

ФУЛЛЕРЕНЫ В ШУНГИТЕ

О.И.Коньков, Е.И.Теруков, Н.Пфаундер

Первые сообщения [1,2] об обнаружении естественных фуллеренов в шунгитовой породе с различным содержанием углерода были основаны на результатах лазерной масс-спектроскопии. Однако образование фуллеренов возможно и при лазерном испарении шунгита. Известно, что первые углеродные кластеры, в том числе фуллерены, были получены именно с помощью лазерного испарения графита [3]. Поэтому мы считаем, что прямым доказательством существования фуллеренов в шунгите было бы выделение их из породы химическим путем аналогично выделению из сажи [4]. Работ в этом направлении в литературе до сих пор не опубликовано.

В настоящей работе осуществлено химическое выделение фуллеренов C60 и C70 из шунгитовой породы (тип 111, содержание углерода ~ 30%, месторождение Зажогово, Карелия) и проведен анализ продукта с использованием метода жидкостной хроматографии высокого давления и ИК Фурье-спектроскопии.

При исследовании исходная шунгитовая порода подвергалась измельчению, затем воздействию кипящего CS₂. Процесс выделения продолжался 18 h. В результате раствор приобрел желтоватую окраску, и после выпаривания мы получили осадок, который прекрасно растворялся в толуоле, образуя раствор красноватого цвета. Анализ раствора проводился с помощью жидкостной хроматографии высокого давления — ЖХВД [3].

На рис. 1 представлены ЖХВД спектр для выделенного продукта (продукт А), а также типичный ЖХВД спектр для фуллеренов, выделенных из сажи. Сравнение спектров четко указывает на наличие в исследуемой шунгитовой породе фуллеренов как C60, так и C70. Сравнение площадей пиков дает соотношение фуллеренов в данном образце: C60 — 65%, C70 — 20%. К сожалению, нам не удалось определить абсолютное содержание фуллеренов в шунгитовой породе, что, однако, не составляет труда и будет проделано в ближайшее время.

Продукт А был далее исследован методом ИК Фурье-спектроскопии. Для этих целей полученный после испарения растворителя порошок смешивался с порошком KBr и из смеси путем прессования в вакууме проготавливались таблетки. Соответствующие спектры представлены на рис. 2. На спектре можно отчетливо видеть линии, связанные с наличием в образце фуллеренов C60 (527, 577, 1183, 1428 см⁻¹) и C70 (458, 535, 642, 674, 795 1430 см⁻¹). Особенности спектра, не связанные с фуллеренами, могут объясняться наличием в продукте А побочных веществ, присутствующих в исходной шунгитовой породе. Выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований. Сравнение интенсивностей пиков фуллерена C60 при 527 и 1183 см⁻¹ в продукте А и чистого C60 с учетом калибровки позволяет оценить количественное содержание фуллерена C60 в исходном образце шунгитовой породы на уровне не менее $1.5 \cdot 10^{-3}$ % по массе. Однако мы не исключаем, что со-

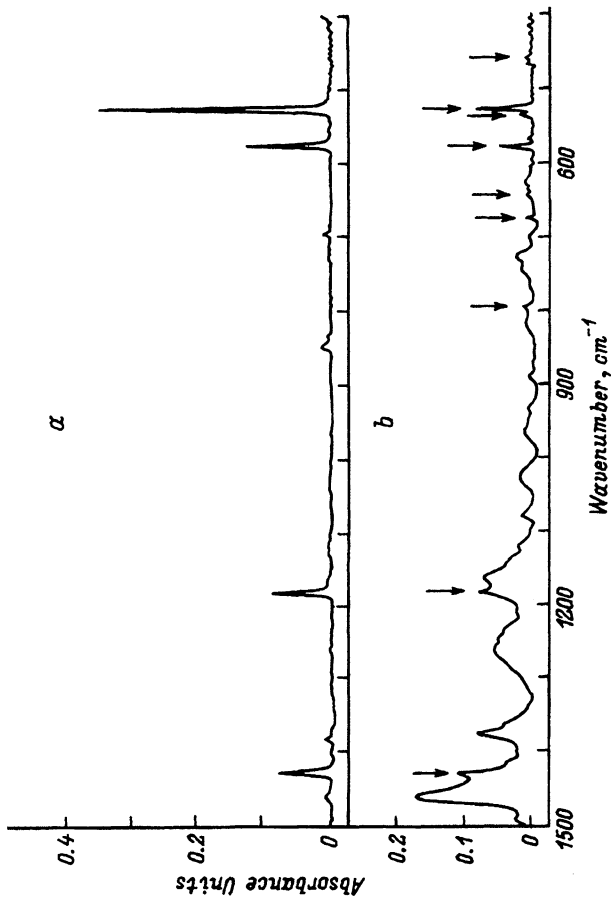


Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения фуллерена С60 (а) и продукта А, выделенного из шунгитовой породы (b). Стрелками отмечены линии фуллеренов С60 и С70.

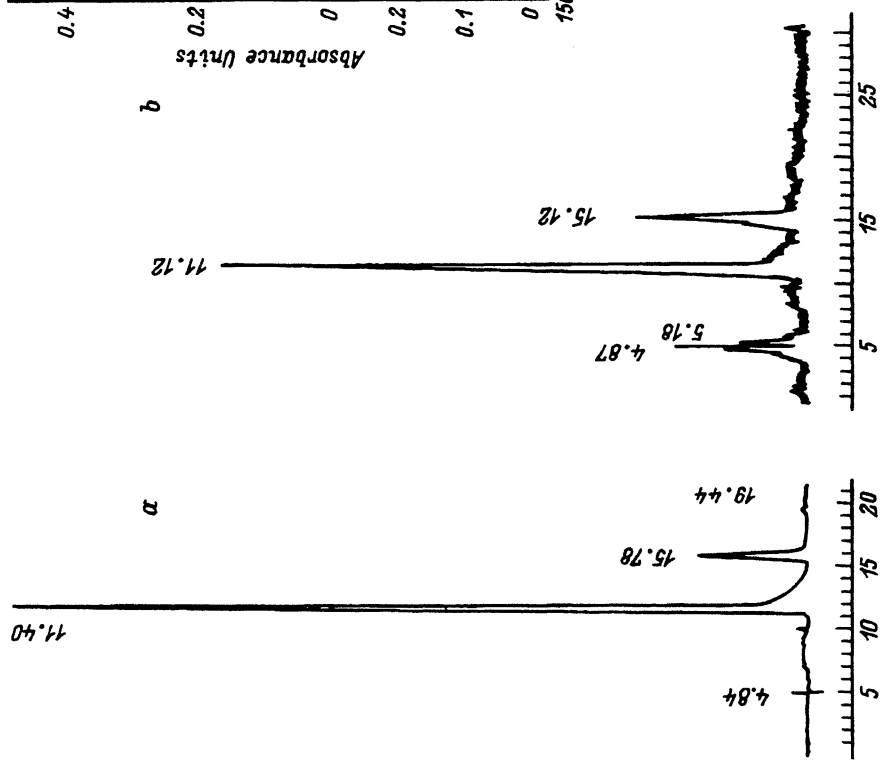


Рис. 1. Профили ЖХВД компонент, извлеченных из фуллеренодержательной сажи (а) и шунгитовой породы (b).

держание фуллеренов в породе гораздо выше, что связано с неполной экстракцией фуллеренов в результате проведенных в данной работе обработок, и, таким образом, может быть согласовано с результатами работы [2].

Исследования однозначно свидетельствуют в пользу наличия естественных фуллеренов C60 и C70 в шунгитовой породе. Для дальнейших исследований интерес представляют уточненная количественная оценка их содержания в шунгите (в том числе разных месторождений), а также обнаружение в них фуллеренов больших масс.

Работа проводилась в рамках программы Фонда интеллектуально-го сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. // Science. 1992. V. 257. P. 215–217.
- [2] Холодкевич С.В., Бекренев А.В., Донченко В.К., Доморощенков В.И., Коньков О.И., Поборчий В.В., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. // ДАН РФ. 1993. Т. 330. № 3. С. 340–341.
- [3] Gugel A., Mullen K. // J. Chromatography. 1993. V. 628. P. 23–29.
- [4] Kroto H., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.

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

Поступило в Редакцию
1 апреля 1994 г.

УДК 537.311.322

© Физика твердого тела, том 36, № 10, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 10, 1994

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_{2x}(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$

Ш.М. Эфендиев, Н.Г. Дарвишов, Е.Ю. Боброва

В последние годы широкое распространение получили различные оптоэлектронные устройства, принцип действия которых основан на использовании акустооптических и люминесцентных свойств кристаллов типа шеелита [1–5]. Известно большое количество публикаций, посвященных исследованию люминесценции в шеелитах, причем наиболее детально изучены вольфраматы и молибдаты свинца и их твердые растворы [2–7].

В настоящей работе изучена фотолюминесценция (ФЛ) в новых кристаллах со структурой шеелита — натрий-висмутовых молибдатах и вольфраматах и их твердых растворах $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_{2x}(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$. Крайние составы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ имеют кристаллическую структуру шеелита (симметрия C_{4h}^6 , $Z = 4$). Смешанные кристаллы данных соединений образуются при любых x . Нами исследованы образцы с $x = 0, 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$. Спектры ФЛ исследовались на экспериментальной установке с использованием модуляционной техники [7].