

05;12

Аморфный шунгитовый углерод — естественная среда образования фуллеренов

© В.А. Резников, Ю.С. Полеховский

С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 6 марта 2000 г.

Сравнительным анализом величин плотности, пористости и межмолекулярного пространства в высокоуглеродистых шунгитах, графите, стеклоуглероде и фуллерите C_{60} получена оценка концентрации фуллеренов в шунгитах, которая согласуется с результатами электрохимической экстракции и экстракции полярными растворителями. Низкий выход фуллеренов в экстрактах неполярными растворителями объясняется полярностью, большой энергией адсорбции фуллеренов и их соединений.

Разработанные к началу 90-х гг. методы синтеза фуллеренов C_{60} и C_{70} допускали их присутствие в углеродсодержащих породах. Непосредственно после опубликования достоверных данных о физико-химических свойствах C_{60} и C_{70} они были обнаружены в высокоуглеродистых шунгитах [1,2], которые пока остаются единственным природным объектом с ароматическими углеродными молекулами. До настоящего времени не проводились исследования по определению концентрации, молекулярного состава и распределению фуллеренов или их производных в шунгитах (sh) в зависимости от структуры углеродного вещества (C_{sh}). Такая информация полезна для выяснения природы C_{sh} и материального носителя медико-экологических свойств sh . В [3] высказывалось предположение о взаимосвязи свойств C_{sh} , его фуллереноподобной структуры и наличия в нем фуллеренов (C_n). В [4] было высказано предположение о возможности единого механизма образования C_{sh} и C_n . Такие предположения правомерны, если концентрация фуллеренов находится во взаимосвязи со структурой C_{sh} и по крайней мере в отдельных типах коррелирует с концентрацией полностью аморфизированной С-фазы [3,5] как наиболее вероятным материалом для синтеза C_n . Нами были приведены доводы [6] в пользу промышленно значимой концентрации C_n в sh -3 (около 1%). В настоящей работе

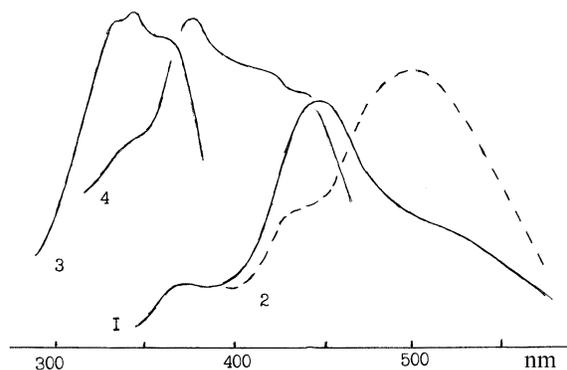


Рис. 1. Спектры люминесценции (кривые 1, 2) и возбуждения на полосе 410 нм (кривая 3) и на полосе 497 нм (кривая 4). Кривая 2 — временная модификация.

проводится сравнительный анализ ряда макрофизических свойств C_{sh} и стеклоглерода (СТУ) как ближайшего структурного аналога [7,8], а также свойств C_{60} , что позволяет дать оценку предельной концентрации C_n и модель метаморфизма углеродного вещества.

При толщине углеродной клетки около 1.0 \AA [9] и ковалентном радиусе $C^0 = 0.77 \text{ \AA}$ [10] атомы в составе C_{60} можно рассматривать как C^+ в окружении делокализованных π -состояний ($C^+ \cdot e^-$). В рамках сольватированного состояния C_{60} в растворах [11] при ее резонансном возбуждении должны происходить переходы с энергией сродства к электрону $E_a C^+$, которая по методике [12] оценивается как $3 \cdot E_a C^0 = 3.81 \text{ eV}$. С учетом колебательных переходов в C_{60} ($272, 496$ и 776 cm^{-1} [11,13]) эта величина соответствует энергетическому положению максимумов π -полос в спектрах растворов. Согласно квантово-химическим расчетам [14], энергетическое положение максимума π -полосы неассоциированной молекулы C_{60} оценивается в 3.43 eV , что на 65 meV меньше работы выхода [15]. С точностью до 3 meV разница в указанных расчетных величинах совпадает с энергией "дыхательных" колебаний высокосимметричной C_{60} . Величина 3.435 eV является средне-энергетической между $E_a C^0 = 1.27 \text{ eV}$ [10] и 5.6 eV как ионизационным потенциалом C_{60} , чем подтверждается модель C_{60} -взаимосвязанные C^+ в окружении π -электронного облака.

Для неассоциированной молекулы C_{60} правомерна аналогия между делокализованными π -электронами и $s-d$ электронными состояниями малоразмерных металлических частиц в форме икосаэдра [9,13]. Так,

потенциал ионизации и энергия поверхностного плазмона Ag_{13} [16] практически совпадают с соответствующими значениями C_{60} , а максимум полосы плазменного поглощения Ag_6 как элементарной частицы с элементами металлической связи [17] совпадает с расчетным значением максимума π -полосы неассоциированной молекулы C_{60} . Отличием C_{60} от малых металлических частиц является поверхностное распределение электронной плотности и возможность изменения формы углеродной клетки. Рассеяние электромагнитных волн на таких объектах определяется коллективными колебаниями электронов проводимости [18], а плазменные колебания разбиваются на π - σ и π -состояния [9,15,19]. При адсорбции на электронейтральной поверхности происходит локализация π -состояний и C_{60} , как частица твердого тела теряет свои металлические свойства. В этом случае в возбужденной частице с электронно-акцепторными свойствами должна существовать связанная электронно-дырочная пара. Действительно, спектры люминесценции адсорбатов C_{60} в микропористом стекле или на поверхности полимерной молекулы содержат полосы с максимумами 365, 368 и 410, 433 nm, смещенные относительно полос 361 и 407 nm на характерные колебательные состояния C_{60} (рис. 1).

Термическая стабильность C_{60} , высокая электроотрицательность и поляризуемость молекулы [15,19] позволяют рассматривать ее как адатом большого радиуса со свойствами элементов VII группы. Так, подобно йоду, C_{60} растворим в неполярных растворителях и имеет близкие величины энергии ионизации и E_a с At [10].

Тем самым в зависимости от окружения C_{60} может обладать не только молекулярными свойствами, но и свойствами металлической или полупроводниковой частицы, а также галоидного атома, что предполагает возможность образования соединений с различным типом химической связи, большую энергию адсорбции на электронно-донорных поверхностях и эффективность твердофазного взаимодействия с ионными или/и молекулярными соединениями [20].

Уменьшение межмолекулярного расстояния в кристаллах C_{60} на 10% относительно межслоевого расстояния в графите (3.35–3.36 Å) допускает обменное π - π взаимодействие. Высокая подвижность около положения равновесия в кристаллической решетке [13] позволяет допустить, что за счет смещения углеродной клетки от равновесного положения одна из соседних молекул будет исполнять роль донора, а другая — акцептора электронной плотности. Смещение π -состояний молекулы донора на низкоэнергетический уровень молекулы акцептора

соответствует $E_a C_{60} = 2.65 \text{ eV}$ [13]. В подобной модели обе молекулы равноценны, и она может быть применима к любой паре молекул. Следовательно, взаимодействие низкоэнергетических состояний молекулы акцептора с ее π -состояниями должно быть фундаментальной энергетической характеристикой кристалла C_{60} . Для расчетной величины 3.435 eV эквидистантной по отношению к $E_a C_{60}$ является 1.865 eV , которая соответствует ширине запрещенной зоны фуллерита C_{60} [9,13]. Это означает, что димер $2C_{60}$ является элементом самоподобия в структуре фуллерита и может как целое переходить в раствор, т. е. быть элементом самоподобия фрактальных агрегатов [13].

В неассоциированной C_{60} толщина электронной оболочки может рассматриваться как динамически равновесная величина между орбитальным и ковалентным размерами С-атомов (1.39 \AA). В этом случае отношение объема, занимаемого С-атомами к объему молекулы, $\cong 0.78$. Та же величина отвечает отношению плотностей фуллерита C_{60} (1.697 g/cm^3) и графита ($\cong 2.25 \text{ g/cm}^3$), если учитывать разницу в длинах С–С связей [5,13]. При эквивалентном поверхностном заполнении всего объема C_{60} плотность (ρ) фуллерита возрастает до ρ графита. Следовательно, объем межслоевых расстояний в графите эквивалентен межмолекулярному объему в фуллерите. Особенность структуры C_{60} — пентаэдры, равномерно распределенные по поверхности углеродной клетки, когда каждый атом принадлежит двум шести- и одному пятиугольнику. Это означает, что пентаэдры — результат самоорганизации возбужденных углеродных молекул. На коллективный характер процесса самоорганизации С-молекул в ароматическую структуру указывает совпадение энергии синтеза C_{60} и π – σ плазмона [13,14]. Там же отмечается, что синтез С-кластеров в фуллерены происходит эффективно, если при их контакте выделяется энергия в несколько eV — величина, характерная для E_a линейных С-молекул [21]. Следовательно, возбужденные аморфизированные графитоподобные кластеры и цепочечные молекулы в структуре C_{sh} могут формироваться в ароматические фуллереноподобные молекулы. Об этом также свидетельствует пиролитический синтез фуллеренов из цепочечных углеводородов в бескислородной атмосфере и слабом взаимодействии с окружением.

Помимо рентгеноаморфности в расположении графитоподобных сеток и совпадении основных особенностей ИК-спектров в области $400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 2, кривые 1, 2), sh -1 и СТУ имеют близкие значения прочностных характеристик, коэффициентов термического расширения, величин теплоемкости и электропроводности [5], тогда

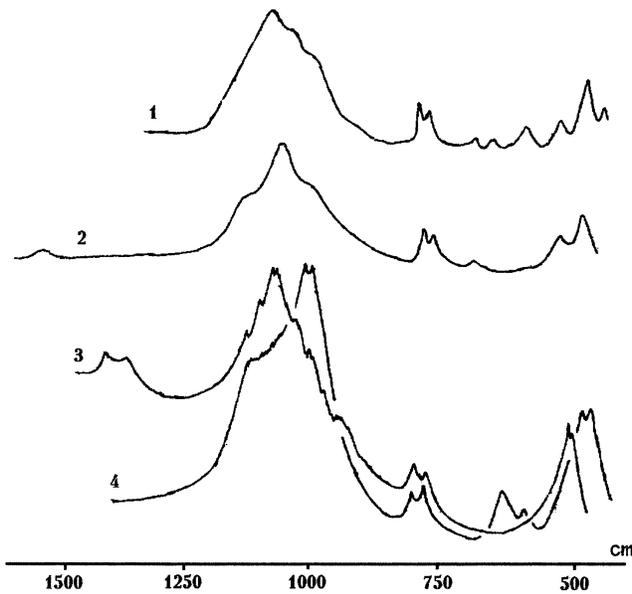


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: 1 — стеклоуглерод; 2 — шунгит-1; 3 — C_{60} в оболочке KCl; 4 — твердая аморфизированная фаза C_{60} -метилпирролидон.

как величины теплопроводности отличаются в 6–7 раз. Относительно низкая теплопроводность $sh-1$ при близких значениях большинства макрофизических параметров означает, что на межфазных поверхностях существует множество теплорассеивающих частиц. Средняя от величин ρ графита и фуллерита C_{60} (290 К) на 0.02 g/cm^3 превышает ρ СТУ. Это отличие связано с присутствием в структуре СТУ полностью аморфизированной фазы [5], для которой ρ может сопоставляться с ρ сажи ($2.1\text{--}2.18 \text{ g/cm}^3$). Следовательно, структура СТУ может рассматриваться как суперпозиция графитоподобных пакетов (ГПП) с предельными геометриями изгиба гексагональных слоев.

Отношение предельных значений межплоскостных расстояний в ГПП (3.65 \AA для C_{sh} с глобулярной морфологией и 3.41 \AA для C_{sh} пленочного типа [3]) совпадает с отношением ρ соответствующих типов $sh-1$ ($1.83\text{--}1.96 \text{ g/cm}^3$), т.е. именно пакеты являются основной структурной единицей C_{sh} . Увеличение межслоевого расстояния в ГПП на 2–7% относительно межслоевого расстояния в кристаллическом графите предполагает уменьшение ρ до $2.1\text{--}2.2 \text{ g/cm}^3$. В этой оценке не

учитывается изменение ρ за счет 2–4% отличия межатомных расстояний в структурах C_{sh} и графита, так как изогнутость и малые размеры ГПП неизбежно связаны с наличием углеродных вакансий. При пористости C_{sh} 10–12% [5] усредненная ρ ГПП соответствует вышеуказанной ρ sh -1. Средняя величина от ρ ГПП и фуллерита C_{60} (1.9 – 1.95 г/см³) попадает в пределы значений ρ sh -1. При среднем размере С-глобул около 10 nm совпадение свободного объема C_{60} и С-глобулы достигается для четырехслойного пакета, чем обосновывается фуллереноподобие структуры C_{sh} [3,4,22]. Меньшее число спектральных особенностей в ИК-спектре sh -1 в сравнении с СТУ (см. рис. 2, кривые 1, 2) указывает на большую упорядоченность структуры C_{sh} .

По [19] ρ C_{60} оценивается в 2.03 г/см³. Следуя фуллереноподобной модели C_{sh} , внутриглобулярная пористость должна находиться в пределах 30–35%, а суммарная пористость — около 40%. Противоречие с приведенной выше величиной 10–12% устраняется, если допустить присутствие С-фазы сажевого типа или/и C_n в меж- и внутриглобулярном пространстве, а также интеркалирование основной массы ГПП [8]. Последнее, как и фуллереноподобие, следует из совпадения основных спектральных особенностей для sh -1 и димеров C_{60} в оболочке КС1 [20] в области 400 – 1500 см⁻¹ (см. рис. 2, кривые 2, 3). В спектре sh -1 присутствует рамановская полоса 1575 – 1580 см⁻¹ графита, разрешение которой также связывается с интеркалированием одновалентными электронно-донорными атомами [23].

Сопоставление ГПП со стенками глобул не объясняет нечетного числа слоев в пакетах до и их четное число после термообработки sh [3]. Фрактальность структуры C_{sh} предполагает смешанный тип взаимодействия между пакетами и отсутствие выраженной их ориентации. Подтверждением стеклообразной структуры C_{sh} можно считать совпадение величин ρ для sh -1 и углеродного расплава (1.9 г/см³), состоящего из цепочечных и ароматических С-кластеров [24]. В этой связи глобулярность можно рассматривать как результат упорядоченного перераспределения массы в замкнутом объеме, начинающегося с зарождения графитоподобных сеток в поле равномерно распределенных каталитически активных центров. Уменьшение числа центров кристаллизации отвечает увеличению размеров пакетов и, как следствие, размеров С-глобул. В такой модели нечетность слоев в пакете — следствие зарождения первичного монослоя, что не исключает возможности зарождения двух слоев и их четного числа в пакете. Тем самым ГПП правомерно рассматривать как элемент самоподобия во

фрактальной структуре C_{sh} . Если допустить осадочное накопление С-глобул, то величина фрактальной размерности должна находиться в пределах 2.3–2.5 D [25]. Межглобулярная пористость такой структуры не менее 20%. По нашему мнению, именно величина суммарной пористости C_{sh} является основным аргументом в пользу рекристаллизационного механизма. Подтверждением кристаллизационной модели формирования C_{sh} может служить нитевидная структура в отдельных образцах sh [26]. В рамках механизма пар–жидкость–кристалл [27] рост нитей начинается из квазижидкостной фазы, которая подпитывается подвижными С-кластерами, и становится возможным образование фуллереноподобных структур [28]. Для роста нитевидных кристаллов необходим свободный объем и небольшое количество затравочных центров кристаллизации. Рекристаллизационный процесс может не затронуть части С-кластеров. Тем самым основным отличием формирования ГПП в sh является замкнутость пространства, а образование свободных объемов создает условия для вторичной рекристаллизации слабосвязанных С-кластеров в ароматические структуры.

Получение величин ρ СТУ и $sh-1$ из одинаковых моделей ГПП означает, что декремент между расчетным и известным значением $\rho sh-1$ (0.03–0.07%) связан с наличием С-фазы ρ 1.6–1.66 g/cm³, характерной для СТУ после высокотемпературной обработки [5], или фуллеренов. Использование макрофизической величины для оценки суммарной плотности статистически распределенных молекул C_n или их малоразмерных агрегатов правомерно вследствие заведомо меньшего межпорового пространства в C_{sh} в сравнении с межмолекулярным объемом в фуллерите, а также адсорбированным состоянием C_n . Известные представления об образовании шунгитового вещества [3], присутствие в нем органических соединений, микроорганизмов и воды противоречит термическому механизму формирования фазы малой плотности. Из вышеизложенного следует, что оценочная концентрация C_n в sh с наиболее разупорядоченной структурой составляет 3–5% от массы C_{sh} . Подтверждением этой оценки можно считать разрешение полосы 1180 cm⁻¹ в спектре $sh-1$ (см. рис. 2, кривая 2), которая является характеристической в спектрах C_{60} . Аналогичная полоса наблюдается в спектре твердой аморфизированной фазы C_{60} — метилпирролидон (см. рис. 2, кривая 4). В отличие от спектра C_{60} — КС1 [29], в спектрах C_{60} — метилпирролидон и $sh-1$ отсутствует характеристическая полоса 1420–1430 cm⁻¹, что наиболее вероятно связано с взаимодействием π -состояний основной массы C_n с компонентами матрицы. Общие особенности в ИК-спектрах $sh-1$, СТУ,

C_{60} — KCl_x и ультрадисперсных частиц графита [30] отвечают наличию одинаковой структурной группы С-атомов в виде взаимодействующих изогнутых гексагональных слоев [31].

Согласно полученной оценке, на одну глобулу приходится 30–40 молекул C_n , что допускает их ассоциативное расположение в свободном пространстве C_{sh} . Это предположение согласуется с возможностью регистрации калориметрических эффектов в температурных областях (190–200, 235–245 и 280 К). Для образцов *sh-3*, обезвоженных вакуумированием в течение 24 h при 280 К, высокотемпературный максимум лежит на 5–7° ниже, а низкотемпературный на 5–7° выше, чем в *sh-1*. Высокотемпературные максимумы обычно регистрируются в первых записях при нагревании образца. Перечисленные особенности позволяют связывать калориметрические максимумы с процессами в упорядоченных агрегатах с различной относительной концентрацией C_{60} и C_{70} . Низкотемпературные максимумы относят к изменениям колебательной подвижности молекул C_{60} и C_{70} , а высокотемпературные — к структурным изменениям в фуллеритах C_{60} с высоким содержанием примеси C_{70} [32].

Расчетная оценка C_n в *sh* подтверждается результатами экстракции, из термоактивированных частиц *sh-1*, полярными растворителями, способными образовывать с C_n соединения с донорно-акцепторным типом связи. При термическом удалении углеводов и растворителя из выделенной битумозной фазы наблюдается кристаллизация углеродных частиц с кубическим или дендритным габитусом. Рентгенометрически частицы идентифицируются как C_{60-70} . Спектральные особенности экстрагированных С-частиц и их растворов также соответствуют C_{60-70} . В зависимости от условий экстрагирования масса выделенных кристаллических частиц оценивается в пределах 1.5–2.0% от массы *sh-1*. Полученные данные определенно свидетельствуют о возможной технологической рентабельности использования в медико-экологических целях природных фуллеренов из шунгитов.

Список литературы

- [1] Buseck P.R., Tsipurski S.J., Hettich R. // Science. 1992. V. 257. P. 215–217.
- [2] Холодкевич С.В., Бехренев А.В., Донченко В.К. и др. // ДАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 340–341.
- [3] Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. и др. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск, 1994. 208 с.

- [4] Юшкин Н.П. // ДАН. 1994. Т. 337. № 6. С. 800–803.
- [5] Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск, 1976. 240 с.
- [6] Резников В.А., Полеховский Ю.С., Холмогоров В.Е. // Углеродистые формации в геологической истории. Тез. докл., Петрозаводск, 1998. С. 71–72.
- [7] Калинин Ю.К. // ЗВМО. 1990. Ч. 119. В. 5. С. 1–8.
- [8] Холодкевич С.В., Побочий В.В. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. С. 22–25.
- [9] Козырев С.В., Роткин В.В. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 9. С. 1409–1434.
- [10] Свойства неорганических соединений / Под ред. А.И. Ефимова. Л.: Химия, 1983. 390 с.
- [11] Белоусов В.П., Будтов В.П., Данилов О.Б. и др. // Оптич. журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [12] Волл В.А. // ФТП. 1995. Т. 29. В. 10. С. 2071–2077.
- [13] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [14] Чистяков А.Л., Станкевич И.В. Изв. РАН (хим.). 1995. № 9. С. 1680–1683.
- [15] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Панов М.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 10–20.
- [16] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [17] Резников В.А., Струц А.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. В. 2. С. 355–363.
- [18] Ключник А.В., Лозовик Ю.Е., Солодов А.В. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 6. С. 203–206.
- [19] Шульга Ю.М., Лобач А.С. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 4. С. 1092–1094.
- [20] Резников В.А., Суханов А.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 45–49.
- [21] Сидоров Л.Н., Болталиня О.В. // Сорос. Обр. ж. 1997. № 11. С. 35–39.
- [22] Ковалевский В.В. // Ж. неорг. хим. 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.
- [23] Иванов-Омский В.И., Андреев А.А., Фролова Г.С. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 5. С. 608–612.
- [24] Полухин В.А., Кибанова Е.А. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 3. С. 494–499.
- [25] Фредер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [26] Kovalevski V.V., Saphronov A.N., Markovski Ju.A. // Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 21–24.
- [27] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.; 1977. 303 с.
- [28] Резников В.А., Кехва Т.Э., Плаченев Б.Т. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 22. С. 1–4.
- [29] Суханов А.А., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 9. С. 56–62.
- [30] Полеховский Ю.С., Резников В.А. // Образование и локализация руд в Земной коре. СПбГУ, 1999. С. 123–147.
- [31] Локтев В.М. // Физ. низких темп. 1992. Т. 18. № 3. С. 217–237.
- [32] Kniaz K., Fisher J.E., Girifalco L.A. et al. // Fullerene alloy. 1995. Sol. St. Com. V. 96. P. 739–743.