

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПО ДАННЫМ ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.Б. КАРПЕНКО, В.С. КУЦЬ, С.В. СНЕГИР, В.А. ПОКРОВСКИЙ

УДК 544.03
©2012

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины
(Ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164; e-mail: alexandr_karpenko@ukr.net)

В работе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследования закономерностей фрагментации фуллера C₆₀. Деструкция C₆₀, нанесенного методом термического осаждения на кремниевую подложку, изучена методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии, при разных значениях мощности лазера. Показано, что интенсивность ионов [C₆₀]⁺ в масс-спектре линейно возрастает при увеличении мощности лазера от 30% до 70% максимальной мощности, тогда как относительная степень его фрагментации вначале увеличивается, а затем достигает насыщения при относительной мощности лазера 50%. Предложены два возможных механизма ионизации фуллера C₆₀.

Методом квантовой химии рассчитаны электронное строение молекулярных C_{60-2n} и катионных [C_{60-2n}]⁺ форм фуллеренов, где n = 0, 1, 2, 3, 4 определяет количество потерянных фрагментов C₂. Определены значения граничных молекулярных орбиталей (E_{ВЗМО} и E_{НВМО}), адиабатические потенциалы ионизации и сродство к электрону.

1. Введение

Лазерная десорбция/ионизация (ЛДИ) в сочетании с времяпролетным анализатором может быть успешно применена к изучению структуры углеродных материалов на основании анализа процессов их ионизации и фрагментации, в частности к фуллерену C₆₀ и его производным. Более того, метод позволяет генерировать новые фуллереноподобные формы углерода, которые отсутствуют в исходном образце. Как отмечено в работе [1], существует принципиальная разница в масс-спектрах, полученных для различных аллотропных форм углерода. Из анализа масс-спектров графита и алмаза, полученных методом распада после ионного источника, следует, что при их лазерно-десорбционной ионизации не происходит формирования частиц с фуллереноподобными структурами. Такой вывод связан с наблюдаемой тенденцией к фрагментации продуктов испарения алмаза и графита путем отщепления нейтрального фрагмента C₃, то-

гда как фуллерен C₆₀ при взаимодействии с лазерным излучением демонстрирует интенсивную потерю нейтрального фрагмента C₂, что характерно только для молекул фуллеренов.

В работе [2] показано, что для фуллера C₆₀, нанесенного на поверхность полированного кремния из раствора в толуоле, существует пороговое значение мощности лазерного облучения, при котором в масс-спектре появляется ион [C₅₈]⁺, наиболее интенсивный фрагмент молекулярного иона фуллера. В этой же работе показано, что при увеличении мощности лазера происходит монотонное возрастание относительной интенсивности ионов-фрагментов с общей формулой [C_{60-2n}]⁺, где n = 1, 2, 3, 4. Ранее при экспериментах в скрещенных пучках ионов фуллера и электронов обнаружена аналогичная фрагментация молекулярного иона [3]. Авторы статьи [3], анализируя зависимость поперечного сечения фрагментации молекулярного иона [C₆₀]⁺ = [C₅₈]⁺ + C₂ от энергии электронов, сделали предположение о том, что при относительно низких значениях энергии налетающих электронов (несколько десятков электрон-вольт) фрагментация молекулярных ионов может быть следствием плазмонного резонанса.

Поскольку в процессе ЛДИ фуллеренов происходит их фрагментация в соответствии с наблюдаемыми масс-спектрами, то ее можно рассматривать как способ получения фуллеренов с дефектной структурой, таких как C_{60-2n}, где n = 1, 2, 3, 4, энергетические и геометрические параметры которых отличаются от таковых для исходной молекулы. В связи с тем, что полное описание энергетических характеристик, структурных факторов и влияния дефектов на образование фрагментов фуллеренов соответствующего состава представляется затруднительным на основании исключительно экспериментальных данных, полученные масс-спектрометрические данные ниже сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов.

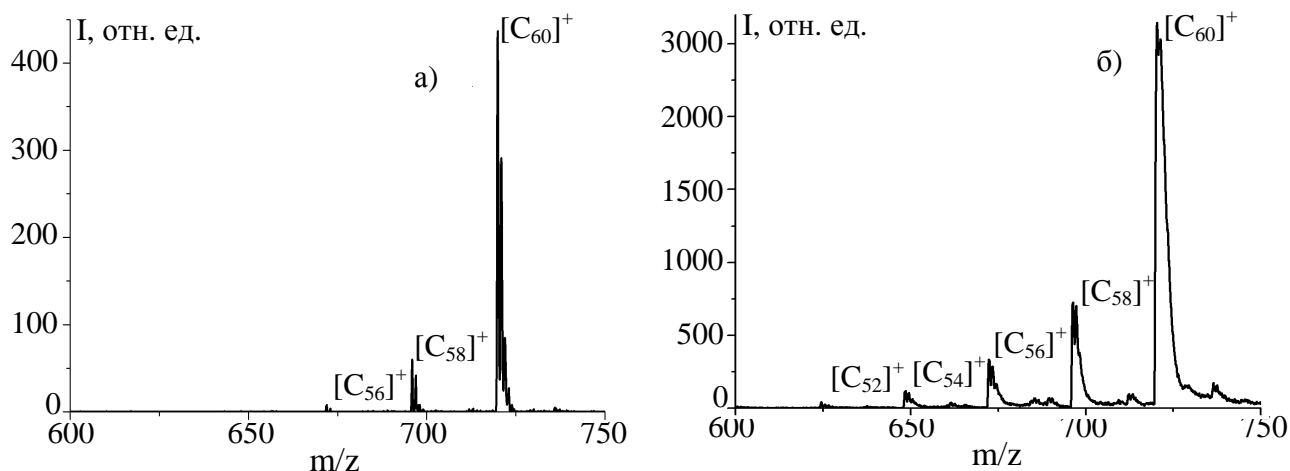


Рис. 1. Масс-спектры ЛДИ фуллерена C_{60} в области молекулярной массы – 720 Да при двух значениях мощности лазера: а – 30%, б – 70 %

2. Материалы и методы

В работе использовался порошок фуллерена C_{60} (MER Corp. чистоты 99,5%). Метод нанесения пленки на поверхность кремния Si(100) описан в работе [4].

Измерения проводились на времяпролетном масс-спектрометре Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics, оборудованном импульсным азотным лазером с длиной волны $\lambda = 337$ нм при длительности импульса 3 нс.

Приведенные в работе масс-спектры записаны для положительных ионов в линейном режиме масс-спектрометрического анализа при следующих параметрах прибора: количество импульсов – 5, частота повторения импульсов – 10 Гц, время задержки – 0 нс.

Масс-спектры были зарегистрированы для разных значений мощности лазера, от 30% до 70% его максимально возможной мощности, с шагом в 10%.

Квантово-химические расчеты проводились методом теории функционала плотности в приближении B3LYP [5,6] с базисным набором 6-31G (d,p) с использованием программы USGAMESS [7].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлены масс-спектры фуллерена C_{60} для двух значений мощности лазера 30 и 70% соответственно. Полученные масс-спектры характеризуются присутствием молекулярного иона фуллерена $[C_{60}]^+$. Причем, как можно видеть из приведенных рисунков, его интенсивность возрастает при увеличении мощности лазера. Поскольку энергия ионизации молекулы фуллерена составляет 7,6 эВ, что

почти в два раза превышает энергию фотона (3,68 эВ), можно предположить, что при образовании молекулярного иона имеют место два конкурирующих механизма ионизации.

Первый механизм обусловлен однофотонным поглощением лазерного излучения молекулой фуллерена с последующим туннелированием электрона в зону проводимости подложки, на которой адсорбирована фуллереновая пленка. В то же время локальный нагрев поверхности позволяет новообразованному иону преодолеть силы электростатического изображения и десорбироваться с поверхности в форме $[C_{60}]^+$, если [8] скорость десорбции превосходит скорость деструкции, т. е. в случае, когда величина колебательного возбуждения образовавшегося иона недостаточна для его фрагментации. В этом случае можно ожидать порогового появления молекулярного иона $[C_{60}]^+$ при определенной мощности облучения, с последующим монотонным ростом его интенсивности, при отсутствии фрагментации. Именно такая зависимость интенсивности молекулярного иона от мощности лазера наблюдалась при малой мощности в нашем эксперименте, как показано на рис. 2.

Второй механизм может быть связан с поглощением более чем одного фотона и последующим попаданием электронной структуры молекулы или иона C_{60} в область ее плазмонного резонанса [3], что и приводит к ионизации молекулы, десорбции и возможной последующей фрагментации, обусловленной колебательным возбуждением, возникающим в ионе $[C_{60}]^+$ за счет [9] различия равновесных положений атомных ядер углерода в исходной молекуле и сильно возбужденном молекулярном ионе.

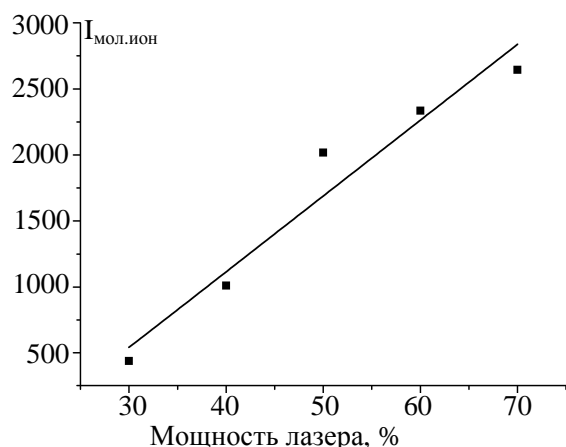


Рис. 2. Зависимость интенсивности молекулярного иона фуллера C₆₀ от мощности лазера

Как следует из рис. 3, при относительно больших энергиях лазерного облучения в масс-спектре, кроме молекулярного иона [C₆₀]⁺ присутствуют также пики, отвечающие фрагментным ионам [C_{60-2n}]⁺, где $n = 1, 2, 3, 4$ характеризует глубину фрагментации молекулярного иона. Такой состав масс-спектра вообще характерен для лазерно-иницированной ионизации и фрагментации фуллеренов [10]. Как можно видеть из рис. 1, а и б, количество фрагментных ионов увеличивается с повышением мощности лазера от 30% до 70%. При этом, как следует из рис. 3, появление ионов [C_{60-2n}]⁺ происходит при тем большей мощности лазера, чем большее число фрагментов C₂ удалено из молекулярного иона. Как показывают квантово-химические расчеты, приведенные ниже в таблице, энергия, необходимая для отщепления C₂ от молекулярного и последующих фрагментных ионов, [C_{60-2n}]⁺, во всех случаях превосходит 10 эВ, при энергии фотона 3,68 эВ. Из этого следует, что наиболее вероятным механизмом в формировании ЛДИ масс-спектра фрагментов является многофотонное возбуждение молекулы или иона фуллера в области плазмонного резонанса с последующей фрагментацией.

Относительная интенсивность заряженных фрагментов сначала возрастает линейно с увеличением мощности лазера, а затем характеризуется насыщением в интервале от 50% до 70%. Это может указывать, на наш взгляд, на достижение квазистационарного состояния молекулярных ионов и фрагментов в горячем пятне на поверхности и над поверхностью мишени в указанном интервале мощности. Такая зависимость существенно отличается от зависимости, полученной в работе [2], где наблюдалось не

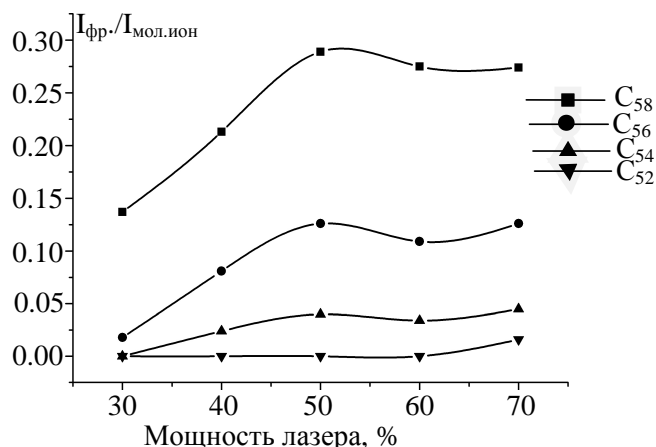


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности фрагментных ионов [C₅₈]⁺, [C₅₆]⁺, ..., [C₅₂]⁺ от мощности лазера

насыщение, а монотонное возрастание относительной интенсивности фрагментных ионов при увеличении мощности. Причиной расхождения может быть различие в структуре фуллереновых пленок, подвергавшихся облучению, поскольку они были сформированы различными методами. При этом абсолютная интенсивность молекулярного иона фуллера в работе [2], как и в нашем случае, возрастала во всем интервале изменения мощности лазера (см. рис. 2). Насыщение, характерное для относительной интенсивности фрагментов с увеличением мощности лазера, предположительно объясняется тем, что возрастание лазерно-иницированного ионного тока начинает с некоторого момента определяться геометрическим увеличением горячего пятна над поверхностью подложки, при сохранении физических условий ионизации молекул C₆₀ и фрагментации ионов.

4. Квантово-химические расчеты

Для детального анализа механизма фрагментации однозарядного молекулярного иона фуллера C₆₀ были проведены квантово-химические расчеты, результаты которых представлены на рис. 4, 5 и суммированы в таблице.

Из литературы известно [11–13], что реакция фрагментации C₆₀⁺ может осуществляться по схеме [C₆₀]⁺ → [C_{60-2n}]⁺ + nC₂, ($n = 1, 2, 3, 4$) двумя путями: удалением фрагмента C₂ по связи 6-6 (соединяющей два гексагональных кольца, связь 1-2, рис. 4) и по связи 5-6 (соединяющей гексагональное и пентагональное кольца, связь 2-3, рис. 4). В первом случае образуются дефекты 4-8-4, а во втором – 5-7-5. Проведенные расчеты показывают, что при осуществлении

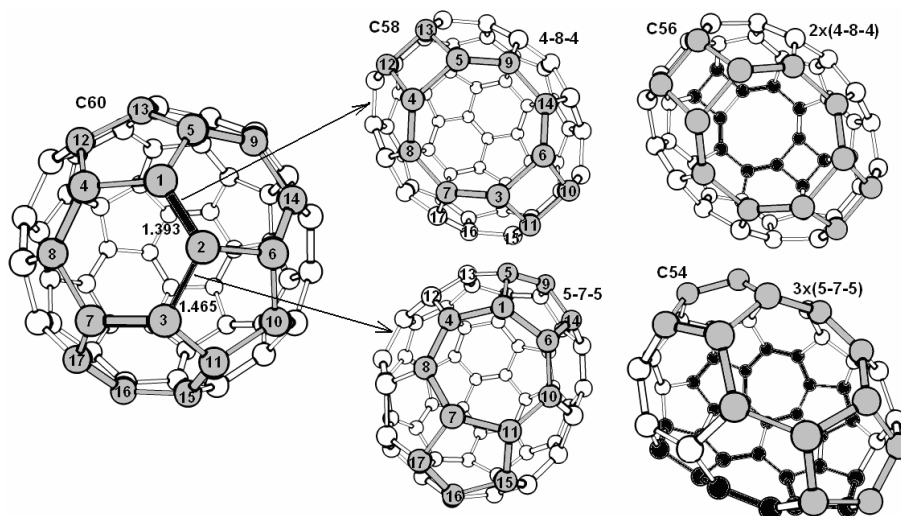


Рис. 4. Структура дефектных фуллеренов при удалении фрагментов C_2 по связям 6-6 (связь 1-2, дефект 4-8-4) и 5-6 (связь 2-3, дефект 5-7-5)

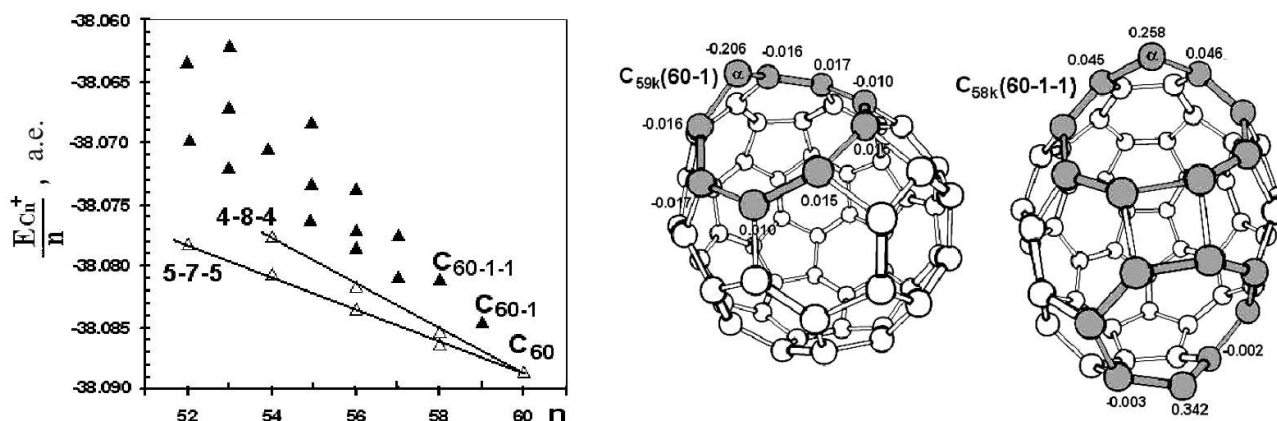


Рис. 5. Нормированные на количество атомов углерода (n) полные энергии связывания $E_{C_n}^+/n$ дефектных структур фуллерена C_{60} (а), структура и спиновые плотности на дефектах в однозарядных катионных кластерах $C_{59}(60-1)$ и $C_{58}(60-1-1)$ (б)

Энергетические характеристики фрагментных ионов $[C_{60-2n}]^+$

| Дефект | n | $E([C_n]^+)$, а.е. | $E([C_{n-2}]^+ + C_2)$, а.е. | ΔE_{C_2} , эВ | I_p , эВ | E_a , эВ |
|--------|-----|---------------------|-------------------------------|-----------------------|------------|------------|
| | 60 | -2285,316191 | -2284,869506 | 12,16 | 7,42 | 2,20 |
| 4-8-4 | 58 | -2208,946997 | -2208,508949 | 11,92 | 6,94 | 2,91 |
| 4-8-4 | 56 | -2132,571277 | -2132,145456 | 11,59 | 6,64 | 3,85 |
| 5-7-5 | 58 | -2209,005346 | -2208,570367 | 11,84 | 6,78 | 2,88 |
| 5-7-5 | 56 | -2132,673980 | -2132,245814 | 11,65 | 6,57 | 3,46 |
| 5-7-5 | 54 | -2056,357003 | -2055,937697 | 11,41 | 6,40 | 3,89 |
| 5-7-5 | 52 | -1980,064956 | -1979,937367 | 11,20 | 6,02 | 4,48 |

Первый столбец – вид дефектов; n – число атомов углерода; E – полные энергии ионов в исходном и диссоциированном состоянии, ΔE_{C_2} – энергии адиабатического удаления C_2 из иона; I_p , E_a – потенциал ионизации и средство к электрону соответственно

реакции $[C_{60}]^+ \rightarrow [C_{58}]^+ + C_2$ для удаления фрагмента C_2 по связи 5-6 (образования дефекта 5-7-5) необходима энергия на 1,20 эВ меньшая по сравнению с удалением C_2 по связи 6-6 (образование дефекта 4-8-4). Полученные результаты согласуются как с литературными данными [6], так и с тем, что связь 5-6 (2-3, рис. 4) более длинная, а значит и менее прочная, чем связь 6-6 (1-2, рис. 4). Кроме того, это может свидетельствовать о том, что в механизме формирования дефектов в процессе фрагментации C₆₀ более важную роль играют дефекты 5-7-5, а не 4-8-4. Расчеты показывают также (рис. 5, а), что при последовательном удалении из $[C_{60}]^+$ фрагментов nC_2 (образование дефектных структур $n = 1, 2, 3, 4$; обозначенных светлыми точками на рис. 5, а), образуются более стабильные дефектные структуры, чем при удалении последовательно одного, двух, трех или более атомов углерода (черные точки, рис. 5, а). Действительно, впервые рассчитанные методом функционала плотности величины $\Delta E_C = E_{[C_{59}]^+ + C} - E_{[C_{60}]^+}$ (13,72 эВ, рис. 5, б), $\Delta E_{C_2} = E_{[C_{58}]^+ + C_2} - E_{[C_{60}]^+}$ (12,16 эВ, рис. 4) и $\Delta E_{2C} = E_{[C_{58}]^+ + 2C} - E_{[C_{60}]^+}$ (23,53 эВ, рис. 4, связь 2-3) дают основание полагать, что при фрагментации $[C_{60}]^+$, образовавшегося под действием лазерного излучения, термодинамически выгодным процессом является только удаление фрагмента C_2 , поскольку удаление одного атома углерода требует энергетических затрат больше на 1,56 эВ, а одновременно двух атомов углерода из двух разных положений в $[C_{60}]^+$ – на 8,81 эВ. Кроме того, из рис. 5, б, следует, что в дефектных структурах $[C_{59}(60-1)]^+$ и $[C_{58}(609-1-1)]^+$ появляются атомы углерода C_α с нескомпенсированными валентностями (–0,206 и 0,258 соответственно), что свидетельствует о большой реакционной способности и нестабильности данных состояний. Последнее может играть существенную роль при агрегации возбужденного фуллерена и его фрагментов с образованием дефектных структур типа $[C_{120-2m}]^+$, где $m = 1, 2, 3, \dots$, которые наблюдались в работе [14].

5. Выводы

В работе экспериментально (методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии) и теоретически (методом теории функционала плотности) исследованы закономерности ионизации молекул и фрагментации однозарядных молекулярных ионов фуллерена C₆₀, нанесенного на кремниевую подложку методом термического осаждения. Показано, что ионы $[C_{60}]^+$ появляются в масс-спектре при мощности лазера 30% максимальной мощности, затем их

интенсивность линейно возрастает, а относительная степень фрагментации вначале растет, а затем достигает насыщения при относительной мощности лазера 50%.

Методом квантовой химии рассчитаны полные энергии связывания $[C_{60}]^+$ и его однозарядных фрагментных ионов $[C_{60-2n}]^+$, нормированные на количество атомов углерода, визуализирована структура и спиновые плотности на дефектах в $[C_{59}]^+$ и $[C_{58}]^+$ при последовательном удалении атомов углерода, одного и двух, соответственно. Также определены структуры дефектных фуллеренов при удалении молекулы C_2 по двум различным типам связей молекулярного иона фуллерена, $[C_{60}]^+$. Показано, что энергии одного фотона недостаточно для объяснения наблюдаемого масс-спектра десорбционной ионизации и фрагментации фуллерена и требуется привлечение многофотонного взаимодействия молекулы C₆₀ с лазерным излучением, предположительно по механизму плазмонного резонанса.

Рассчитаны молекулярные константы для нейтральных и заряженных молекул и фрагментов C₆₀, а именно: полные энергии, потенциалы ионизации, сродство к электрону для молекулы C₆₀ и ее фрагментов, а также энергии диссоциации ионов с выделением молекулы C_2 из различных положений. Проведенный расчет молекулярных констант может оказаться полезным при интерпретации результатов экспериментов по масс-спектрометрии фрагментации агрегированных фуллеренов в ходе их лазерно-десорбционной ионизации на подложках разной природы.

Авторы благодарны Т.Ю. Громовому за предоставленные образцы C₆₀/Si(100).

1. O. Šedo, M. Alberti, J. Janča, and J. Havel, Carbon **44**, 840 (2006).
2. С.В. Снегир, Т.Ю. Громовый, В.О. Покровский, Металлофиз. Новейшие технол. **28**, 255 (2006).
3. D. Hathiramani, P. Scheier, H. Bräuning, R. Trassl, E. Salzborn, L.P. Presnyakov, A.A. Narits, and D.B. Uskov, Nucl. Instrum. Methods B **212**, 67 (2003).
4. V. Meza-Laguna, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, T. Gromovoy, O. Amelines-Sarria, M. Bassiuk, I. Puente-Lee, and V.A. Basiuk, J. Nanosci. Nanotechnol. **8**, 1 (2008).
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
6. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).

7. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 11, 1347 (1993).
8. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии* (БИНОМ Лаборатория знаний, Москва, 2003).
9. Г. А. Семенов, Е.Н. Николаев, К.Е. Францева, *Применение масс-спектрометрии в неорганической химии*, ("Химия", Ленинград, 1976).
10. М.А. Ходорковский, С.В. Мурашов, Т.О. Артамонова, Л.П. Ракчеева, А.А. Беляева, А.С. Мельников, А.Л. Шахмин, *ЖТФ* **79**, 147 (2009).
11. R.L. Murry, D.L. Strout, G.K. Odom, and G.E. Scuseria, *Nature* **366**, 665 (1993).
12. R.L. Murry and D.L. Strout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **138**, 113 (1994).
13. K.R. Bates and G.E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 29 (1998).
14. B. Kubler, E. Millon, J.J. Gaumet, and J.F. Miller, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 1247 (1996).

Получено 19.12.11

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФРАГМЕНТАЦІЇ ФУЛЕРЕНУ C₆₀ ЗА ДАНИМИ ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦІЙНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ТА КВАНТОВОЇ ХІМІЇ

А.Б. Карпенко, В.С. Куць, С.В. Снегир, В.А. Покровський

Резюме

У роботі представлено експериментальні та теоретичні результати дослідження закономірностей фрагментації фулерену C₆₀. Деструкцію C₆₀, нанесеного методом термічного осадження на кремнієву підкладку, вивчено методом лазерно-десорбційної мас-спектрометрії при різних значеннях потужності лазера. Показано, що інтенсивність іонів [C₆₀]⁺ в мас-спектрі лінійно зростає при збільшенні потужності лазера від 30% до 70% максимальної потужності, тоді як відносний сту-

пінь його фрагментації спочатку збільшується, а потім досягає насичення при відносній потужності лазера 50%. Запропоновано два можливих механізми іонізації фулерену C₆₀.

Методом квантової хімії розраховано електронну будову молекулярних C_{60-2n} і катіонних [C_{60-2n}]⁺ форм фулеренів, де n = 0, 1, 2, 3, 4 визначає кількість втрачених фрагментів C₂. Визначено значення граничних молекулярних орбіталей (ЕВЗМО і ЕНВМО), адіабатичні потенціали іонізації і спорідненість до електрона.

REGULARITIES IN FULLERENE C₆₀ FRAGMENTATION ACCORDING TO LASER-DESORPTION MASS-SPECTROMETRIC AND QUANTUM CHEMICAL DATA

A.B. Karpenko, V.S. Kuts, S.V. Snegir, V.A. Pokrovskiy

O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (17, General Naumon Str., Kyiv 03164, Ukraine; e-mail: alexandr_karpenko@ukr.net)

Summary

Experimental and theoretical results concerning the regularities in the fullerene C₆₀ fragmentation are reported. The destruction of C₆₀ thermally deposited onto a silicon substrate is studied with the use of laser-desorption mass spectrometry and provided various values of laser radiation power. The intensity of [C₆₀]⁺ ions in the mass spectrum is shown to increase linearly, when the laser radiation power grows from 30 to 70% of its maximum. At the same time, the relative degree of C₆₀ fragmentation first increases and then saturates at 50% of the laser power maximum. Two possible mechanisms of fullerene ionization are proposed. The electron structures of molecular, C_{60-2n}, and cationic, [C_{60-2n}]⁺, fullerene forms, where the parameter n = 0 to 4 indicates the number of lost C₂ fragments, are calculated within the quantum chemistry method. The boundary molecular orbitals (EHOMO and ELUMO), adiabatic ionization potentials, and electron affinities are calculated.