

02:04:10;12

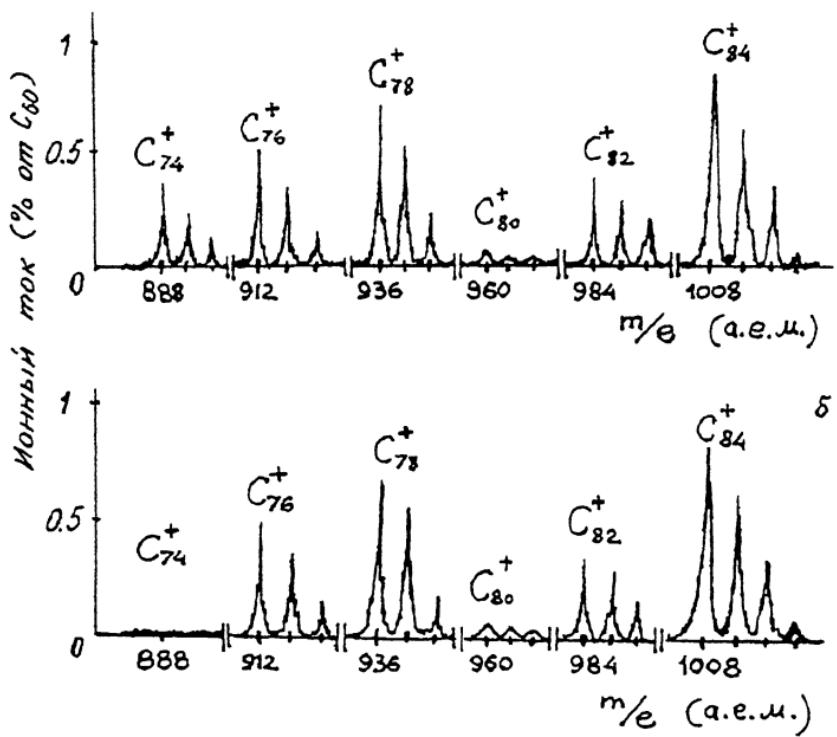
АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА  $C_{74}$ 

© В.И.Каратаев

Проведен масс-спектрометрический анализ большого количества образцов фуллеренов, полученных по известной технологии распыления графита в электрической дуге в атмосфере гелия [1]. Образцы были изготовлены на различных установках в ряде лабораторий. Полученные ниже результаты базируются на многочисленных анализах, проведенных в идентичных условиях измерений в течение длительного времени. Изучались образцы двух типов: 1) фуллереносодержащая сажа и 2) экстракты фуллеренов, выделенные из сажи после растворения в толуоле и в ксиоле с последующей фильтрацией и сушкой.

Масс-спектр положительных ионов фуллереновой сажи при ионизации электронным ударом обычно содержит кроме основных линий  $C_{60}$  и  $C_{70}$  так называемые линии тяжелых фуллеренов, которые состоят из кластеров с четным количеством атомов углерода и простираются до  $C_{120}$  и выше атомных единиц массы [2,3,4]. Доля тяжелых фуллеренов в общем балансе составляет в среднем 2–3%, причем на долю фуллерена  $C_{74}$  приходится  $\sim 0.3\%$ .

Измерения проводились на времязпролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектрон [5]. Образцы в виде частиц сажи или экстракта фуллеренов весом от 0.1 до 1 мг помещали в кварцевый тигель, который, в свою очередь, вставлялся в tantalовую печь с электронагревателем. Температура испарения, обеспечивающая выход тяжелых фуллеренов, составляла 450–500°C. На рисунке показаны участки масс-спектров, соответствующие кластерам от  $C_{74}$  до  $C_{84}$ . Рисунок, а представляет типичный масс-спектр образца фуллереновой сажи, а рисунок, б — аналогичный спектр экстракта после растворения сажи в растворителе, отделения осадка с помощью фильтра и сушки. Как видно из сопоставления масс-спектров, содержание фуллерена  $C_{74}$  в экстракте аномально низкое и составило для разных образцов от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}\%$ , по сравнению с 0.3% для образцов сажи, не подвергшихся обработке. Для нашего случая величина  $10^{-4}\%$  совпадает с чувствительностью измерений. Верхний предел содержания  $C_{74}$  в экстракте в ряде случаев размыт и доходит до  $10^{-2}\%$ , что может быть обусловлено степенью тщательности процесса фильтрации, в результате



Участок масс-спектра тяжелых фуллеренов от C<sub>74</sub> до C<sub>84</sub>.

T<sub>испарения</sub> = 450°С, U<sub>электронов</sub> = 30 эВ: а — образцы фуллереновой сажи; б — образцы фуллереновых экстрактов.

чего малая доля C<sub>74</sub> могла попасть в экстракт. Другой вероятной причиной разбросов содержания C<sub>74</sub> в экстрактах может быть различная температура раствора при экстракции, что сильно меняет растворимость фуллеренов. Аномальная растворимость фуллеренов в органических растворителях наблюдалась ранее и приписывалась, в частности, фазовым изменениям C<sub>60</sub> как в твердом состоянии, так и в растворе [6,7]. Контрольный масс-спектрометрический анализ пробы осадка, взятого с фильтра, показал в нем наличие C<sub>74</sub> в количестве ~ 0.3% от общего количества фуллеренов, оставшихся в осадке после экстракции. Однако ожидаемого увеличения концентрации, т.е. накопления C<sub>74</sub> в осадке, обнаружить не удалось и вопрос о судьбе C<sub>74</sub> после взаимодействия с органическими растворителями пока остается открытым.

К настоящему моменту для C<sub>74</sub> уже экспериментально получено аномально большое значение сродства к электрону [8], что характеризует его повышенную химическую активность и может быть одной из причин его пониженного содержания в экстрактах.

Аномальное поведение C<sub>74</sub> в органических растворителях может послужить материалом для изучения особенно-

стей как строения кластера, так и его химических свойств. Практическое значение этого эффекта может состоять в использовании его в процессах, связанных с выделением фуллеренов из сажи и их сепарацией.

Работа выполнена по проекту № 94006 в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

### Список литературы

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
- [2] Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R.L., Beck R., Alvarez M. et al. // Science. 1991. V. 252. P. 729–736.
- [3] Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.S. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379–3382.
- [4] Карапаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 15. С. 65–71.
- [5] Мамырин Б.А., Карапаев В.И., Шмикк Д.В. // ЖЭТФ. Т. 64. № 1. С. 82–89.
- [6] Heiney P.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 6. P. 2911–2914.
- [7] Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D., Tse D.S., Lorents D.S. // Nature. 1993. V. 362. P. 140–141.
- [8] Boltalina O.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996 (in press).

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

Поступило в Редакцию  
9 июля 1996 г.