

02;04;12

Обогащение фуллеренов изотопом ^{13}C

© Д.В. Афанасьев, Г.А. Баранов, А.А. Богданов, Г.А. Дюжев,
А.К. Зинченко, В.И. Каратаев, А.А. Кругликов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Центр лазерной техники НИИЭФА

Поступило в Редакцию 24 мая 1999 г.

Экспериментально показана возможность обогащения фуллеренов изотопом ^{13}C , входящим в состав газовых молекул CO_2 . Предложена качественная модель процессов, правильно отражающая экспериментальные закономерности.

При проведении научных исследований, особенно в области химии, биологии и медицины, удобно иметь фуллерены, обогащенные изотопом углерода ^{13}C . Это связано с тем, что этот изотоп является реперным для методов ядерного магнитного резонанса.

Получить фуллерен, "меченый" изотопом ^{13}C , довольно просто, если иметь в распоряжении графит из углерода ^{13}C . Смешав такой графит с обычным графитом, в котором содержание изотопа ^{13}C составляет 1.1% и изготовив из этой смеси анод, можно в обычной "фуллереновой" дуге получить разную степень обогащения фуллерена изотопом ^{13}C [1–4]. Именно таким способом при изучении масс-спектров фуллеренов, полученных в разрядах при разном соотношении изотопов ^{12}C и ^{13}C в аноде, авторы работы [4] впервые экспериментально доказали, что фуллерены образуются из атомов углерода, а не из больших фрагментов графитовых плоскостей, которые, как считалось, могут испаряться с анода. Однако графит из ^{13}C является уникальным и дорогостоящим материалом. Существенно доступнее и дешевле газообразный $^{13}\text{CO}_2$, получаемый при лазерном обогащении фреона с последующей химической обработкой и использованием газовых центрифуг [5]. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном выяснении возможности получения "меченых" фуллеренов при использовании газообразного $^{13}\text{CO}_2$.

Такая возможность совсем не очевидна. Для того чтобы произошло включение в фуллерен изотопа ^{13}C , необходимо, чтобы холодный газ, обогащенный изотопом, эффективно подтекал в горячую зону разряда, там диссоциировал до атомарного углерода, а молекулы CO , неизбежно

присутствующие в зоне образования фуллеренов, кардинальным образом не срывали процесса их образования.

Эксперименты проводились в стандартной установке для получения фуллеренов [6,7] с вертикально расположенными электродами. В качестве электродов использовались графитовые стержни диаметром 6 мм с природным содержанием изотопа ^{13}C . Анодный стержень крепился к подвижному держателю, который вводился в камеру через верхний фланец с помощью уплотнения Вильсона. Перед началом дугового разряда камера откачивалась и заполнялась смесью $\text{He} + ^{13}\text{CO}_2$, содержание ^{13}C в углекислом газе составляло 99%. Общее давление смеси перед разрядом составляло 100 Torr, парциальное давление $^{13}\text{CO}_2$ — от 33 до 65 Torr, ток разряда — 60 и 80 А, длительность разряда — несколько минут.

В смеси $\text{He} + \text{CO}_2$ наблюдаются две фазы дугового разряда. После поджига при временах горения разряда $t_p < \tau_0$ частицы сажи не образуются [7], в отличие от обычной фуллереновой дуги в чистом гелии, где сажевые частицы практически равномерно заполняют вакуумную камеру уже через несколько секунд после поджига дуги. Экспериментально на отсутствие сажеобразования указывает не только отсутствие "дыма" в вакуумной камере, но и неизменность интенсивности лазерного луча, которым просвечивалась вакуумная камера вне зоны разряда.

Отсутствие сажеобразования говорит о том, что в горячей зоне дугового разряда происходит переработка углекислого газа в угарный СО. Характерное время такой "переработки" будет определяться отношением полного числа атомов кислорода в камере, которое пропорционально начальному давлению CO_2 и объему камеры V , к потоку атомов углерода, испаряющихся с анода, который зависит в основном от тока разряда и величины межэлектродного расстояния [6]. Величину τ_0 можно определить экспериментально по ослаблению лазерного излучения либо оценить по формуле

$$\tau_0 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot V}{kT \cdot q}, \quad (1)$$

где p_{CO_2} — начальное давление CO_2 в камере, T — температура стенки камеры, q — экспериментальное значение эрозии анода. Для одного из исследованных режимов оценка по (1) дает $\tau_0 = 100$ s, а экспериментальное значение $\tau_0 = 70$ s.

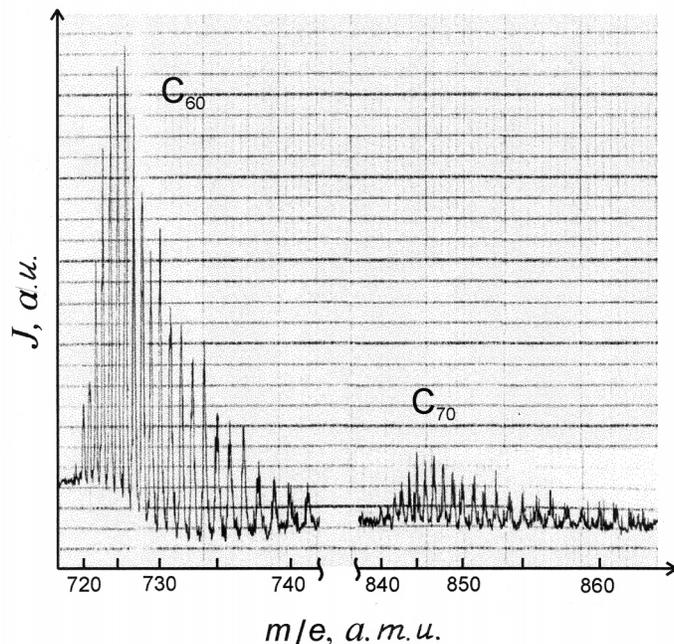


Рис. 1. Экспериментальный масс-спектр фуллеренов, обогащенных изотопом ^{13}C : $p_{\text{He}} = 70 \text{ Torr}$, $p_{\text{CO}_2} = 33 \text{ Torr}$, $I = 80 \text{ A}$, $t_p = 270 \text{ s}$.

На полную "переработку" CO_2 в угарный газ указывает еще один экспериментальный факт — значительное увеличение давления в камере в течение начальной стадии разряда. Измеренное после выключения разряда и охлаждения газа увеличение давления в вакуумной камере равно исходному парциальному давлению CO_2 в смеси $\text{He} + \text{CO}_2$.

Отметим, что соединение C с O происходит не только в объеме разряда, но, по-видимому, и на поверхности анода, поскольку при том же токе дуги эрозия в смеси газов в $1.5 \div 2$ раза больше, чем в чистом гелии.

При $t_p > \tau_0$ в дуге образуются фуллерены и сажевые частицы, которые высаживаются на стенку вакуумной камеры. После окончания разряда со стенок камеры собирается сажа и определяется содержание

фуллеренов в ней [6]. Содержание фуллеренов в саже α составляло около 5%, что совпадает со значениями α , полученными в разрядах в смеси $\text{He} + \text{O}_2$ [7].

Образцы сажи анализировались на времяпролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектор [8]. На рис. 1 представлен масс-спектр фуллереновой сажи для одного из исследованных режимов. Видно, что произошло существенное обогащение фуллеренов C_{60} и C_{70} изотопом ^{13}C . При этом распределение изотопа ^{13}C по масс-спектру для C_{60} и C_{70} получается примерно одинаковым. Эксперименты показали, что форма масс-спектра меняется в зависимости от тока, начального давления p_{CO_2} и времени горения разряда.

Рассмотрим качественную модель происходящих процессов. Если в зоне, в которой образуются фуллерены, присутствуют атомы ^{13}C и ^{12}C , то вероятность образования фуллерена $^{13}\text{C}_n^{12}\text{C}_{60-n}$

$$W_n(t) = C_{60}^n p^n (1-p)^{60-n}, \quad (2)$$

где $C_{60}^n = \frac{60!}{n!(60-n)!}$, $p(t)$ — относительная концентрация изотопа ^{13}C в углеродном газе.

Таким образом, необходимо отыскать вид функции $p(t)$. Поскольку энергия разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ значительно превышает энергию разрыва связи $\text{C}-\text{C}$, то при выходе из горячей зоны дуги, где все компоненты находятся в атомарном состоянии, вначале произойдет образование молекул CO и только потом не связанные кислородом атомы углерода начнут образовывать фуллерены и сажу. Образовавшиеся молекулы CO , которые с газовым потоком выносятся в зону образования фуллеренов, рано или поздно вновь попадут в горячую зону разряда, поэтому очевидно, что уменьшение $p(t)$ со временем будет происходить только за счет "ухода" ^{13}C с фуллеренами и сажевыми частицами. Отсюда

$$dp/dt = -p(t)/\tau \quad (3)$$

и

$$p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4)$$

Ясно, что постоянная времени τ будет зависеть от общего количества изотопа ^{13}C в вакуумной камере перед началом разряда и "скорости замещения" изотопа ^{13}C изотопом ^{12}C в молекулах CO ,

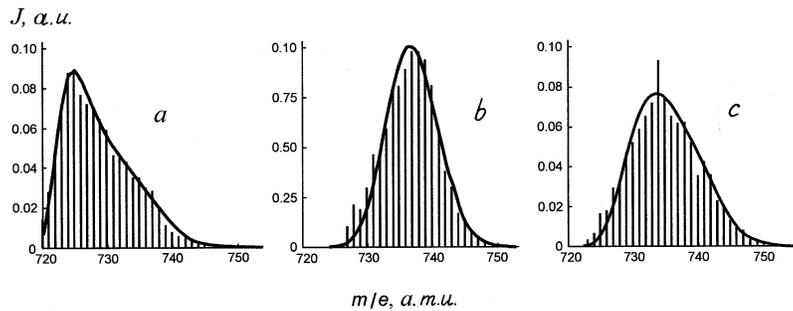


Рис. 2. Сравнение экспериментальных масс-спектров с расчетом.

	Эксперимент						Расчет		
	$p_{\text{He}}, \text{Torr}$	$p_{\text{CO}_2}, \text{Torr}$	I, A	t_p, s	$q, \text{mg/s}$	τ_0, s	t, s	α	p_0
a	70	33	80	300	7	40	260	3.6	0.31
b	33	65	80	200	7	80	120	4.1	0.33
c	30	66	60	440	—	140	300	2.6	0.37

которая естественно будет определяться эрозией анода. Поэтому можно связать τ с характерным временем τ_0

$$\tau = \alpha \tau_0, \quad (5)$$

где α — варьируемый параметр.

Константа p_0 , равная отношению концентраций атомов углерода ^{13}C , поступающих в зону образования фуллеренов, к полной концентрации углерода в этой зоне в момент начала сажеобразования, также является варьируемым параметром задачи.

Естественно, что сажа, извлеченная из камеры после окончания разряда, содержит фуллерены, которые образовались в разные моменты времени горения разряда. Интегральный масс-спектр фуллеренов, полученных в разряде в течение длительного времени, можно найти,

проинтегрировав текущий масс-спектр:

$$W_n = \int_0^t W_n(t) dt, \quad (6)$$

где $t = t_p - \tau_0$.

Варьируя в расчете параметры α и ρ_0 , можно по методу наименьших квадратов подогнать масс-спектр к экспериментальному. На рис. 2 изображены результаты такой подгонки для трех режимов, различающихся начальным давлением p_{CO_2} , временем горения разряда t_p и эрозией анода. Результаты расчета изображены на этом рисунке сплошными кривыми.

Видно, что расчет хорошо передает качественные особенности экспериментальных масс-спектров. Учитывая грубость предложенной модели, можно утверждать, что параметры α и ρ_0 для всех трех режимов остаются примерно постоянными.

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность обогащения фуллеренов изотопом ^{13}C , входящим в состав газовых молекул, а предложенная качественная модель процессов правильно отражает экспериментальные закономерности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 012 и 012b).

Список литературы

- [1] *Heath J.R.* // Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / Eds. Hammond G.S., Kuck V.J. ACS Symposium series 481. Washington, 1992. P. 1–23.
- [2] *Jannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S., Meier G.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. N 8. P. 3190–3192.
- [3] *Ramirez A.P., Kortan A.R., Rosseinsky M.J., Duclos S.J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 7. P. 1058–1060.
- [4] *Ebbesen T.W., Tabuchi J., Tanigaki K.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 191. N 3, 4. P. 336–338.
- [5] *Astakhov A.V., Baranov G.A., Baranov V.Ju.* et al. // XII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference. St. Petersburg, 31.08–5.09.1998. Proceedings of SPIE. P. 408–414.

- [6] *Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А.* и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 10. С. 76–90.
- [7] *Афанасьев Д.В.* и др. // ЖТФ. 1999. (в печати).
- [8] *Karataev V.I., Matygin V.A.* // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 195–198.