

02:04

Оценки влияния радикалов C_2^- , C_3^+ и нейтральных кластеров на процесс образования фуллеренов

© М.М. Касумов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
E-mail: kasumova@meta.ua

В окончательной редакции 27 мая 2010 г.

Изучался масс-спектр продуктов электродугового разряда с электродами из графита в зависимости от величины потока гелия. С увеличением потока пики фуллеренов C_{60}^\pm , C_{70}^\pm , C_{84}^\pm , C_{90}^\pm увеличиваются, но уменьшаются пики радикальных кластеров C_2^- , C_3^+ , но общая сумма величин спада пиков радикалов составляет лишь 21% от суммы увеличения пиков фуллеренов. Из этого следует, что вклад в формирование фуллеренов от впервые учтенных нейтральных кластеров значительно превышает вклад от малых радикалов.

Практически с момента открытия фуллеренов стоит вопрос о разработке высокопроизводительного процесса синтеза этих структур, обладающих уникальным набором полезных свойств. Поэтому предметом исследований многих работ остается механизм формирования фуллеренов, но представления о механизме формирования фуллеренов остаются неопределенными и противоречивыми.

В модели Neath „fullerene-road“ [1] фуллерены формируются из кластеров, состоящих из 30–40 атомов углерода, присоединением малых радикальных кластеров. Достигая размеров стабильных структур, фуллерены выбывают из реакций с радикалами.

Из теоретических расчетов [2] следует, что в равновесном спектре углеродных молекул в широком диапазоне концентраций углерода и при температуре $T \leq 0.4 \text{ eV}$ преобладают и доминируют в реакциях захвата молекулы не C_2 , а C_3 . В этих же расчетах отмечено, что влияние молекулы C_3 на ускорение сборки имеет малое значение. Но известно [3], что в оптическом спектре „фуллереновой дуги“ однозначно фиксируются молекулярные полосы C_2 и отсутствуют линии C_3 . Термо-

динамические расчеты [4] состояния смесей углерода с буферным газом показывают, что наиболее устойчивой структурой при температуре $T \geq 3000$ К является молекула C_3 , но не C_2 . Авторы [5] полагают, что синтез-сборка фуллеренов идет на основе „двоек“ и „десяток“. Гипотеза была основана на анализе схожести атомных и электронных структур экспериментально зафиксированных структур углерода. В работе [6] из анализа масс-спектров наноструктур дугового разряда было предположено, что заключительный этап формирования фуллеренов преимущественно состоит в последовательном присоединении кластера C_2 к промежуточной структуре C_{50} , C_{62} — для C_{60} , C_{70} соответственно. Было показано, что в обычных условиях для масс-анализа фуллеренов используется модифицированный материал и процесс преобразования фуллеренов идет в открытой атмосфере и в растворителе в процессе экстракции. Модификатором являются молекулы воды, всегда присутствующие в атмосфере и в растворителе, если не приняты специальные меры. В результате в масс-спектре регистрируются оксиды, гидриды и гидроксиды фуллеренов, и степень гидрирования фуллеренов кратна 4 (4, 8, 12).

В рассмотренных работах изучался процесс формирования фуллеренов в газовой среде углерода и гелия при температуре $T < 4000$ К. Эта среда — низкотемпературная плазма со степенью ионизации $\alpha \sim 1\%$, т. е. преобладающей компонентой среды являются нейтральные структуры, кластеры, которые с большой вероятностью образуются, например, из радикальных кластеров в реакциях типа: $C_2^- + C_3^+ = C_5$.

Цель настоящей работы — получить количественные оценки участия в формировании фуллеренов в дуговом разряде малых радикальных кластеров и нейтральных структур.

Синтез фуллеренов проводился на установке с графитовыми электродами $\varnothing 6$ mm и $\varnothing 20$ mm обычного дугового разряда в камере диаметром 68 mm. Рабочий газ He вводился в камеру при давлении $p \approx 0.11$ МПа с расходом $q = 1, 2$ и 3 cm³/s. Синтез проходил при величине тока дуги 100 А. Разряд включался на время $t = 3$ min. Для экстракции фуллеренов из фуллереносодержащей сажи использовался бензол. Образцы готовились на Al-подложке [6]. Спектр отрицательных и положительных структур при данной величине q_i расхода He определялся с единого образца. Спектр частиц определялся на масс-спектрометре с импульсным N_2 -лазером (AutoFlex, Bruker II, Germany).

Величины пиков (а.у.) линий малых кластеров и фуллеренов из масс-спектров в зависимости от величины потока гелия q {cm³/sec}*

Молекула, знак заряда и M/Z	$q = 1$	$q = 2$	$q = 3$
C_2^- , $25.864 \pm 0.004^{**}$	694	187	83
C_3^+ , $38.846 \pm 0.007^{**}$	1527	1321	1215
C_{60}^- , 719.196 ± 0.051	570	861	1390
C_{60}^+ , 719.220 ± 0.040	625	750	1940
C_{70}^- , 839.100 ± 0.062	206	545	680
C_{70}^+ , 839.110 ± 0.040	402	560	1215
C_{84}^- , 1006.965	174	455	600
C_{84}^+ , 1006.962	111	214	430
C_{90}^- , 1078.910	47	212	200
C_{90}^+ , 1078.890	22	27	60

*Отличие величин m/z молекул, приведенных в таблице, от принятых величин вызвано отклонением от нормы базового размера прибора — длины пролета ввиду избыточной толщины Al-подложки и толщины образца.

**Кластеры с величиной $M/Z^- = 25.864 \pm 0.004$, $M/Z^+ = 38.846 \pm 0.007$ соответствуют молекулам $C_2H_2^-$, $C_3H_3^+$ [6], которые имеют величины $(M/Z)_1 = 26$ у, $(M/Z)_2 = 39$ у.

На рис. 1–3 приведен масс-спектр положительных и отрицательных ионов структур, полученных соответственно при расходе гелия $q = 1, 2, 3$ cm³/s.

Из шести полученных масс-спектров (МС) для анализа были выбраны линии структур: C_2^- , C_3^+ , C_{60}^\pm , C_{70}^\pm , C_{84}^\pm , C_{90}^\pm , которые, если пренебречь изотопным составом природного углерода, имеют величины m/z : 24у, 36у, 720у, 840у, 1008у, 1080у. Величины пиков структур из всех шести МС приведены к единому масштабу в относительных единицах и представлены в таблице.

Исходя из отмеченных особенностей МС, далее малые кластеры условно рассматриваются как исходные радикалы разрядного пространства для формирования фуллеренов: C_2^- и C_3^+ .

Из данных таблицы видно, что в исследуемом диапазоне потоков гелия большей величине потока соответствуют пики линий радикальных кластеров C_2^- и C_3^+ меньшей величины. Но противоположного характера изменения в зависимости от величины потока наступают с величинами пиков фуллеренов — пики фуллеренов C_{60}^\pm , C_{70}^\pm , C_{84}^\pm , C_{90}^\pm имеют

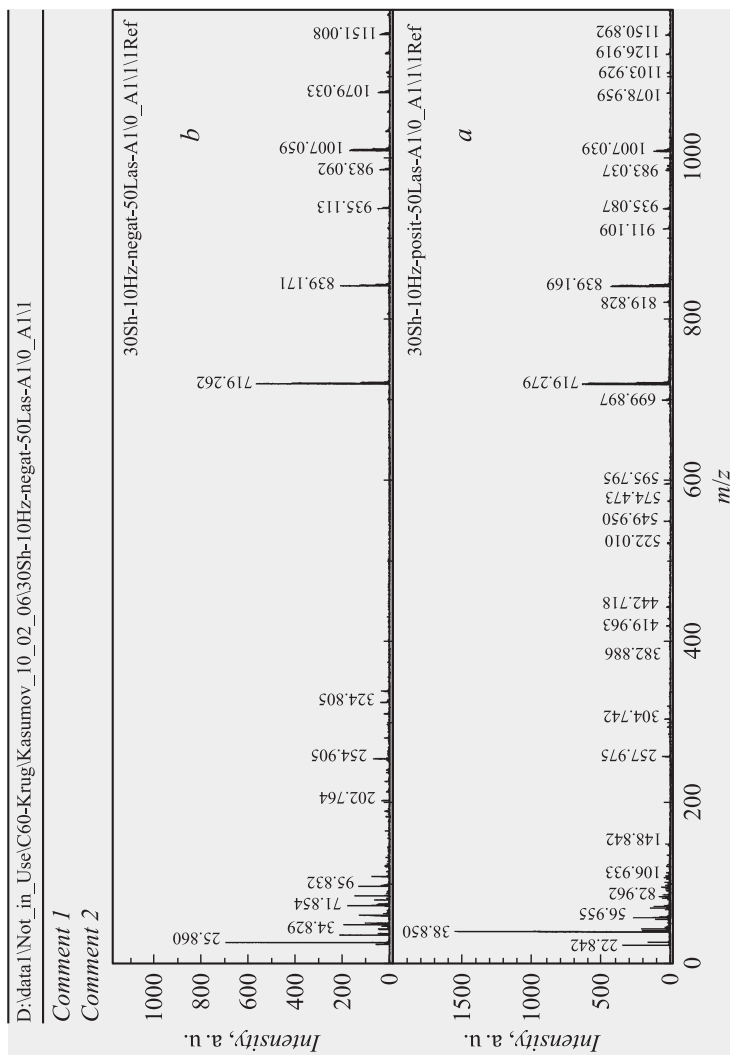


Рис. 1. Масс-спектр фуллеренов дугового разряда, полученных при токе разряда $I = 100$ А, поток гелия $q = 1$ см³/с; *a* — положительные ионы, *b* — отрицательные ионы.

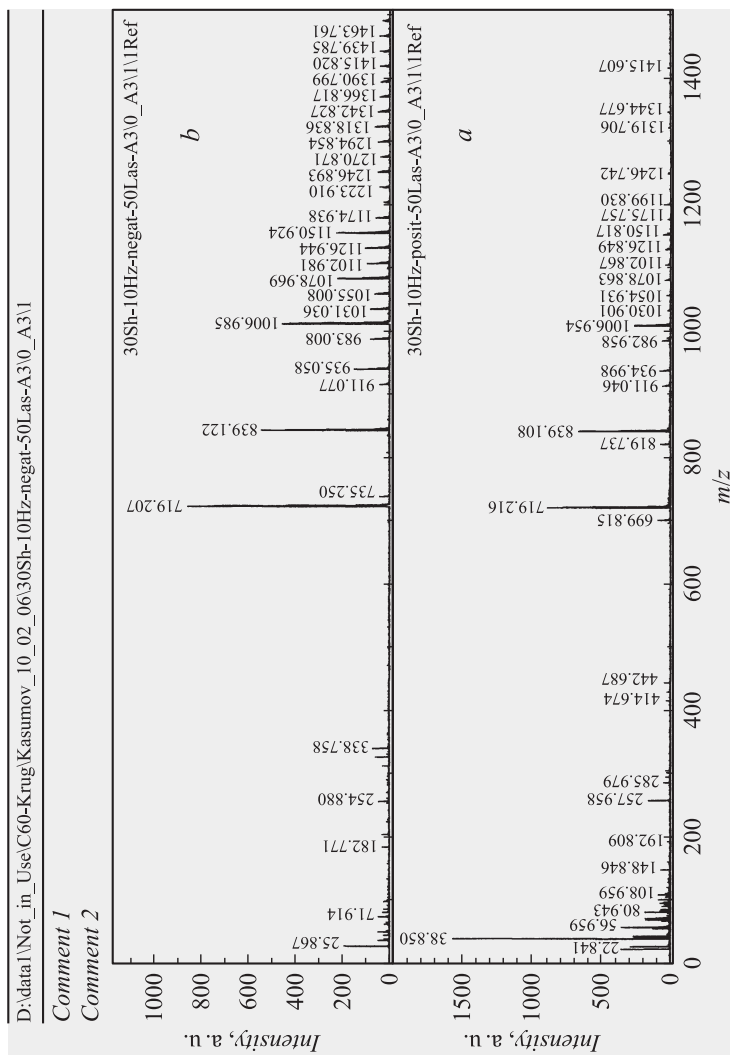


Рис. 2. Масс-спектр фуллеренов дугового разряда, полученного при токе разряда $I = 100$ А, поток гелия $q = 2 \text{ cm}^3/\text{s}$; *a* — положительные ионы, *b* — отрицательные ионы.

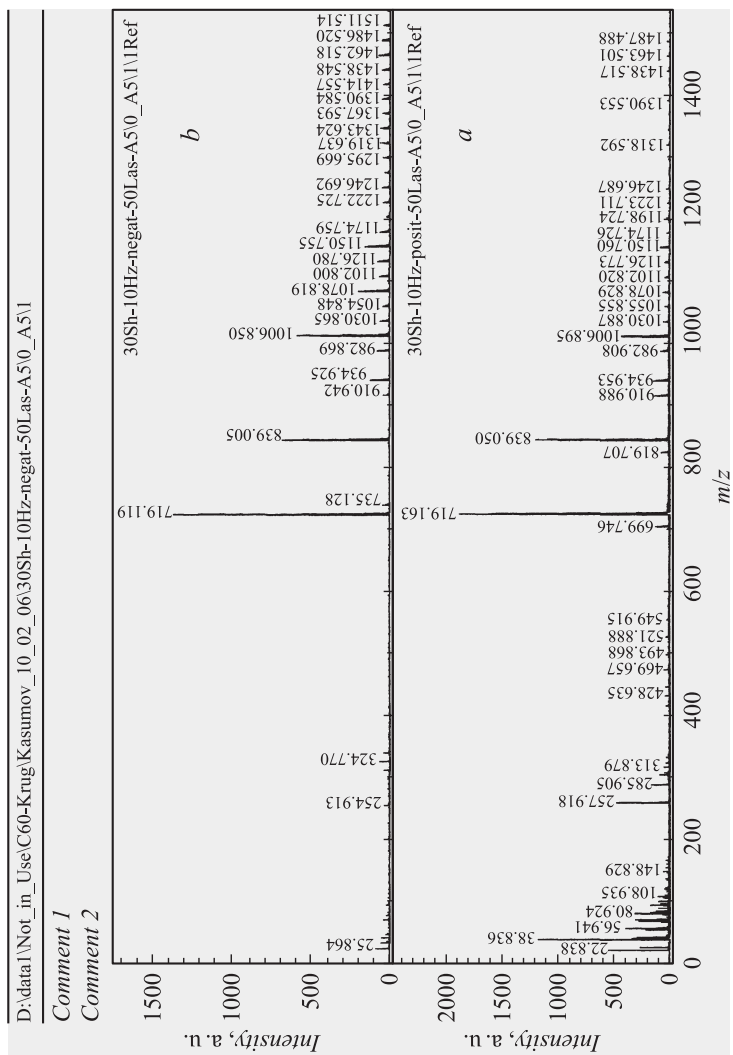


Рис. 3. Масс-спектр фуллеренов дугового разряда, полученных при токе разряда $I = 100$ А, поток гелия $q = 3$ см³/с; *a* — положительные ионы, *b* — отрицательные ионы.

большую величину при большем потоке. Из этого следует зависимость величины выхода фуллеренов от величины расхода радикалов.

Для более полного представления о процессе формирования фуллеренов по данным таблицы определялись суммы (S_i , а.у.) величин изменения пиков фуллеренов и радикалов. Изменения величин пиков рассчитывались для потока He при $q = 3 \text{ cm}^3/\text{s}$ относительно данных, полученных при величине потока $q = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$. Расчет для радикалов C_2^- и C_3^+ (см. таблицу): $S_{rad} = 83 - 694 + 1215 - 1527 = -923$. Подобный расчет для фуллеренов дал величину $S_{ful} = +4358$. Превышение прироста фуллеренов над величиной расхода радикалов составляет $K_S = S_{ful}/S_{rad} = 4.7$ раза. Величина отношения показывает недостаточность расхода радикалов для образования всей суммы прироста фуллеренов. Следовательно, в процессе формирования фуллеренов необходимо учитывать также вклад от нерегистрируемых прибором электронейтральных структур. Поэтому схема образования фуллерена C_{2n} , начиная от C_j — промежуточного кластера, имеет вид:

$$\text{C}_{2n} = \text{C}_j + p \times \text{C}_2 + k \times \text{C}_3 + h \times \text{C}_f,$$

где, например, для канала C_{60} промежуточный кластер — $\text{C}_j = \text{C}_{50}$ [6]. В установившемся разряде заряд образованных фуллеренов не превышает $z = \pm 1$ и коэффициенты при радикалах $p \approx k$, величина коэффициента нейтрального кластера $h > p, k$, если встраиваемый в кластер C_f , где $3 < f < 25$.

Таким образом, в дуговом разряде из промежуточного кластера C_j в виде замкнутой полости или связки колец с числом атомов углерода $n \geq 50$, при последовательном встраивании электронейтральных кластеров и малых радикальных кластеров C_2^- и C_3^+ , в конце канала образуется фуллерен C_{2n} .

Интенсивность встраивания кластера в формируемую структуру определяется размером и длительностью процесса преобразования взаимодействующих структур. Для радикалов C_2^- и C_3^+ имеется относительное преимущество по сравнению с большими ионами, но выход реакции определяется концентрацией радикалов.

В отличие от радикалов в процессе встраивания нейтрального кластера происходит поляризация структур изначально взаимодействующих, как и радикалы, с энергией kT . Возникающая при этом энергия взаимодействия — силы Ван-дер-Ваальса — меньше, процесс идет с меньшей интенсивностью, но нейтральные структуры многократно преобладают количественно.

Список литературы

- [1] *Curl R.* // Nature. 1993. V. 363. P. 14–15.
- [2] *Алексеев Н.И., Дюжев Г.А.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 5. С. 130–134.
- [3] *Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., Дюжев Г., Каратаев В., Кругликов А.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 10. С. 76–90.
- [4] *Бородин В., Трухачева В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 14. С. 53–55.
- [5] *Томилин Ф.Н., Аврамов П.В., Кузубов А.А., Овчинников С.Г.* // ИФ СО РАН. [htm.25.05.2007.](#)
- [6] *Касумов М.М., Осауленко Л.В., Покропивный В.В.* // Украинский химический журнал. 2007. Т. 63. В. 12.