

Формула для определения температуры поверхности фуллерита смеси C_{60} , C_{70} по масс-спектру

© 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 6 декабря 2013 г. В окончательной редакции 21 июля 2014 г.)

Расчетом показано, что под действием энергии луча импульсного лазера в потоке сублимации фуллерита смеси, включающей C_{60} и C_{70} , кинетическая энергия частиц значительно больше энергии взаимодействия частиц — $kT \gg E$. На этом основании впервые при использовании уравнений газокинетики и данных потока эффузии фуллеренов, полученных методом Кнудсена, выведена формула для определения температуры поверхности фуллерита по данным масс-спектра. Приведено сравнение данных расчета и известных экспериментов. Отмечены особенности методики измерения температуры. Даны примеры расчета температуры при использовании других методов нагрева.

Введение

Лазерная масс-спектрометрия с ионизацией поверхности (SALDI-TOF MS) и с ионизацией матрицы (MALDI-TOF MS) используется при изучении состава и относительного содержания многоатомных компонент в комплексных структурах. В основе метода — времяпролетный анализ структур испаренных/ионизированных под действием луча импульсного лазера [1].

Метод широко используется для исследования органических компонентов [2,3], сверхпроводящих структур и керамики [4], (металло-) фуллеренов [5,6]. Но важнейший параметр процесса испарения/ионизации — температура поверхности образца, определяющая процесс сублимации, полимеризации, деструкции кристаллитов и молекул составляющих структур, — обычно остается неопределенной. Однако при необходимости разрабатываются специальные методики измерения или контроля температуры с использованием дополнительных приборов.

В работах [2,3] при лазерной масс-спектрометрии органических компонентов для определения температуры поверхности использовались энергетические расчеты, в которых учитывались параметры исследуемого материала и параметры луча лазера. Контроль измерений осуществляли известным в литературе ИК-термометром и фотометрированием исследуемого участка материала.

Очевидно, возникал вопрос, каким образом можно упростить процесс определения температуры поверхности или более радикально, как эту задачу решить с имеющимся масс-спектром, не привлекая для измерений дополнительных приборов и/или методик.

Предполагаем, что в масс-спектре, содержащем линии частиц потока испарения, содержится информация о температуре поверхности, с которой частицы испарились. Для определения температуры вычисляли величину отношения данных масс-спектров двух частиц. В результате преобразования полученного выражения потока испарения была установлена зависимость температуры

поверхности от данных масс-спектра. Далее представляется подробное изложение этой методики определения температуры.

В настоящей работе исследуются: продукт электродугового синтеза — фуллерены и масс-спектр полученного фуллерита смеси из них, включающий наиболее устойчивые C_{60} и C_{70} структуры. Данные объекты проявляются в результате последовательности процессов с большим количеством частиц. Это процессы: синтез фуллеренов в электродуговом разряде, сбор фуллереновой сажи со стен разрядной камеры, экстракция фуллеренов в растворитель, фильтрация фуллеренов от аморфной составляющей, и после удаления растворителя на подложке образуется фуллерит, который вводится в масс-спектрометр. На поверхности фуллерита под действием серии импульсов лазера и ускоряющего напряжения создаются условия для формирования с поверхности фуллерита потока ионов, который регистрируется электроникой в виде масс-спектра. Процессы в отдельности известны [6].

Цель настоящей работы — найти аналитическую связь параметров масс-спектра с температурой поверхности фуллерита смеси C_{60} , C_{70} , полученного электродуговым методом.

Предполагая использование метода SALDI-TOF MS, приводится расчет процесса сублимации образца фуллерита смеси, помещенного в масс-спектрометр, например, AutoFlex (Bruker, Germany).

Теоретический анализ

Фуллерит образуют прочные, но слабо взаимодействующие фуллерены. Особенность материала проявляется в заметной сублимации фуллеренов уже при температуре ~ 400 К [7].

Для количественной оценки процесса сублимации проведем расчет для одной из компонент смеси. Исходим из физических констант фуллерита C_{60} [6]: длина межмолекулярной связи $L\{C_{60}-C_{60}\} = 2R \approx 10$ Å,

Величины коэффициентов A_j , B_j и величины потоков испарения фуллеренов $C_{60}-I_{60}$, $C_{70}-I_{70}$, рассчитанные с использованием уравнений (2)–(4) при заданных величинах температуры поверхности образца

Фуллерит C_j	A_j , К [6]	B_j [6]	Величина тока j -фуллерена I_j , А при температуре образца T , К		
			400	500	1000
C_{60}^*	8738 ± 472	10.85 ± 0.76	$0.793 \cdot 10^{-14}$	$0.166 \cdot 10^{-9}$	0.064
C_{70}^{**}	9768 ± 774	11.23 ± 1.49	$0.468 \cdot 10^{-16}$	$0.321 \cdot 10^{-11}$	0.013

Примечание. * Температурный интервал экспериментальных измерений 560–990 К. ** Температурный интервал экспериментальных измерений 650–904 К.

энергия связи $E_0 = 1.6$ eV. При температуре $T \sim 10^3$ К ($kT \approx 0.086$ eV) с поверхности фуллерита образуется поток сублимации, в котором расстояние между фуллеренами $2R^* \approx 100$ Å, и энергия парного взаимодействия фуллеренов определяется из соотношения $E = E_0(R/R^*)^\alpha$, где $\alpha > 4$, так как силы Ван-дер-Ваальса возникают при поляризации взаимодействующих кластеров [8]. При подстановке в последнее равенство численных значений расчет показал, что в потоке кинетическая энергия частиц C_{60} (и C_{70}) многократно превышает энергию парного взаимодействия частиц $kT \gg E$. С учетом этого, далее проводится расчет процесса испарения фуллерита.

Для упрощения вычислений сублимация представляется в виде единого потока j -фуллеренов. В приповерхностном пространстве фуллерита выполняются обычные для идеального газа соотношения: поток хаотического (теплого) движения сублимированных частиц $I_j = 0.25en_jv_{js}$ и давление пара $p_j = n_jkT$, где n_j — концентрация частиц в газовой фазе. Из этих соотношений было получено равенство $p_j = 4kTI_j(ev_{js})^{-1}$, где s — поверхность испарения, k — постоянная Больцмана, T [К] — температура поверхности фуллерита, $v_j = [8kT(\pi m_j)^{-1}]^{0.5}$ — средняя скорость частиц, $m_j = 12n_jm_p$ — масса условного j -фуллерена с числом n_j атомов углерода, m_p — масса протона. После упрощений и подстановок численных значений в потоке сублимации j -фуллеренов давление определяется из равенства

$$p_j = 8.236 \cdot 10^{-6} I_j (es)^{-1} (Tm_j)^{0.5}. \quad (1)$$

Уравнением (1) установлена аналитическая связь между величинами сублимации. Это известное уравнение Герца–Кнудсена представлено для j -фуллеренов. Дальнейшие преобразования уравнения (1) связаны с использованием зависимости величины парциального давления в потоке от рода частиц смеси (C_{60} , C_{70}) при заданной температуре T потока.

Если величина поверхности испарения $s = 10^{-6}$ м², то при подстановке в уравнение (1) численных значений массы фуллеренов C_{60} , C_{70} получаются соответственно величины парциального давления компонент потока

$$p_{60} = 63.8 T^{0.5} I_{60}, \quad (2)$$

$$p_{70} = 68.9 T^{0.5} I_{70}. \quad (3)$$

В зависимости от температуры поверхности T^* в масс-спектрометре поток испарения фуллеренов при давлении насыщенного пара p_j , как и для других материалов [6,9], имеет вид

$$\lg p_j = -A_j/T^* + B_j, \quad (4)$$

где величины постоянных коэффициентов A_j , B_j для j -фуллеренов (C_{60} , C_{70}) были определены методом эффузии Кнудсена [6]. Полагаем, что температура в потоке испарения фуллеренов уравнений (1)–(3) и температура поверхности потока ионов уравнения (4), сформированного под действием ускоряющего ионы напряжения, являются единой величиной $T = T^*$.

Для нескольких величин температуры поверхности были выполнены расчеты и представлены с точностью до 3% величины тока ионов фуллеренов C_{60} и C_{70} при численных значениях коэффициентов A_j , B_j [6]. Результаты расчетов даны в таблице, из данных которой видно, что при температуре 400 К величина отношения потоков ионов I_{60}/I_{70} фуллеренов C_{60}/C_{70} составляет более 2 порядков, и с увеличением температуры величина отношения уменьшается.

Из данных таблицы определялся логарифм величины отношения тока ионов C_{60} и C_{70} . Результаты расчета величины $\lg\{I_{60}/I_{70}\}$ в зависимости от температуры поверхности для трех заданных температур представлены на рис. 1 в виде линии a , которая экстраполирует расчет на широкий диапазон температур. На рис. 1 в виде двух точек приведены данные b — экспериментальные результаты [10], которые подробно рассмотрены в заключительной части.

В соответствии с расчетом точки, расположенные на линии a , получаются в условиях равновесной сублимации. Для точек, размещенных выше/ниже равновесной линии, количество фуллеренов C_{60}/C_{70} в потоке превышает равновесную величину.

Уравнение линии равновесной сублимации с поверхности фуллерита смеси — линия a по форме, аналогичной уравнению (4), имеет вид

$$\lg(I_{60}/I_{70}) = D/T - E, \quad (5)$$

где величины термодинамических коэффициентов фуллерита смеси уравнения (5), равные $D = 1032$ и $E = 0.35$, были определены по данным линии a рис. 1.

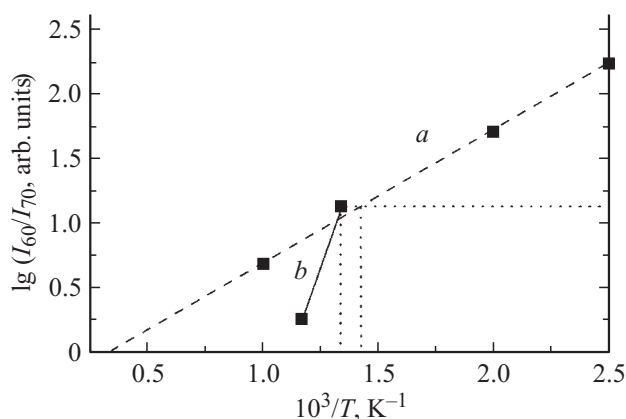


Рис. 1. Зависимость величин отношения тока (пиков) фуллеренов C_{60} и C_{70} $\lg(I_{60}/I_{70})$ от температуры $10^3/T, K^{-1}$. Линия a построена по данным таблицы, линия b — по данным [10].

После преобразований и подстановки численных значений коэффициентов фуллерита в уравнении (5) была установлена закономерность в форме уравнения (6): при сублимации продукта дугового синтеза в виде смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} температура поверхности фуллерита в зависимости от величины отношения пиков тока фуллеренов I_{60}/I_{70} масс-спектра определяется по формуле

$$T = 1032 / [0.35 + \ln(I_{60}/I_{70})]. \quad (6)$$

Уравнение (6) имеет особенность, которая реализуется при $I_{60}/I_{70} = 1$ — равенстве величин пиков. На рис. 1 этому случаю соответствует точка пересечения с осью абсцисс равновесной линии a . Особенность проявится при температуре поверхности фуллерита $T_0 \approx 2950$ К.

Относительная погрешность вычисления температуры определялась, исходя из установленной функциональной зависимости (6) и ошибок аргументов, согласно методике [11] по соотношению

$$\delta_T = \{[0.35 + \lg(I_{60}/I_{70})] \ln 10\}^{-1} [\delta_{60} + \delta_{70} + \delta_1 + \delta_2], \quad (7)$$

где δ_{60} и δ_{70} — относительные ошибки измерения интенсивности масс-спектра фуллеренов C_{60} и C_{70} , которые получаются из отношения абсолютной ошибки измерения пика фуллерена, $\delta_1 = 2$ ppm — приборная погрешность интенсивности, согласно спецификации прибора [12], δ_2 — погрешность, связанная с округлением параметров в полуэмпирической формуле (6). Из уравнения (7) и данных рис. 1 видно, что погрешность вычислений температуры меньше при температуре $T < 1000$ К. Подстановка численных значений в (7) дала величину относительной погрешности величины температуры $\delta_T \approx 1-3\%$.

Формула (6) была выведена и используется для измерений температуры поверхности фуллерита смеси C_{60} , C_{70} , полученного электродуговым методом, если в потоке сублимации фуллеренов выполняются условия, характерные для идеального газа. При использовании

формулы (6) необходимо также учитывать, что фуллерит смеси C_{60} , C_{70} является открытой системой и состоит из компонентов, отличающихся по интенсивности испарения. Особенность подробнее рассмотрена далее при анализе экспериментальных результатов [10].

Сравнение расчета с экспериментом

Проверку расчетов уравнения (6) проведем по данным b [10] (это единственный найденный в литературе результат, относящийся к существованию рассматриваемого процесса), где приведены масс-спектры, полученные из углеродного конденсата после вторичной конденсации. Первичный конденсат был получен при омическом нагреве графитового (степень чистоты 99.99) стержня. Вторичное испарение частиц из напыленного методом Кнудсена слоя толщиной в несколько микрон проводилось под действием KrF-лазера. Ионизация и масс-спектр потока сублимации при температуре 500 и 600°C были получены с использованием ArF-лазера.

По данным b [10] рис. 1 в точке, полученной при температуре ячейки $T_{\max} = 773$ К, величина отношения пиков масс-спектра $C_{60+}/C_{70+} = 12$. По уравнению (6) такая величина отношения величин пиков C_{60+}/C_{70+} достигается при температуре $T_1^* = 721$ К, и экспериментальная величина больше расчетной температуры на $\Delta T_1^* = 52$ К. Вторая точка данных b [10] рис. 1 была получена при температуре $T_{\max} = 873$ К; при этом величина отношения пиков масс-спектра $C_{60+}/C_{70+} = 2.1$. Расчет по уравнению (6) для такой величины отношения пиков дает температуру $T_2^* = 1536$ К, экспериментальная величина больше расчетной на $\Delta T_2^* = 663$ К.

Заметим, что в работе [10] приведены температуры максимальные, т. е. реальные температуры, по-видимому, не соответствуют приведенным, поскольку температура ячейки изменялась в процессе измерения. На эту же особенность показывает приведенный далее оценочный расчет, и действительные величины отклонения расчета от эксперимента имеют величины $\Delta T_1 < 52$ К и $\Delta T_2 > 663$ К. Отклонения, связаны с тем, что в течение процесса установления заданной в эксперименте температуры поверхности образца происходит относительно большее испарение легкой компоненты спектра C_{60} по сравнению с компонентой C_{70} . Ввиду этого величина отношения токов в знаменателе уравнения (6) уменьшается, что ведет к фиктивному увеличению величины определяемой температуры, увеличивается отличие расчета от эксперимента и отличие больше при высокой температуре.

По данным b проводился оценочный расчет. По уравнению (6) при температурах 773 и 873 К интенсивность сублимации фуллеренов C_{60} составляют $1.25 \cdot 10^{15}$ и $23 \cdot 10^{15}$ частиц/с. С поверхности фуллерита C_{70} при тех же температурах поток сублимации $0.125 \cdot 10^{15}$ и $3.4 \cdot 10^{15}$ частиц/с. Расчет показал, что в потоке сублимации доля C_{60} значительно больше, чем C_{70} . При каждом следующем измерении в потоке сублимации доля C_{60}

уменьшается, но доля C_{70} и расчетная температура увеличиваются. При измерениях необходимо учитывать, что при обычной молекулярной плотности фуллерита C_{60} [6] на площади $s = 1 \text{ mm}^2$ в слое толщиной $10 \mu\text{m}$ содержится $N = 1.44 \cdot 10^{15}$ частиц.

Из расчета для температур 773 и 873 K величины отношения интенсивностей сублимации I_{60}/I_{70} имеют значения 10 и 6.76, и соответствующие температурам точки находятся на линии a — уравнения (6) равновесной сублимации.

Расчеты при использовании других методов нагрева

В работе [13] представлены результаты времяпролетной масс-спектрометрии фуллерита смеси при использовании для нагрева фуллерита смеси пучка ионов и электронов. На рис. 2 приведен времяпролетный масс-спектр образца фуллерита смеси, полученный электродуговым методом. Масс-спектр был получен под воздействием пучка положительных ионов аргона Ar^+ . На рис. 2 величина отношения пиков фуллеренов $\{C_{60}/C_{70}\} = 7.3$. По уравнению (6) с учетом проведенного выше анализа данных [10] такая величина отношения достигается при температуре поверхности $T_{\text{Ar}^+} \leq 850 \text{ K}$.

При исследовании масс-спектра фуллерита использовался также пучок электронов; получена величина отношения пиков ионов фуллеренов $\{C_{60}/C_{70}\} \approx 50$, которая по уравнению (6) соответствует температуре поверхности образца $T_e \leq 500 \text{ K}$.

На масс-спектрометре MX-1320 [14] проводился подогрев подложки фуллерита смеси электрическим током. Образец фуллерита смеси был сформирован на подложке в виде Au-нити диаметром 0.3 mm из нескольких капель бензольного раствора фуллеренов дугового синтеза. После удаления растворителя по принятой методике проводился нагрев образца. Температура образца определялась по величине электрического тока подогрева подложки. Опыты с Au-нитью показали, что величина отношения токов фуллеренов C_{60}/C_{70} , рассчитанных по уравнению (6) для температуры $T \approx 400 \text{ K}$, близка к величине, полученной экспериментально.

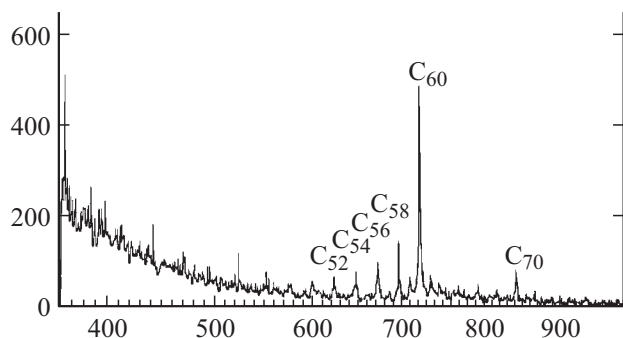


Рис. 2. Масс-спектр образца фуллеренов электродугового разряда, полученного под действием пучка ионов Ar^+ с энергией 5 kV [12]

Заключение

Уравнение (6) выведено на основе законов физики (идеальный газ, уравнения газокинетики и Герца–Кнудсена), известных физических параметров материала (длина межмолекулярной связи, энергия связи в кристаллите) и имеет экспериментальное подтверждение.

В соответствии с впервые выведенной формулой поток испарения зависит от температуры поверхности и не зависит от метода нагрева и материала подложки.

Предложенная методика определения температуры поверхности имеет преимущество при исследовании нанослойных образцов. В таких образцах соотношение между компонентами образца существенно меняется при каждом последующем измерении. Преимущество данной методики состоит в том, что для измерения температуры поверхности образца не требуется использовать ИК-прибор, показания которого необходимо корректировать с учетом фотометрического равновесия для заданной поверхности исследуемого материала.

Часть материала настоящей работы представлена в тезисах доклада [15].

Список литературы

- [1] Hillenkamp F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T. // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. N 24. P. 193A–203A.
- [2] Alimpiev S., Nikiforov S., Karavanskii V., Minton T., Sunner J. // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. N 4. P. 1891–1901.
- [3] Alimpiev S., Grechnikov A., Sunner J., Karavanskii V., Simanovsky Ya., Zhabin S., Nikiforov S. // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 014 711–1–19.
- [4] Козлов Б.Н., Пылюгин И.И., Щебелин В.Г., Булгаков А.В., Майоров А.П., Предтеченский М.Р. // *ЖТФ.* 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 154–167.
- [5] Карев И.Е., Бубнов В.П., Ягубский Э.Б. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. № 11. С. 2067–2071.
- [6] Сидоров Л.Н., Юровская М.Л., Борщевский Л.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
- [7] Казаченко В.П., Рязанов И.В. // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. Вып. 21. С. 52–59.
- [8] Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1987. 832 с.
- [9] Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. 622 с.
- [10] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // *УФН.* 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
- [11] Яковлев К.П. Математическая обработка результатов измерений. М.: 1953.
- [12] Bruker Daltonics. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.bruker.com/ru/products/mass-spectrometry-and-literature/literature-room.html?eID=dam_frontend_push&stream=1&docID=57554.
- [13] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature.* 1990. Vol. 347. N 6291. P. 354–358.
- [14] Головатый В.Г., Шабельников В.П., Шпаковский И.В. // *ПТЭ.* 1985. № 6. С. 142–144.
- [15] Kasumov M.M. Modern problems of surface chemistry and physics. Abstracts. Kyiv 18–21 May. 2010. P. 380–381.