlex. В приборе для исследования объемных свойств фуллерита смеси была использована задержка формирования потока ионов относительно запускающего испарение луча импульсного лазера.

В настоящей работе на основе масс-спектров фуллерита с учетом теплофизических параметров представлена картина преобразования кристаллитов фуллерита при нагреве под действием луча импульсного лазера, получена оценка температуры фуллерита при вторичном синтезе, с учетом экспериментальных и литературных данных впервые получена оценка величины коэффициента поглощения излучения  $N_2$ -лазера.

### 1. Изучение структурных изменений фуллерита смеси методом лазерной масс-спектрометрии

В разд. 1 изучались превращения, протекающие на поверхности фуллерита в процессе регистрации масс-спектра фуллеренов с отрицательным зарядом под действием луча лазера с оптимальной плотностью мощности излучения. Исследовался масс-спектр образца фуллеренов, синтезированных при величине тока дуги 100 A, с расходом гелия  $q = 2 \text{ cm}^3/\text{s}$  при давлении  $p \approx 0.11 \text{ МПа}$ . Фуллерены из сажи экстрагировались в бензоле, образцы фуллерита готовились на Al-подложке. Масс-спектры были получены на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex (Bruker, Germany) с  $N_2$ -лазером ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ), с длительностью лазерного импульса  $\tau_0 = 3 \text{ ns}$ .

Оптимальный уровень мощности луча лазера для получения масс-спектра фуллеренов подбирался экспериментально, исходя из условия достаточно большой величины пика основных компонент спектра относительно фона. Пример такого масс-спектра приведен на рис. 1.

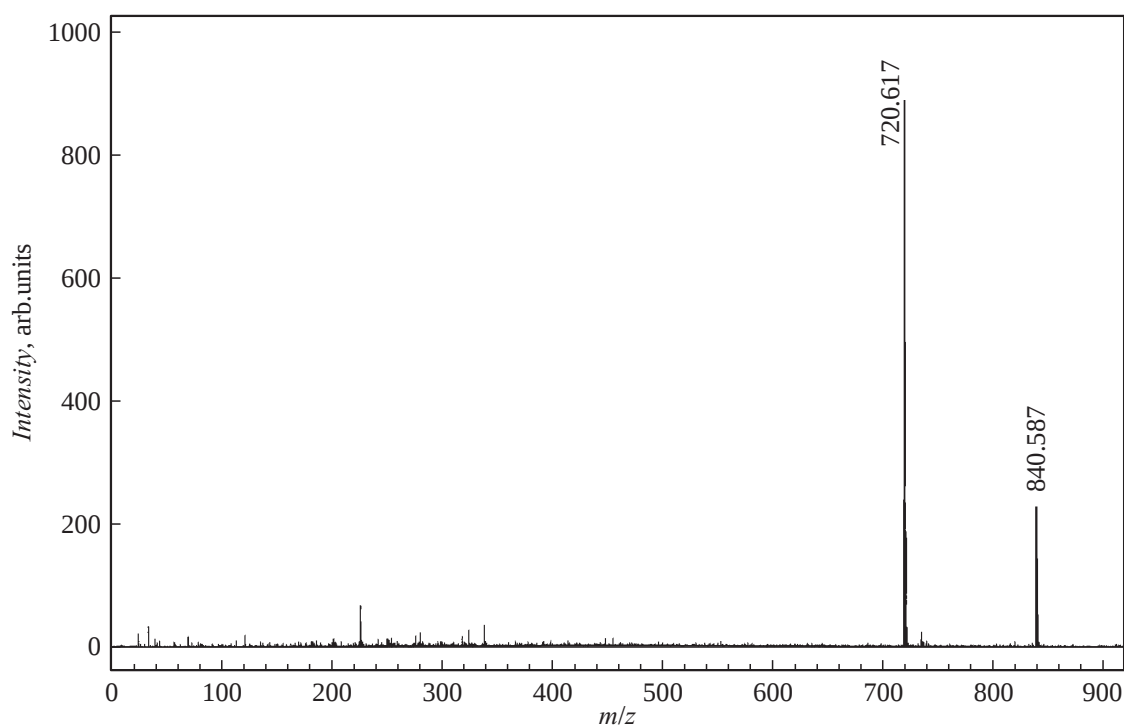


Рис. 1. Масс-спектр ионов с отрицательным зарядом при  $W = 0.12 \text{ MW/cm}^2$ .

Из рис. 1 видно, что при данных условиях фоновые структуры имеют уровень до 1–5% от величины пика  $C_{60}$ . Поэтому оптимальной величиной плотности мощности лазерного излучения для фуллерита смеси была принята величина  $W_0 \approx 0.1 \text{ MW/cm}^2$ . Для определения температуры поверхности фуллерита использовалась формула из работы [4], которая показывает, что при сублимации фуллерита смеси, включающей  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , температура поверхности фуллерита имеет величину

$$T = 1032 / [0.35 + \lg(I_{60}/I_{70})], \quad (1)$$

где  $I_{60}/I_{70}$  — величина отношения пиков  $C_{60}$  и  $C_{70}$  масс-спектра.

Расчет масс-спектра (рис. 1) по формуле (1) показал, что температура поверхности образца имеет величину  $T \approx 1045 \text{ K}$ , что значительно выше температуры димеризации фуллеренов [5,6].

На рис. 2. представлены пики наноструктур  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{60}O$  из 13 масс-спектров, которые были зарегистрированы с единой точки образца фуллерита при  $W = 0.12 \text{ MW/cm}^2$ .

Из рис. 2 видно, что кривые 1–3 сходны по форме: пики линий уменьшаются с увеличением числа импульсов лазера. Кривые 1 и 2 по крутизне спада разделяются на два участка. Начальный, наиболее крутой участок спада кривых 1 и 2 рис. 2 соответствует десорбции с наименьшим порогом по энергии. Процессом с наименьшей энергией является деградация кристаллитов фуллерита смеси. Для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  энтальпия сублимации кристаллитов равна  $q_1 = 1.88$

$(1 \pm 0.02) \text{ eV}$  и  $q_2 = 2.0 (1 \pm 0.02) \text{ eV}$  [7–10] соответственно. Иначе, деградация кристаллических структур на начальном участке сопровождается интенсивной десорбцией фуллеренов, поскольку кристаллиты образца формировались на подложке при удалении растворителя под действием сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. По мере деградации кристаллитов интенсивность испарения уменьшается, происходит переход на

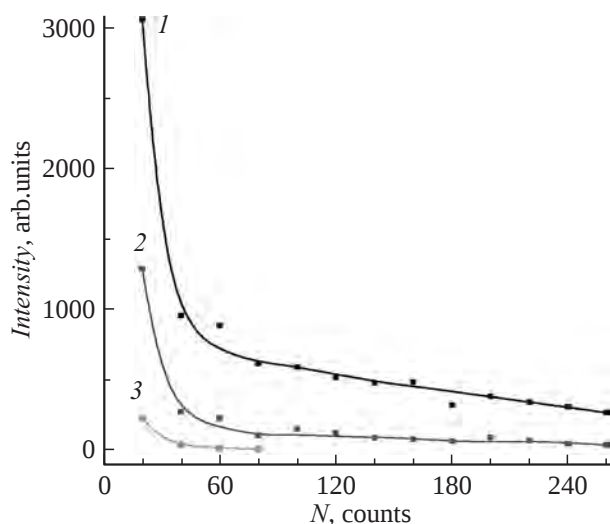


Рис. 2. Зависимости величины пиков фуллеренов  $C_{60}^-$  — кривая 1,  $C_{70}^-$  — кривая 2,  $C_{60}O^-$  — кривая 3 от числа  $N$  импульсов лазера; энергия в импульсе  $q = 3.5 \mu\text{J}$ ,  $f = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau^* = 30 \text{ ns}$  — задержка извлекающего напряжения.

второй пологий участок спада кривых 1 и 2 рис. 2. На этом участке интенсивность испарения определяется процессом с наибольшим порогом, деградируют фуллерены. Энергия атомизации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно  $q_1^* = 7.4$  eV и  $q_2^* = 8.1$  eV [7–10]. Характерно, что обработанный лучом лазера участок образца после проведения масс-спектрометрических измерений приобретает темно-коричневый оттенок, заметен тонкий слой налета сажи. Это показывает, что в процессе масс-спектрометрического анализа фуллерены под действием энергии луча лазера при  $W \approx 0.1$  MW/cm<sup>2</sup> испытывают фазовый переход в стабильную фазу — аморфную составляющую — графит [6,8–12], материал, имеющий высокую температуру испарения, который накапливается на поверхности фуллерита. Фрагменты фуллеренов экранируют, уменьшают эффективную поверхность образца. В итоге наступает отмеченный спад интенсивности пиков, образование пологого участка кривых 1 и 2 рис. 2.

Кривая 3 рис. 2 имеет ход, отличный от хода кривых 1, 2, и имеет значительный спад после первой серии импульсов лазера. Это показывает, что оксид  $C_{60}O$  образуется на поверхности кристаллита и при деградации кристаллитов не образуется на его фрагментах.

Для количественной оценки модели процесса рис. 2 по данным кривых 1 и 2 проводился расчет. Экспериментальную величину крутизны спада кривой для кластера  $C_n$  определяли из соотношения:  $F_n = \Delta A_n / \Delta t_n$ , где  $\Delta A_n$  — изменение величины пика спектра данного кластера за интервал времени  $\Delta t_n = \kappa \times \Delta N_n$ , где  $\kappa$  — коэффициент,  $\Delta N_n$  — число импульсов за данный интервал времени  $\Delta t_n$ . Отношение величин крутизны спада на первом и втором участках ( $M_n$ ) получается из соотношения  $M_n = F_{n1} / F_{n2}$ , где  $F_{n1}$ ,  $F_{n2}$  — величины крутизны спада на первом и втором участках соответственно. Экспериментальные величины относительного уменьшения крутизны спада на рис. 2 имеют величины

$$\text{кривая 1 фуллерена } C_{60} - M_{60} = F_{60.1} / F_{60.2} = 37, \quad (2)$$

$$\text{кривая 2 фуллерена } C_{70} - M_{70} = F_{70.1} / F_{70.2} = 51. \quad (3)$$

С другой стороны, эти параметры могут быть получены из отношения пороговых величин данных структур. Действительно, в этом случае имеем для фуллерита  $C_{60}$

$$q_1^* / q_1 = 3.94, \quad (2^*)$$

и для фуллерита  $C_{70}$

$$q_2^* / q_2 = 4.05. \quad (3^*)$$

Таким образом, рассчитанные по экспериментальным кривым (рис. 2) величины крутизны спада кривых 1 и 2 из равенств (2) и (3) находятся в соответствии с отношением пороговых величин деградации кристаллита/кластера структур из равенств (2\*) и (3\*).

## 2. Изучение оптических свойств фуллерита смеси. Определение коэффициента поглощения лазерного излучения

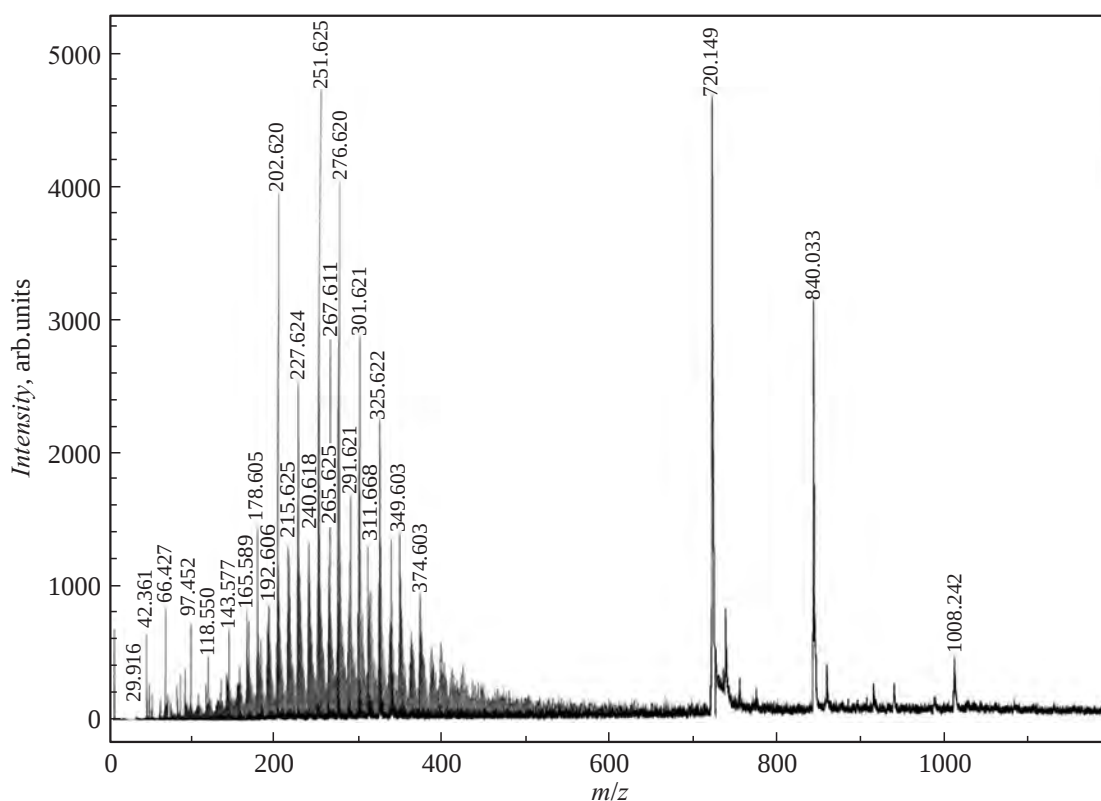
В разд. 2 настоящей работы измерения масс-спектра ионов фуллеренов с положительным и отрицательным зарядом проводились лучом лазера при плотности мощности излучения  $W = 0.33$  MW/cm<sup>2</sup>, достаточной для вторичного синтеза и для исследования оптических свойств фуллерита, данные по которому отсутствуют [13].

Масс-спектры фуллеренов регистрировались в зависимости от длительности задержки извлекающего напряжения, величина которого определяется в виде  $\tau = 10v$  ns, где  $v = 1, 2, \dots, 5$  относительно окончания образующего спектр импульса лазера. Последний из них приведен на рис. 3.

На рис. 3 видно, что масс-спектр состоит из двух отличающихся по виду участков. В первый участок спектра рис. 3 включены пики исходных структур  $C_{60}^-$  ( $m/z = 720.149$ ) и  $C_{70}^-$  (840.033) с линиями оксидов  $C_{60}O^-$  и  $C_{70}O^-$ , величины пиков которых составляют до 15% от величин пиков исходных структур, и на уровне до 7% относительно линии  $C_{60}$  заметна линия фуллерена  $C_{84}$  (1008.242). Второй участок масс-спектра (рис. 3) образуют плотно расположенные пики частиц вторичного синтеза. Как видно, величины ряда пиков вторичного синтеза соизмеримы с величинами пиков исходных структур, и линии структур находятся на расстоянии  $\Delta(m/z) = 12$  u. Между главными линиями спектра располагаются линии гидрированных изотопов углерода [13]. Особенностью спектра рис. 3 является чередование пиков с четным и нечетным числом атомов углерода, и величины пиков с четным числом атомов углерода меньше в 1.5–3 раза пиков с нечетным числом атомов углерода. Например, на рис. 3 имеются линии:  $C_{19}^-$  (227.624),  $C_{20}^-$  (240.618),  $C_{21}^-$  (251.625). Из них структура  $C_{21}$  наибольшая и структура  $C_{20}$  — наименьшая. Четное число атомов углерода по определению является признаком замкнутой структуры — фуллерена, для фуллерена число связей  $N = 3n/2$  — целое число, если  $n$  — четное число.

На рис. 4 из пяти масс-спектров фуллеренов с отрицательным зарядом приведены величины интенсивностей пиков  $C_{60}$  — кривая 1 и пиков  $C_{70}$  — кривая 2 в зависимости от длительности  $\tau$  задержки относительно импульса лазера.

Кривые 1 и 2 подобны и имеют форму в виде купола. По данным рис. 4 с использованием формулы (1) были проведены расчеты температуры поверхности фуллерита. Результаты расчетов представлены кривой 3. Из рисунка видно, что начальной точкой для кривых 1–3 является момент  $t_1 = 20$  ns, после которого на кривых следует переход на „полочку“ длительностью 10–20 ns. Ход кривых рис. 4 объясняется модельным представлением



**Рис. 3.** Масс-спектр ионов фуллерита с отрицательным зарядом, который был получен с задержкой на  $\tau = 50$  ns относительно лазерного импульса.

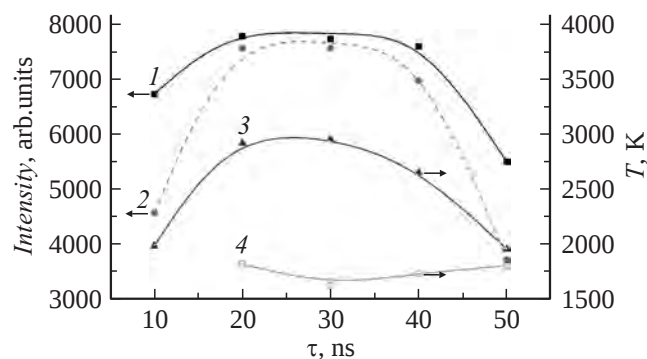
поверхностного испарения [14]: поток сублимации исходит из поверхностного, порядка нескольких межатомных расстояний, конденсированного слоя фуллерита. Тепловая энергия к слою испарения от слоя поглощения  $L$  (далее величина определена) передается за счет теплопроводности фуллерита. Температура поверхности фуллерита увеличивается от  $T_1 = 1950$  K (рис. 4, кривая 3) и наибольшая температура на поверхности фуллерита  $T_{\max} = 2950$  K устанавливается через интервал времени  $20 \leq \tau_1 < 30$  ns. Общая длительность существования потока испарения  $\tau_2 \approx 60\text{--}70$  ns. Между длительностями процессов выполняется последовательное неравенство  $\tau_2 > \tau_1 \gg \tau_0$ , и температура фуллерита, определяемая по уравнению (1), является условно квазиравновесной.

Кривая 4 на рис. 4 показывает температурные условия формирования фуллеренов с положительным зарядом. При этом рабочий диапазон находится в интервале температур 1600–1750 K, что на 500–700 K выше, чем при оптимальных условиях рис. 1 и 2. На рис. 4 видно, что отличие температуры поверхности фуллерита в зависимости от знака заряда формируемых фуллеренов и длительности задержки имеет величину в пределах 100–1300 K. Природа отмеченного отличия температуры фуллерита состоит в том, что при формировании потока положительных ионов энергия луча лазера расходуется на испарение и ионизацию (ЭИ<sub>i</sub>) фуллеренов. Но при формировании потока фуллеренов под

действием положительного извлекающего напряжения испаренный фуллерен захватывает  $\pi$ -электрон с энергией сродства ( $C\Xi_i$ ). Таким образом, в результате процесса ионизации и сродства пара фуллеренов имеет отличие по энергии образования

$$\Delta E = C\Xi_i + \Xi\text{И}_i \leq 2\varphi_{\infty}, \quad (4)$$

где величина  $\varphi_{\infty} = 5.37$  eV — работа выхода листа графита [7]. Расчеты для фуллеренов  $C_{20}\text{--}C_{150}$  показали,



**Рис. 4.** Зависимости величины пика фуллеренов  $C_{60}^-$  — кривая 1,  $C_{70}^-$  — кривая 2, температура фуллерита при формировании ионов фуллеренов с отрицательным зарядом — кривая 3 и ионов фуллеренов с положительным зарядом — кривая 4 от длительности задержки  $\tau$  извлекающего напряжения.

что величина  $\Delta E = C\Xi_i + \Xi I_i = 10.6 \pm 0.2$  eV. Из соотношения (4) видно, что масс-спектры положительно и отрицательно заряженных фуллеренов существенно отличаются. При формировании потока ионов с отрицательным зарядом вся энергия луча лазера расходуется на нагрев фуллерита. Поэтому существует значительное отличие температуры на поверхности от знака заряда и при формировании потока фуллеренов с отрицательным зарядом достигается температура  $T_{\max} = 2950$  K.

### 3. Определение оптических свойств фуллерита

По принятой модели процесса сублимации [15] для фуллерита смеси величина слоя поглощения  $L$  лазерного излучения определяется по формуле, подобной уравнению Эйнштейна для диффузии:

$$L = (2\kappa\tau_1)^{0.5}, \quad (5)$$

где  $\kappa = \kappa/C_p\rho$  — коэффициент температуропроводности,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $C_p$  — удельная теплоемкость фуллерита,  $\rho$  — удельная плотность материала,  $\tau_1$  — экспериментально определяемая длительность процесса. Расчет величины слоя поглощения  $L$  проводится по данным преобладающей составляющей материала образца — фуллерита  $C_{60}$ : величина коэффициента  $\kappa = 0.4$  [7], величина теплоемкости материала в зависимости от температуры имеет величину  $C_p = 0.2 + 0.002T$ , которая была получена экстраполяцией данных для фуллерита  $C_{60}$  [15],  $\rho = 1.7 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [7,15].

Подстановка численных значений величин в уравнение (5) показывает, что слой поглощения излучения имеет величину  $L \approx 1.4 \cdot 10^{-6}$  m, и величина коэффициента поглощения излучения фуллерита смеси:

$$k^* = 0.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}. \quad (6)$$

Расчет был проведен по данным AutoFlex (Bruker, Germany)  $N_2$ -лазера при плотности мощности излучения  $W = 0.33$  MW/cm<sup>2</sup>.

### Заключение

1. Под воздействием луча лазера с плотностью мощности излучения  $W \leq 0.1$  MW/cm<sup>2</sup> на поверхности фуллерита смеси достигается температура  $T \leq 1000$  K, на поверхности преимущественно происходит сублимация. При плотности мощности излучения импульсного лазера  $W > 0.1$  MW/cm<sup>2</sup> температура поверхности  $T > 1000$  K, на поверхности интенсивней происходит деструкция материала, и образуются вторичные наноструктуры, изначально отсутствующие в исходном материале.

2. Масс-спектры фуллеренов с положительным и отрицательным зарядами отличаются по природе образования знака заряда кластера, и по энергии образования на величину  $\Delta E = (10.6 \pm 0.2)$  eV.

3. Коэффициент поглощения фуллерита для излучения с длиной волны  $\lambda = 337$  nm при плотности мощности излучения  $W = 0.33$  MW/cm<sup>2</sup> имеет величину  $k^* = 0.7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ .

Авторы признательны Л.Л. Федоренко за конструктивные замечания.

### Список литературы

- [1] Разумов В.Ф. // Нанотехнологии. Наука и производство. 2010. Вып. 1. № 6. С. 5–9.
- [2] Летенко Д. Г., Никитин В.А., Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Иванов А.С. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 12. С. 1944–1952.
- [3] Hillenkamp F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. N 24. P. 193A–203A.
- [4] Касумов М.М., Вьюнов О.И. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 00.
- [5] Rao A.M., Ping Zhou, Kai-An Wang, Hager G.T., Holder J.M., Ying Wang, Lee W.-T., Xiang-Xin Bi, Eklund P.C., Cornett D.S., Duncan M.A., Amster I.J. // Science. 1993. Vol. 259. P. 955–957.
- [6] Шестаков А.Ф. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI. № 5. С. 121–129.
- [7] Сидоров Л.Н., Юровская М.Л., Борщевский Л.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
- [8] Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 2. С. 107–117.
- [9] Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Ferro D. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. N 38. P. 14052–14057.
- [10] Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Bardi G. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 23. P. 9815–9819.
- [11] Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J.-L., Bethoux O., Perroux M. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 278–281.
- [12] Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН 1996. Т. 166. № 8. С. 893–897.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1233.
- [14] Касумов М.М., Осауленко Л.В., Покропивный В.В. // Укр. хим. журн. 2007. Т. 63. Вып. 12. С. 77–82.
- [15] Бланк В.Д., Нурждин А.А., Прохоров В.М., Баграмов Р.Х. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1387–1389.