

## ГДЕ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ ОБРАЗУЮТСЯ ФУЛЛЕРЕНЫ?

Г.А.Дюжеев, В.И.Каратаев

Наблюдаемая в последние годы лавина публикаций, посвященных исследованиям многоатомных кластеров углерода, связана с большими перспективами их практических применений [1]. Широкое внедрение фуллеренов в технику потребует разработки высокоэффективных методов их получения. Для усовершенствования технологии производства фуллеренов необходимо ответить на основной физический вопрос: как происходит образование фуллеренов из углеродных атомов? В настоящее время предложено несколько механизмов образования фуллеренов, обзор которых содержится в работе [2]. Однако экспериментальных фактов, позволяющих сделать выбор между различными механизмами, пока явно недостаточно.

В работах [3,4] исследовался процесс образования фуллеренов в пламени горелки при сжигании бензола с кислородом. Среди прочих интересных результатов авторами с помощью масс-спектрометрических методов обнаружено, что образование фуллеренов происходит в ограниченной зоне, расположенной на расстоянии  $\sim 1$  см от среза горелки. Значительно более эффективно, чем при сжигании углеводородов, фуллерены образуются в дуговом разряде. Цель настоящей работы — исследовать процесс образования фуллеренов в условиях электрической дуги.

В нашем случае дуга горела между двумя горизонтально расположенными графитовыми электродами диаметром 6 мм в вакуумной камере диаметром 180 мм. Исследования проводились в оптимальном для производства фуллеренов режиме [5] со следующими параметрами: ток дуги  $I = 80$  А, давление гелия  $P_{\text{He}} = 100$  Торг, межэлектродное расстояние  $d = 5$  мм. Сборником фуллереновой сажи служила охлаждаемая водой медная трубка диаметром 6 мм, сплюснутая с внутренней стороны так, чтобы образовывалась плоская поверхность шириной  $\sim 4$  мм. Трубка была согнута в кольцо диаметром 60 мм и располагалась эксцентрично относительно оси разряда (рис. 1). Фуллереновая сажа собиралась с внутренней плоской поверхности различных участков трубки. Таким образом, за время одного пуска установки ( $\tau \sim 5$  мин) была получена сажа, высаженная на сборник с различных расстояний  $r$  от оси разряда.

Сажа анализировалась с помощью времяпролетного масс-спектрометра, схема которого описана в работе [6]. Энергия ионизирующего электронного пучка  $U_e = 20$  eV, температура испарения сажи  $T_{\text{ev}} \sim 300^\circ\text{C}$ . На всех расстояниях  $r$  от оси дуги наблюдался типичный для этих условий масс-спектр положительных ионов фуллеренов (см., например, работу [7]), однако интенсивность ионного тока различных компонент существеннейшим образом зависела от  $r$ . На рис. 1 показаны зависимости интенсивности ионного тока (в относительных единицах), соответствующие кластерам  $\text{C}_{60}$  (кривая 1) и  $\text{C}_{70}$  (кривая 2) от расстояния  $r$  от оси дуги.

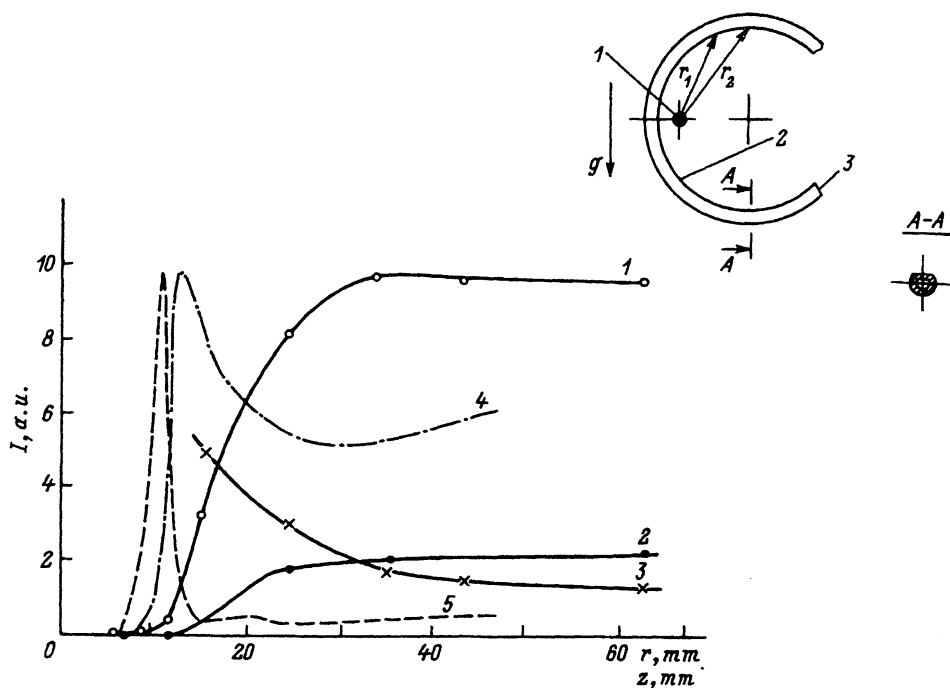


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионных токов для различных компонент масс-спектра от расстояния  $r$  от оси дуги.

1 — кластер  $C_{60}$ ,  $m = 720$  м.а.у.; 2 — кластер  $C_{70}$ ,  $m = 840$  м.а.у.; 3 — кластер с  $m = 600$  м.а.у. Результаты работы [4] ( $z$  — расстояние от среза горелки): 4 — кластер  $C_{60}$ ,  $m = 720$  м.а.у.; 5 — кластер  $C_{58}H_{20}$ ,  $m = 716$  м.а.у. На вставке: 1 — электроды, 2 — сборник сажи, 3 — вода.

Видно, что при  $r < 10$  мм кластеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в саже отсутствуют. Их образование начинается при  $r > 12$  мм и заканчивается при  $r < 35$  мм. На больших радиусах ( $r > 35$  мм) количество высадившихся на сборник фуллеренов остается практически неизменным. Приведенные данные соответствуют верхней половине сборника фуллереновой сажи. Аналогичный характер имеют кривые и для нижней половины, однако из-за наличия конвекции количество сажи, высаженной на нижней половине, существенно меньше, чем на верхней.

Итак, образование фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и, возможно, более высокомолекулярных фракций) происходит в ограниченной области от 10 до 35 мм от оси дугового разряда. О форме этой области (цилиндр, сфера, эллипсоид) говорить пока рано, поскольку эксперименты проведены только для плоскости, проходящей через центр межэлектродного расстояния.

Ответив на вопрос, где происходит образование фуллеренов, мы попытались определить, из какого материала происходит их «строительство». На рис. 2 приведен участок типичного масс-спектра с массами от 300 до 700 м.а.у., который обычно сопровождает анализ проб сажи при  $T_{ev} = 120 \div 150^\circ C$ . Видно, что наблюдается периодически повторяющаяся структура пиков. Периоды повторения (если брать расстояния между двумя соседними максимумами) соответствуют 12

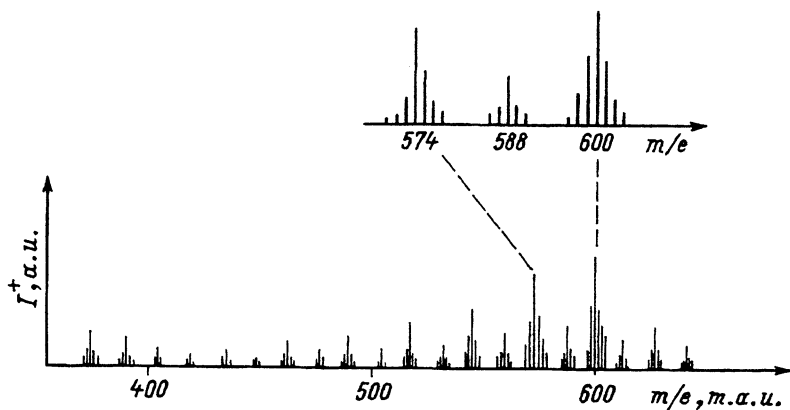


Рис. 2. Участок масс-спектра с массами от 300 до 700 м.а.у., наблюдаемый при анализе образцов сажи.

и 14 м.а.у. Более распространенным является период в 14 м.а.у. Наибольшая интенсивность пиков наблюдается в области 500–600 м.а.у. Вблизи основного пика наблюдается группа линий, отстоящих друг от друга на 1 м.а.у.

В настоящее время предложено несколько схем образования фуллеренов из атомов углерода. Однако большинство этих схем базируется на некоторых косвенных экспериментах. Нам известны две работы, где схемы образования фуллеренов предлагаются для непосредственного объяснения экспериментальных данных. В работе [4], где фуллерены получают сжиганием бензола в газовой горелке, авторы сделали предположение о том, что «строительным материалом» для образования фуллеренов служат полициклические ароматические углеводороды. В работе [8] фуллерены получают при лазерном испарении графита. Для объяснения своих экспериментальных данных авторам пришлось предположить, что промежуточным продуктом при образовании фуллеренов являются цепочки углеродных атомов, образующие структуры из двух и более колец.

В наших условиях для дугового разряда предложенные в [4,8] схемы образования фуллеренов не могут объяснить наблюдаемый масс-спектр. Период повторения в 14 м.а.у., по-видимому, соответствует радикалу  $CN_2$ . Откуда в условиях эксперимента появилось такое количество водорода, остается совершенно непонятным. Если присоединение водорода к углеродному кластеру произошло во время пребывания пробы сажи на воздухе, то можно попытаться объяснить полученный масс-спектр в рамках схемы образования, предложенной в [8].

Интересно выяснить, как при образовании фуллеренов расходуется предполагаемый «строительный материал». На рис. 1 (кривая 3) приведена зависимость интенсивности пика, соответствующего 600 м.а.у. Видно, что при удалении от оси разряда интенсивность пика с  $m = 600$  м.а.у. уменьшается, а при  $r > 35$  мм стремится к насыщению. Таким образом, в области, где происходит образование фуллеренов (расстояние от оси дуги от 10 до 35 мм), по-видимому, идет интенсивная переработка углеродных кластеров  $C_n$  с  $n < 60$ .

Удивительным является факт, что в работе [4], где экспериментальные условия абсолютно отличны от наших (в [4] — сжигание бензола с кислородом в газовой горелке, у нас — электрическая дуга в атмосфере гелия), получены качественно схожие результаты. На рис. 1 приведены кривые, взятые из работы [4]. Здесь по оси ординат отложено расстояние от среза горелки до места отбора пробы, а по оси абсцисс — относительная интенсивность пиков на масс-спектрограммах для  $C_{60}$  (кривая 4) и  $C_{58}H_{20}$  ( $m = 716$  м.а.у.) (кривая 5). Видно, что и в этих условиях существует ограниченная область, где происходит «строительство» фуллеренов, по мнению авторов [4], из полициклических ароматических углеводородов.

Полученные результаты позволили ответить на некоторые вопросы, однако еще большее количество вопросов они поставили. Поэтому необходимо продолжать исследования в этом направлении.

В заключение мы благодарим Д.В.Афанасьева, А.А.Богданова и А.А.Кругликова за помощь в измерениях и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнялась в рамках программы фонда интеллектуально-го сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики.

#### Список литературы

- [1] Eickenbusch H., Hartwich P. Fullerene (Technologie-Analyse). VDI Technologiezentrum. Physikalische Technologien. 1993.
- [2] Curl R.F. // Nature. 1993. V. 363. P. 14.
- [3] Baum Th., Loffler S., Loffler Ph. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 7. P. 841-857.
- [4] Nomann K.H. // Lambda Highlights. 1994. N 43.
- [5] Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А., Дюжев Г.А., Каратаев В.И., Кругликов А.А. // ЖТФ (в печати).
- [6] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 82.
- [7] Каратаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 15. С. 65.
- [8] Helden G., Gotts N.G., Bowers M.T. // Nature. 1993. V. 363. P. 61.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
15 апреля 1994 г.