

## ЭЛЕКТРОН-ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А.А.Востриков<sup>1)</sup>, Д.Ю.Дубов, А.А.Агарков

*Институт теплофизики СО РАН  
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 19 апреля 1996 г.

Методом пересекающихся молекулярного и электронного пучков исследовано образование излучающих частиц при возбуждении молекулы фуллерена  $C_{60}$  электронами с энергией  $E_e < 100$  эВ. В области длин волн 300–800 нм зарегистрирован квазинепрерывный (при спектральном разрешении 3 нм) спектр излучения, близкий к планковскому спектру излучения нагретого тела. При этом температура излучения соответствует внутренней энергии молекулы  $C_{60}$  около 40 эВ.

PACS: 34.80.Gs, 36.40.+d, 78.60.-b

При неупругом взаимодействии электрона с молекулой, обладающей достаточно высокой плотностью возбужденных состояний, первичное электронное возбуждение быстро диссипирует (термализуется), приводя к нагреву молекулы. В этих условиях одним из каналов энергетической релаксации становится тепловое излучение. Радиационное охлаждение молекулярных систем играет важную роль в ион-молекулярных процессах, в частности, определяет стабилизацию возбужденного комплекса при радиационной ассоциации иона и нейтральной молекулы [1]. При этом теоретические оценки константы скорости радиационного охлаждения часто обеспечивают количественное описание наблюдаемой эволюции масс-спектров. Однако возможность прямого наблюдения теплового излучения возбужденных молекул существенно ограничена тем обстоятельством, что с ростом температуры быстро начинают доминировать конкурирующие диссоциативные процессы, поэтому для "обычных" молекул влияние радиационного охлаждения проявляется в области температур, где скорость эмиссии ИК фотонов,  $K_r$ , не превышает  $10^2$  с<sup>-1</sup> [1].

С этой точки зрения молекула фуллерена  $C_{60}$  представляет собой, по-видимому, уникальную систему, которая, с одной стороны, исключительно стабильна по отношению к мономолекулярному распаду [2]. Энергия активации самого низкоэнергетического фрагментационного процесса – отрыва  $C_2$  от  $C_{60}$  или от  $C_{60}^+$  оценивается по разным данным величиной от 4.2 до 7.6 эВ. С другой стороны, высокая плотность вибронных состояний обеспечивает при электронном ударе полную термализацию первичного возбуждения, а также приводит к большому кинетическому сдвигу энергетического порога диссоциации. В итоге, например, диссоциативная ионизация начинается при энергии электронов  $E_e > 45$  эВ [2], что соответствует нагреву молекулы до 3000–3500 К.

Относительно излучательной способности фуллерена-60 следует отметить следующее. Из-за высокой степени симметрии молекулы в основном электронном состоянии ИК-активны всего 4 колебательных моды из 46 [3–5]. Однако известно [6, 7], что в электронно-возбужденных,  $C_{60}^*$ , а также в ионизованных,

<sup>1)</sup>e-mail: [vost@otani.thermo.nsk.su](mailto:vost@otani.thermo.nsk.su)

$C_{60}^+$  и  $C_{60}^-$ , состояниях вследствие эффекта Яна-Теллера начальная симметричная конфигурация возмущается с сильным понижением симметрии (с  $I_h$  до  $D_{5d}$  типа). При этом число оптически активных мод должно существенно возрасти. К примеру, в молекулах  $C_{50}$  и  $C_{70}$ , относящихся к  $D_{5d}$  типу симметрии, оптически активны уже, соответственно, 22 [3] и 31 мода [4].

Вышеизложенные рассуждения показывают, что электрон-индуцированное тепловое излучение молекулы фуллерена должно быть весьма интенсивным. Отметим, что возможность радиационного охлаждения молекулы фуллерена учитывалась ранее в исследованных столкновениях молекулы  $C_{60}$  с атомами щелочных металлов [8] и динамики электрон-индуцированной ионизации нагретого фуллерена-60 [9].

В данной работе мы сообщаем об экспериментальном обнаружении теплового излучения молекулы фуллерена, возбуждаемой электроном. Вкратце схема эксперимента состояла в следующем. Пучок электронов, эмиттируемых оксидным катодом, формировался системой диафрагм и коллимировался магнитным полем ( $\sim 300$  Гс). Энергия электронов не превышала 100 эВ, разброс по энергии, измеренный методом задерживающего потенциала, был не хуже 1 эВ. Ток электронов поддерживался не выше 50 мкА, что обеспечивало парный характер взаимодействия электрона с молекулой. В работе использовалась смесь фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$ , полученная методом Кречмера, при этом содержание  $C_{70}$  в газовой фазе, измеренное времяпролетным масс-спектрометром, составляло 12%. Пары фуллерена истекали из цилиндрического источника, нагретого до  $T_0 = 800 - 830$  К, и пересекали под прямым углом электронный пучок. Область пересечения пучков имела форму цилиндра с осью, параллельной электронному пучку, диаметром 2.5 мм и длиной 15 мм.

Излучение из области пересечения пучков отбиралось в направлении, перпендикулярном электронному пучку, угол с направлением молекулярного пучка составлял  $45^\circ$ . С помощью короткофокусного объектива излучение фокусировалось на входной щели монохроматора МУМ (рабочий диапазон длин волн 200–800 нм, обратная дисперсия 3.2 нм/мм) и после спектрального разложения регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79 в схеме с заземленным катодом. Относительная спектральная чувствительность фотоумножителя в области 300–830 нм определялась из измерений теплового излучения нагретой нихромовой ленты [10]. Вклад электрон-индуцированного излучения фонового газа (давление которого не превышало  $10^{-4}$  Па) контролировался с помощью электромагнитной заслонки, прерывающей молекулярный пучок.

Спектр излучения, измеренный при энергии электронов 75 эВ и ширине щели 1 мм и нормированный на чувствительность фотоумножителя, представлен на рис.1. Отметим его квазинепрерывный (с точностью до спектрального разрешения) характер.

Кратко обсудим другие возможные источники подобного излучения.

1. Возможный ИК фон от нагретых частей источника фуллерена исключался работой в режиме модуляции электронного пучка. С этой целью электронный пучок прерывался с частотой 80 Гц подачей отрицательного потенциала на одну из диафрагм, а сигнал с ФЭУ измерялся в схеме синхронного детектирования, то есть был связан только с воздействием электронов.

2. Вклад излучения фонового газа (сигнал без пучка фуллерена), как видно на рис.1, практически отсутствовал.

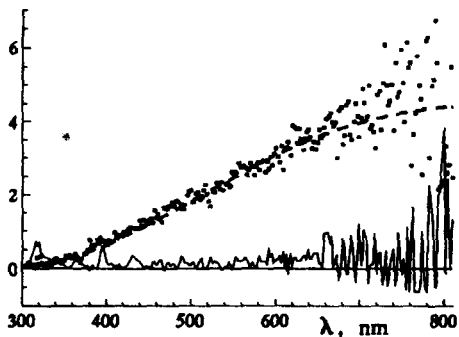


Рис.1. Спектр электрон-индуцированного излучения молекулы фуллерена (точки), полученного как разность полного сигнала на фотомножитель и излучения фонового газа (сплошная кривая). Данные нормированы на чувствительность ФЭУ-79, энергия электронов 75 эВ. Спектр излучения черного тела рассчитан по формуле (2) для  $T = 3341$  К (штриховая кривая)

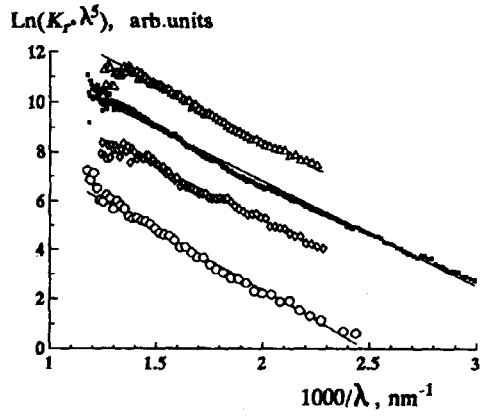


Рис.2. Нормированные спектры излучения, представленные в координатах  $\ln(K_r \lambda^5) - 1/\lambda$ . Энергия электронов: 39 эВ (o), 59 эВ (◊), 75 эВ (□) и 100 эВ (Δ)

3. Катоодлюминесценция поверхностей была исключена по следующим соображениям: во-первых, короткофокусная система отбора излучения эффективно отсекала любое боковое свечение; во-вторых, отсутствовал сигнал без молекулярного пучка (см. пункт 2); в-третьих, наложение магнитного поля, параллельного электронному пучку, исключало попадание на поверхности как первичных, так и рассеянных электронов. Так, напуск азота до давления  $0.7 \cdot 10^{-2}$  Па, что соответствовало плотности молекул в области взаимодействия в 100 раз больше, чем при открытом источнике фуллерена, не давал какого-либо сигнала, подобного сигналу с пучком фуллерена.

Таким образом, можно утверждать, что регистрируемый спектр действительно представляет собой электрон-индуцированное излучение молекул фуллерена. Интересно отметить, что Амусей и Королем [11] было предсказано излучение тоже с непрерывным спектром, которое должно наблюдаться при столкновении электрона с молекулой фуллерена вследствие эффекта "поляризованного" тормозного излучения, ранее обнаруженного для атомов ксенона [12]. Однако ожидаемая при этом спектральная зависимость – резкий максимум в ВУФ области спектра и быстрое уменьшение с увеличением длины волны – кардинально отлична от наблюдаемой нами. Поскольку люминесценция молекулы фуллерена очень невелика (в растворах, например, квантовый выход фотолюминесценции не превышает  $10^{-5}$  [13]), то регистрируемый нами спектр представляет собой, по-видимому, чисто тепловое излучение нагретой электронным ударом молекулы. При этом в силу большого числа излучающих мод вид спектра определяется не структурой колебательных уровней, а лишь внутренней температурой молекулы. Поэтому интересно сопоставить его с планковским спектром излучения тела, нагретого до некоторой температуры  $T$ . Число фотонов, излучаемы в секунду нагретым шаром в интервале длин

волн  $[\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$ ,  $K_r$ , есть

$$K_r(\lambda, T) = 2\pi c S \Delta\lambda \epsilon(\lambda, T) / \lambda^4 [\exp(hc/\lambda kT) - 1], \quad (1)$$

где  $S = 4\pi d^2$  – площадь поверхности шара,  $d$  – его диаметр,  $\epsilon(\lambda, T)$  – эффективность излучателя (коэффициент черноты тела). Из общих соображений эффективность излучателя при  $d \ll \lambda$  должна быть  $\leq d/\lambda$  [14], положим  $\epsilon = d/\lambda$ , то есть зависимость  $\epsilon$  от  $T$  пренебрежем. При регистрации видимого и ближнего ИК-спектров энергия фотона много больше  $kT$ , поэтому из (1) получим

$$K_r(\lambda, T) \sim \lambda^{-5} \exp(-hc/\lambda kT), \quad (2)$$

то есть очень сильную зависимость излучения от температуры. Неупругое взаимодействие электрона с молекулой фуллерена приводит, вообще говоря, к широкой функции распределения энергии, оставляемой в кластере [9]. Однако вследствие (2) можно ожидать, что эффективная температура излучения будет близка к температуре максимально возможного нагрева, при котором, однако, константа мономолекулярного распада еще не превышает скорости радиационного охлаждения [8].

На рис.2 результаты спектральных измерений при различной энергии электронов  $E_e$  представлены в виде зависимостей  $\ln(K_r \lambda^5)$  от  $\lambda^{-1}$ . Видно, что результаты хорошо аппроксимируются прямыми линиями, наклон которых, согласно (2), равен  $hc/kT$ . Полученные таким образом температуры  $T_{vib}$  для разных  $E_e$  приведены в таблице,

$E_e$ , эВ	$T_0$ , К	$T_{vib}$ , К	$E_{vib}$ , эВ	$E_{vib} - E_{v,0}$ эВ
39	808	2954	33.7	29.1
59	827	3286	38.5	33.7
75	827	3341	39.4	34.6
100	822	3187	37.1	32.3

где также даны энергии колебательных степеней свободы молекулы  $C_{60}$ ,  $e_{vib}(T)$ , при температуре  $T = T_{vib}$ , рассчитанные в пренебрежении ангармонизмом по данным о частотах колебаний и факторах выражения, взятым из [5]. В последней колонке приведена энергия  $E_{vib}$  за вычетом начальной внутренней энергии молекулы  $E_{v,0} = E_{vib}(T_0)$ , то есть энергия, переданная молекуле фуллерена при столкновении с электроном. Интересно отметить, что полученная в рамках достаточно грубых предположений энергия хорошо согласуется с полученной в [9] величиной "максимальной энергии, передаваемой молекуле  $C_{60}$  при столкновении с электроном",  $35 \pm 5$  эВ.

В заключение отметим, что высокие интенсивности теплового излучения могут достигаться и в других микрочастицах, где конкурирующие диссоциативные процессы из-за высокой энергии связи малы, а именно, в кластерах труднолетучих веществ. Так, например, подобный эффект – излучение со спектром, близким к спектру черного тела, наблюдался при лазерной абляции нитрида бора и ВТСП керамики [15]. Однако размер излучающих частиц был существенно выше – 5–13 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-05317).

1. R.C.Dunbar, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **100**, 423 (1990).
2. M.Foltin, M.Lezius, P.Scheier, and T.D.Märk, *J. Chem. Phys.* **98**, 9624 (1993).
3. R.E.Stanton and M.D.Newton, *J. Phys. Chem.* **92**, 2141 (1988).
4. Z.Slanina, J.M.Rudzinski, M.Togasi, and E.Osawa, *J. Molec. Structure (Theochem)* **202**, 169 (1989).
5. D.E.Weeks and W.G.Harter, *J. Chem. Phys.* **90**, 4744 (1989).
6. G.P.Zhang, R.T.Fu, X.Sun et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 12301 (1995).
7. X.Wei and Z.V.Vardeny, *Phys. Rev.* **B52**, R2317 (1995).
8. Z.Wan, J.F.Christian, Y.Basir, and S.L.Anderson, *J.Chem. Phys.* **99**, 5858 (1993).
9. E.Kolodney, B.Tsipinyuk, and A.Budrevich, *J. Chem. Phys.* **102**, 9263 (1995).
10. В.В.Лебедева, *Техника оптической спектроскопии*, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977, с.60.
11. М.Ya.Amusia and A.V.Korol', *Phys. Lett.* **A186**, 230 (1994).
12. Э.Е.Верховцева, Е.В.Гнатченко, Б.А.Зон и др., *ЖЭТФ* **98**, 797 (1990).
13. J.Catalan and J.Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9249 (1993).
14. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982, с.445.
15. D.B.Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1463 (1993).