

PACS numbers: 33.80.Rv, 68.43.Tj, 79.20.Eb, 79.20.La, 81.05.ub, 81.16.Mk, 82.80.Rt

Особливості йоноформування фуллерену C_{60} в мас-спектрометрії з лазерною десорбцією/йонізацією

О. Б. Карпенко, С. В. Снегір, О. А. Кизима*, Т. В. Тропін*,
М. В. Авдєєв*, В. О. Покровський

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна
*Об'єднаний інститут ядерних досліджень,
вул. Жоліо-Кюрі, 6,
141980 Дубна, Росія*

У роботі методом безматричної лазерної десорбції/йонізації (ЛДЙ) досліджено йоноформування фуллерену C_{60} , осажденного з розчинників з різними фізико-хімічними властивостями. За характером одержаних мас-спектрів встановлено, що процеси йоноутворення при ЛДЙ фуллерену C_{60} , осажденного з N-метил-2-пірролідона (NMP), толуолу (TL), дисульфиду кремнію (CS_2) на поверхню крицевого підложжя, відбуваються по-різному. Встановлено, що присутність молекул розчинника N-метил-2-пірролідона в осадженій фуллереновій плівці стимулює фотополімеризацію фуллерену C_{60} під час ЛДЙ. Виявлено, що процес утворення фуллеренопохідних структур типу $[C_{120-2n}]^+$ та $[C_{180-2n}]^+$ в йонному джерелі мас-спектрометра характерний для фуллерену, осажденного з толуолу, тоді як осадження з CS_2 пригнічує утворення таких структур.

Ion formation of C_{60} fullerene precipitated from solvents with various physical and chemical properties is investigated by matrix-free laser desorption–ionization (LDI). As found from character of obtained mass spectra of fullerene, the processes of ion formation of C_{60} fullerene precipitated onto surface of steel substrate from N-methyl pyrrolidone (NMP), from toluene (TL), and from disulphide carbon (CS_2) occur in different ways in LDI experiment. As found out, the presence of NMP solvent molecules in precipitated fullerene film induces photopolymerization of C_{60} fullerene. As revealed, the formation of fullerene derivative structures such as $[C_{120-2n}]^+$ and $[C_{180-2n}]^+$ in ion source of mass spectrometer is attributed to fullerene precipitated from toluene, whereas precipitation from CS_2 suppresses formation of such structures.

В работе методом безматричной лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) исследовано ионоформирование фуллерена C_{60} , осаждённого из раствори-

лей с разными физико-химическими свойствами. По характеру полученных масс-спектров установлено, что процессы ионообразования при ЛДИ фуллерена C_{60} , осаждённого из N-метил-2-пирролидона (NMP), толуола (TL), дисульфида кремния (CS_2) на поверхность стальной подложки, происходят по-разному. Установлено, что присутствие молекул растворителя N-метил-2-пирролидона в осаждённой фуллереновой плёнке стимулирует фотополимеризацию фуллерена C_{60} во время ЛДИ. Выявлено, что процесс образования фуллеренпроизводных структур типа $[C_{120-2n}]^+$ и $[C_{180-2n}]^+$ в ионном источнике масс-спектрометра характерен для фуллерена, осаждённого из толуола, тогда как фуллерен, осаждённый из CS_2 , подавляет образование таких структур.

Ключові слова: розчини фуллерену C_{60} , плівки C_{60} , мас-спектрометрія з лазерною десорбцією/йонізацією, йоноформування фуллерену.

(Отримано 23 грудня 2011 р.)

1. ВСТУП

Фуллерен C_{60} — одна з алотропних форм вуглецю, що розчиняється в різних органічних розчинниках таких як толуол, бензол, дисульфід вуглецю, тощо. Відомо, що деякі розчинники та їх суміші стимулюють процес агрегації фуллерену в щільноупаковані нанокристали [1]. Дані, одержані методами оптичного вбирання, флюоресценції, динамічного розсіювання світла та сканівної електронної мікроскопії, вказують на те, що процес агрегації фуллерену в розчині починає відбуватися, якщо полярність (діелектрична проникність ϵ) розчинника перевищує деяке критичне значення, зокрема, для фуллерену C_{60} воно становить $\epsilon \approx 12-14$ [2]. Тому в толуолі ($\epsilon = 2,38$) агрегати фуллерену C_{60} не формуються. А у випадку N-метил-2-пірролідона ($\epsilon = 32,2$), як показано методами спектрофотометрії та малокутового розсіювання нейтронів, спостерігається формування агрегатів. Більш того, через місяць після приготування розчину C_{60} /NMP процес агрегатоутворення припиняється, і максимально можливий розмір агрегатів складає близько ≈ 800 нм [3]. Одержані мас-спектрометричні дані для C_{60} /NMP також свідчать про колоїдний характер розчину [4].

Виявлено, що в мас-спектрі присутні піки йонів $N C_{60}$, де $N = 1, 2, \dots, 6$, що принципово відрізняє їх від мас-спектрів, одержаних для інших розчинів C_{60} [5], для яких формування йонів фуллерену є результатом складних йон-молекулярних перетворень. Це може бути викликано різним характером взаємодії між фуллереном і молекулами розчинника, про що свідчить різний колір цих розчинів. При розчиненні C_{60} в NMP зникають характеристичні смуги вбирання, які є характерними для фуллерену, розчиненого в толуолі [6]. Більш того, після частинного випаровування NMP з розчину C_{60} /NMP змі-

нювалися властивості розчинності, одержаної таким чином фуллеренової пасти. Остання просто не розчиняється в простих органічних розчинниках таких, як толуол, дихлорметан і дисульфід вуглецю, тоді як фуллерен, одержаний після повного випаровування толуолу, не змінював свою розчинність [7].

Метою даної роботи було дослідження зв'язку між станом фуллерену в розчині, структурою осажденої плівки і особливостями йоноформування фуллерену C_{60} методом мас-спектрометрії з лазерною десорбцією/йонізацією.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі були використані насичені розчини фуллерену C_{60} (Fullerene Technologies, Росія, чистота $> 99,5\%$) в розчинниках толуол, дисульфід вуглецю, N-метил-2-пірролідон, піридин (Merck, чистота $> 99,5\%$). Приготування розчинів відбувалося шляхом розчинення монокристалічного порошку фуллерену C_{60} з використанням магнетної мішалки протягом 12 годин. Візуальним підтвердженням розчинення порошку була зміна кольору розчинників на фіолетовий (толуол, CS_2) та темно-коричневий (NMP). З метою уникнення окиснення та фотополімеризації фуллерену приготовлені розчини зберігалися в темному місці при кімнатній температурі. Мас-спектрометричні дослідження були виконані на мас-спектрометрі Bruker Daltonics Autoflex II з використанням лінійної та рефлектронної моди відділення йонів. У дослідженнях були одержані мас-спектри позитивних і негативних йонів. Параметри приладу були встановлені такі: кількість пострілів 10, частота 10 Гц, час затримки екстракції 50 нс, пришвидшувальний потенціал 20 кеВ. Мас-спектрометр було обладнано ультрафіолетовим лазером з довжиною хвилі 337 нм. Інтенсивність опромінення варіювалася в області 40–110 мДж/см². З метою досягнення найкращого відтворення йонного струму та уніфікації параметрів досліджень, оптимальною була обрана інтенсивність лазера 110 мДж/см². Досліджувані зразки об'ємом 4 мкл були нанесені на стандартну металеву підкладку та підкладку, виготовлену з монокристалічного кремнію. Після нанесення зразки висушували при кімнатній температурі протягом 30 хв. з подальшим витриманням зразка протягом 5 хв. у камері мас-спектрометра.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рисунку 1, а зображено мас-спектер, одержаний для зразка C_{60}/TL . В області 500–800 Да можна спостерігати найбільш інтенсивний в мас-спектрі пік молекулярного йона $[C_{60}]^+$ (720 Да). Також у цій області присутня група ліній з масами 696, 972, 648, 624, 600,

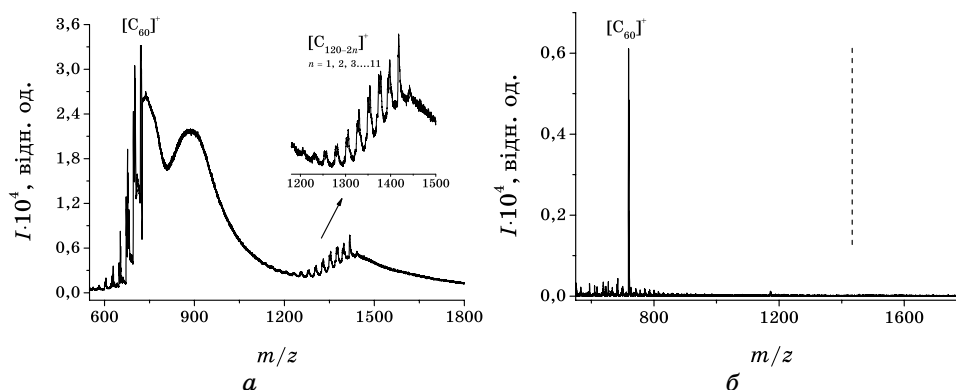


Рис. 1. Мас-спектри позитивних йонів фуллерену C_{60} для зразка (а) C_{60}/TL ; (б) C_{60}/CS_2 . Пунктиром показано позицію відсутнього піка йона $[C_{118}]^+$. Інтенсивність опромінення 110 мДж/см².

576 Да, що відповідають фрагментам молекулярного йона $[C_{60}]^+$ із загальною формулою $[C_{60-2k}]^+$, де $k = 1, 2, \dots, 6$. Утворення таких фрагментів пов'язане з мультифотонним вбиранням лазерного випромінювання молекулами фуллерену, що призводить до їх фрагментації шляхом попарного відщеплення атомів вуглецю (C_2). Відносна інтенсивність піків відповідних фрагментів знижується з поглибленням фрагментації фуллерену. Йони-фрагменти C_{46} , C_{44} , тощо не спостерігалися, що може бути викликане нестабільністю цих структур і, відповідно, їх деструкцією на менші фрагменти. Або ж внутрішньої енергії фрагменту C_{48} недостатньо для його фрагментації, оскільки для протікання такої реакції необхідно подолати певний потенціальний бар'єр. Деталі дослідження процесів фрагментації C_{60} представлені в попередній роботі [8].

У масовому діапазоні 1200–1500 Да можна спостерігати групу піків, що також відрізняються на 24 Да, або на C_2 . Природа цих піків пов'язана з йон-молекулярними реакціями, що протікають в йонному джерелі мас-спектрометра. Відомо, що в результаті зіткнення збуджених нейтральних молекул C_{60} або її фрагментів з йонами може відбуватися їх злиття, наприклад злиття збудженого $[C_{60}]^*$ та йона $[C_{58}]^+$ призводить до утворення $[C_{118}]^+$. Внаслідок цих процесів відбувається утворення фуллеренопохідних структур, спектер яких може бути описаний загальною формулою $[C_{120-2n}]^+$, де $n = 1, 2, \dots, 11$, а максимальна інтенсивність припадає на масу йона $[C_{118}]^+$. Інтенсивність цих піків знижується із зростанням n , що корелює з характером зниження інтенсивності йонів-фрагментів $[C_{60-2k}]^+$ при зростанні k . Зважаючи на те, що $n = n(k)$, граничне значення індексу $n = 11$ відповідає утворенню найменшого за масою йона $[C_{50} + C_{48}]^+$, складові частини якого безпосередньо спостеріга-

ються в мас-спектрі. Таким чином, можна зробити висновок, що в процесі лазерної десорбції/йонізації фуллерену, осажденного з розчину C_{60}/TL на поверхню стандартної металевої підкладки, відбувається утворення високомолекулярних фуллеренопохідних структур шляхом злиття заряджених та нейтральних молекул фуллерену та його фрагментів в йонному джерелі мас-спектрометра.

З вищесказаного логічно було б стверджувати, що, по-перше, процес злиття в йонному джерелі залежить від наявності заряджених і нейтральних форм фуллерену та його фрагментів, які присутні в йонному джерелі при лазерній десорбції/йонізації зразка фуллерену [5]; по-друге, процес десорбції/йонізації фуллерену з плівки і відповідно процес його злиття не повинні залежати від природи розчинника, з якого осаджений фуллерен. Звичайно, останнє твердження є змістовним, якщо розчинник повністю випаровується при формуванні плівки, формуючи кубічну гранецентровану ґратницю.

Всупереч останньому твердженню в мас-спектрі, одержаному з осажденного на металеву підкладку розчину C_{60}/CS_2 , інтенсивності піків, що відповідають йонам фрагментів $[C_{60-2k}]^+$ знаходяться на рівні з фоном. Зважаючи на те, що інтенсивність будь-якого піка мас-спектру, зокрема, і піків фрагментів C_{60} , є відносна характеристика концентрації відповідних йонів в йонному джерелі, можна стверджувати, що йони-фрагменти $[C_{60-2k}]^+$ фуллерену, осажденного з CS_2 , не утворюються, або ж їх утворення пригнічується. В результаті, процес формування фуллереноподібних структур типу $[C_{120-2n}]^+$ також неможливий, про що свідчить відсутність характерних піків в області 1200–1500 Да (рис. 1, б). Потрібно зазначити, що при майже відсутній фрагментації C_{60} для зразка C_{60}/CS_2 інтенсивність його молекулярного йона залишається того ж порядку, що й інтенсивність $[C_{60}]^+$ для зразка C_{60}/TL . У той же час, процес «скидання» надлишкового збудження, який призводить до фрагментації молекул, відбувається по-різному для двох зразків. Причиною такого ефекту, на нашу думку, може бути наявність молекул розчинника в йонному джерелі, що існували у вигляді кристалосольватів вихідної осажденної плівки C_{60} . Це підтверджується тим, що фуллерен C_{60} схильний до утворення кристалосольватів — молекулярних комплексів з розчинником у твердій фазі [8, 9]. Незважаючи на те, що піки йонів CS_2 або його фрагментів у мас-спектрі відсутні, вплив даного розчинника на формування кінцевого мас-спектру не викликає сумнівів.

На рисунку 2, а зображено мас-спектер зразка C_{60}/NMP , одержаного при застосуванні рефлекторної моди відділення йонів. Окрім стандартного набору піків $[C_{60-2k}]^+$ в області молекулярного йона $[C_{60}]^+$, в масовому діапазоні 1000–5000 Да спостерігаються періодично повторювані групи піків, кількість яких залежить від інтенсивності лазерного опромінення. З наведених мас-спектрів зразка C_{60}/NMP , одержаних при 110 мДж/см² та 70 мДж/см² (рис. 2, б, в)

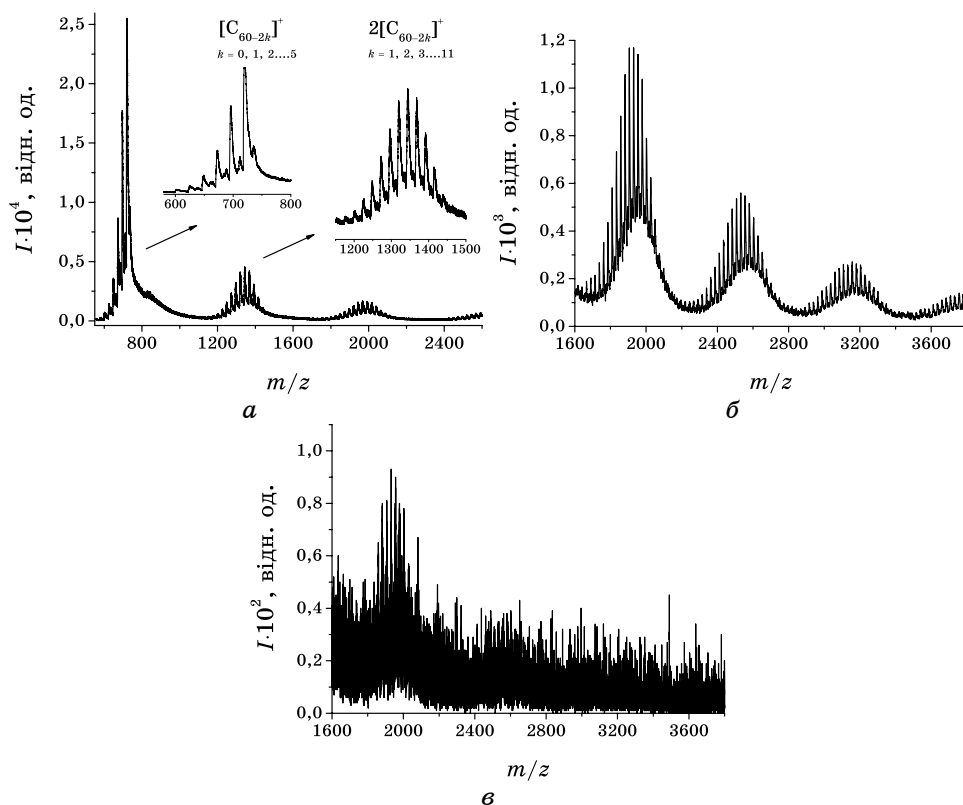


Рис. 2. Мас-спектер позитивних йонів з високим відділенням зразка C_{60}/NMP (а), одержаних при 110 мДж/см^{-2} (б) та при 70 мДж/см^{-2} (в) лазерного опромінення. Вставки відображають частину мас-спектру для фрагментів $[C_{60-2k}]^+$, де $k = 1, 2, \dots, 6$ та фрагментів димера $2 \cdot [C_{60-2k}]^+$.

видно, що зменшення інтенсивності лазера призводить до зменшення кількості спостережуваних груп піків. Оскільки інтенсивність 110 мДж/см^2 є максимально можливою для даного приладу, то ми не виключаємо, що подальше збільшення інтенсивності може призводити до появи ще більшої кількості груп піків, про що свідчать мас-спектрометричні дослідження фотополімеризованих плівок фуллерену при інтенсивності лазера величиною кілька Дж/см^2 [10].

Оскільки різниця між двома сусідніми піками будь-якої групи однакова і дорівнює 24 Да і відповідає частинці C_2 , що є характерним тільки для фуллерену C_{60} , то можна зробити висновок, що групи піків у мас-спектрі на рис. 2, а відносяться виключно до вуглецевомістячих кластерів фуллерену, фрагментація яких відбувається шляхом попарного відщеплення вуглецю. Тому кожену групу піків можна описати як $N (C_{60-2k})$, де номер групи $N = 1, 2, \dots, 8$, а $k = 0$,

1, 2, Де значення індексу k , який відображає кількість відщеплених пар вуглецю, або іншими словами глибину фрагментації кластерів, для кожного значення N різний. Виявлено, що зі збільшенням значення N , тобто розміру кластера, індекс k і фрагментація відповідного кластера зростає. Так для тримера ($N = 3$) та тетраметра ($N = 4$) $k = 1, 2, \dots, 13$ та $1, 2, \dots, 16$ відповідно. Це спостереження корелює з раніше опублікованими мас-спектрометричними дослідженнями фотополімеризованої плівки фуллерену C_{60} [11].

В той же час, варіювання часу затриманої екстракції не виявили зміни характеру розподілу інтенсивності масових піків для всіх значень N . Це свідчить про те, що кластери не утворюються в джерелі йонів мас-спектрометра шляхом злиття реакційних фрагментів, як у випадку толуолу, а безпосередньо десорбуються з плівки з наступною їх фрагментацією. Про це свідчить відмінність у розподілах інтенсивності в області димера фуллерену для зразків C_{60}/NMP і C_{60}/TL (рис. 2, а, б). У випадку C_{60}/NMP максимум інтенсивності припадає на йони $[C_{110}]^+$, $[C_{112}]^+$, а не на $[C_{118}]^+$ як для C_{60}/TL . Зменшення інтенсивності опромінення призводить до падіння інтенсивності, як молекулярного йона C_{60} так і його йонів-кластерів (рис. 2, б, в). Тому ми схильні стверджувати, що під час лазерної десорбції/йонізації відбувається фотополімеризація осажденного C_{60} з подальшим руйнуванням фотополімеризованої плівки, результатом чого є десорбція фрагментів фотополімеризованого матеріалу. Присутність піка молекулярного йона C_{60} свідчить про неповну фотополімеризацію, внаслідок чого частина молекул при опроміненні залишається у вихідному, мономолекулярному стані. Незначна їх кількість і кількість фрагментів $[C_{60-2k}]^+$, що утворилися в результаті їх деструкції в йонному джерелі мас-спектрометра, недостатня для активації процесу злиття з утворенням фуллеренопохідних структур типу $[C_{120-2k}]^+$, який є характерним для зразка C_{60}/TL . Отже, йони фрагменти $N \cdot [C_{60-2k}]^+$ на рис. 2, а є результатом двох різних процесів активованих лазерним опроміненням. Перший — це фрагментація збуджених мономолекулярних форм C_{60} . Другим і переважним процесом є десорбція і подальша фрагментація фрагментів фотополімеризованої плівки C_{60} .

На нашу думку, процес фотополімеризації фуллерену C_{60} в мас-спектрометрії з лазерною десорбцією/йонізацією, викликаний присутністю в осаджених плівках молекул розчинника — NMP , що раніше було підтверджено методом Раманової спектроскопії при осажденні розчину C_{60}/NMP [12]. Тому лазерне опромінення інтенсивністю 110 мДж/см^2 у даному експерименті частково вбирається залишковими молекулами NMP , ведучи до фотополімеризації молекул C_{60} . Відомо, що 25 мДж/см^2 достатньо для досягнення максимального ефекту фотополімеризації плівки C_{60} [10]. А збільшення інтенсивності до 30 мДж/см^2 веде до графітизації плівки. Тобто

зміна процесу перерозподілу енергії в плівці в присутності NMP впливає на вислідний мас-спектер. Схожий вплив на вислідний мас-спектер плівок C_{60} фотополімеризованих лазером з різною довжиною хвилі виявлено раніше [13].

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, процес лазерної десорбції/йонізації є чутливим до наявності залишкових молекул розчинника, які можуть як стимулювати утворення складних фуллеренопохідних структур (зразок C_{60}/NMP), так і пригнічувати йон-молекулярні реакції в йонному джерелі мас-спектрометра (зразок C_{60}/CS_2).

Встановлено, що йоноформування фуллерену C_{60} , осажденного з нуклеофільного розчинника (NMP), є комплексним процесом, який умовно можна розділити на такі етапи: спочатку відбувається процес фотополімеризації осаждених колоїдних частинок (димерів, тримерів, тетраметрів, тощо) у процесі лазерного опромінення зразка з подальшою їх десорбцією/йонізацією. Залишкові молекули розчинника NMP є посередником між спадним ультрафіолетовим опроміненням та молекулами C_{60} , знижуючи тим самим деструктивні процеси під час десорбції, частково вбираючи УФ опромінення і сприяючи протіканню процесу полімеризації плівки при її опроміненні лазером. Присутність у мас-спектрах йонів-кластерів $N \cdot (C_{60-2k})$ де $k = 1, 2, 3, \dots$ пояснюється руйнуванням мережі ковалентнозв'язаних молекул C_{60} під час десорбції. Розрив цих зв'язків відбувається довільним чином, оскільки полімеризація знижує стабільність кожної молекули, яка входить до складу полімера.

Можливо, що NMP виконує роль матриці в матрично-стимульованій лазерній десорбції/йонізації. Але традиційна матриця в МАЛДІ практично не взаємодіє з досліджуваними молекулами, тоді як взаємодія C_{60} та NMP стимулює утворення стабільного з часом колоїду. Не можна виключати, що даний вид взаємодії також має певний вплив на протікання процесу фотополімеризації. Але ця гіпотеза вимагає більш ґрунтовних експериментальних та теоретичних досліджень.

Роботу виконано в Центрі колективного користування науковим приладом «Мас-спектрометричний комплекс із лазерною десорбцією та йонізацією Autoflex II LRF20» (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. А. Kyzyma, М. V. Korobov, М. V. Avdeev et al., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **18**: 458 (2010).

2. N. Sukhendu, P. Haridas, and A. V. Sapre, *Chem. Phys. Lett.*, **360**: 422 (2002).
3. V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin et al., *Physica B*, **385**: 795 (2006).
4. O. A. Kyzyma, M. V. Korobov, M. V. Avdeev et al., *Chem. Phys. Lett.*, **493**: 103 (2010).
5. J. Maul, T. Berg, E. Marosits, G. Schönhense et al., *Phys. Rev. B*, **74**: 161406 (2006).
6. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz et al., *J. Phys. Chem.*, **94**: 8630 (1990).
7. M. Alfè, B. Apicella, R. Barbella et al., *Chem. Phys. Lett.*, **405**: 193 (2005).
8. М. А. Ходорковский, С. В. Мурашов, Т. О. Артамонова и др., *ЖТФ*, **79**: вып. 10: 147 (2009).
9. M. V. Korobov, E. B. Stukalin, A. L. Mirakyan et al., *Carbon*, **41**: 2743 (2003).
10. E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. V. Basiuk et al., *Appl. Surf. Sci.*, **248**: 243 (2005).
11. A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., *Science*, **259**: 955 (1993).
12. M. Baibarac, L. Mihut, N. Preda et al., *Carbon*, **43**: 1 (2005).
13. I. Baltog, L. Mihut, M. Baibarac et al., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7**, No. 4: 2165 (2005).