

На правах рукописи

Булина Наталья Васильевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОНДЕНСАЦИИ
ИОНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ПАРА,
СОДЕРЖАЩЕГО ДОПИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА,
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Красноярск – 2003

Работа выполнена в Красноярском государственном техническом университете
и в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН (г.Красноярск)

Научный руководитель:
доктор технических наук Чурилов Г.Н.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Флеров И.Н.
доктор химических наук, профессор Ефремов А.А.

Ведущая организация:
Воронежский государственный технический университет (г.Воронеж)

Защита состоится 11 декабря 2003 г. в 14.30 часов в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан 6 ноября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор физико-математических наук

Аплеснин С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На основе углерода получены различные наноматериалы. Хорошо известны методы получения и области применения наноалмазов. Начиная с 80-х годов прошлого столетия, когда были открыты фуллерены и нанотрубки, исследованию углеродных наноструктур стали уделять еще большее внимание.

Обычно синтез фуллеренов и их производных проводится стандартным методом В.Кретчера (при давлении 13,3 кПа), поэтому продукты, образующиеся в результате конденсации углеродного пара при низком давлении гелия, хорошо исследованы. Долгое время, на основании большого количества неудачных попыток считалось, что синтез фуллеренов при атмосферном давлении невозможен. В Институте физики им. Л.В.Киренского, еще в 1994 г. было показано, что фуллерены и нанотрубки можно получать при атмосферном давлении. В дальнейшем была создана успешно работающая установка. В связи с тем, что от углеродных продуктов ожидают проявления свойств, которые помогут решить насущные проблемы в различных областях человеческой деятельности, исследование веществ, образующихся в результате конденсации углеродного пара при атмосферном давлении - актуальное направление.

На сегодняшний день в фуллереновой тематике акцент экспериментальных исследований сместился в сторону синтеза фуллереновых производных, которые являются перспективными объектами с точки зрения практического применения в электронной промышленности, в фармацевтике и использования в качестве реагентов при создании новых материалов. Среди фуллереновых производных наибольший интерес представляют эндо- и гетерофуллерены. Эти молекулы, обладая квазисферической симметрией расположения атомов, имеют сильно выраженное несимметричное распределение электронной плотности. Это определяет их индивидуальные физические и химические свойства. Ожидается, что веществам, состоящим из них, также будут присущи новые свойства. Широкомасштабное применение эндо- и гетерофуллеренов сдерживается их высокой себестоимостью. В установке В.Кретчера или ее модификациях, используемых для синтеза фуллереновых производных, применяется низкое давление гелия, при котором трудно обеспечить стабильность параметров плазмы, при введении в нее допирующих элементов, поэтому содержание фуллереновых производных в фуллереновой смеси не превосходит $10^{-2}\%$.

С этой точки зрения может оказаться, что более перспективно получать фуллереновые производные в нашей установке с дуговым испарением графита при атмосферном давлении. В ней есть возможность проведения синтеза фуллереновых производных практически с любыми веществами, т.к. допирующее вещество можно вводить в любом агрегатном состоянии, осуществляя его подачу с потоком буферного газа, что, возможно, позволит увеличить количественный выход фуллереновых производных. В связи с этим актуально экспериментальное доказательство возможности получения эндо- и

гетерофуллеренов с различными элементами, а также получение их в препаративных количествах в установке, работающей при атмосферном давлении.

Выделение фуллеренов из полученной сажи производится методом экстракции неполярными растворителями. В результате получается раствор, содержащий смесь фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} и др.). Известно, что фуллерены и их производные являются активными соединениями. Следствием этого является образование кристаллосольватов в процессе выпаривания растворителя. Поэтому исследователи обычно имеют дело не с чистыми фуллеритами (фуллерены в конденсированном состоянии), а с кристаллосольватами. Это сказывается на воспроизводимости результатов, например, при получении фуллереновых пленок или при использовании фуллеренов в качестве реагентов. Поэтому актуально исследование структуры фуллереновых кристаллосольватов.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета российской федерации по высшему образованию (1997-1998, 2001), Государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (1997-1999, 2000-2002), Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшей школы России и Российской академии наук» (1997-2001), фондов CRDF (2000-2002) и INTAS (2002-2003).

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключалась в исследовании наноматериалов, которые получают в результате конденсации ионизированного углеродного пара, содержащего допирующие вещества, при атмосферном давлении.

Основные задачи:

1. Исследовать состав и структуру углеродного конденсата в отсутствие допирующих веществ.
2. Исследовать состав и структуру углеродного конденсата при введении В, N, H, Pt, Ir.
3. Исследовать структуру фуллеритов, образующихся при экстракции из углеродного конденсата.

Научная новизна работы

1. Показано, что состав фуллереновой смеси, получающейся при атмосферном давлении, отличается от состава фуллереновой смеси, получающейся в методе В.Кретчера, наличием большого количества C_{70} (20%) и высших фуллеренов (6%).
2. Обнаружено, что при введении бора, азота и водорода в поток ионизированного углеродного пара атмосферного давления получается фуллереновая смесь, содержащая $C_{59}B$, $C_{69}N$, $H@C_{60}$ и $H@C_{70}$ соответственно. Определена структура хлороформных кристаллосольватов $C_{60}(CHCl_3)_2$, $(C_{60})_{0.83}(C_{70})_{0.17}(CHCl_3)_2$ и $C_{70}(CHCl_3)_2$. Определена термическая

устойчивость кристаллосольвата $C_{60}(CHCl_3)_2$. Показано, что хлороформные кристаллосольваты $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$ ($x=0\dots 1$) образуют непрерывный ряд твердых растворов с примитивной гексагональной упаковкой молекул фуллерена.

3. Установлено, что при введении в углеродный пар порошка Pt катализируется образование оксидов фуллеренов, при введении Ir – образование нанотрубок, а фуллереновых производных с Pt и Ir при этом не образуется.

Практическое значение работы

Результаты изучения состава углеродного конденсата, образующегося при остывании ионизированного углеродного пара атмосферного давления могут быть использованы исследователями, занимающимися такими углеродными соединениями как фуллерены, графиты и нанотрубки. Практическое значение имеет то, что установку, применяемую для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении, можно использовать для эффективного синтеза высших фуллеренов и таких фуллереновых производных как $C_{59}B$, $C_{69}N$, $H@C_{60}$, $H@C_{70}$, для синтеза многостеночных нанотрубок с расстоянием между стенками 3.42\AA и внутренним отверстием, достигающим 10\AA .

К практически важному результату можно отнести экспериментально установленный факт, что при кристаллизации фуллеренов из хлороформного раствора происходит образование кристаллосольватов $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$ ($x=0\dots 1$), а при температуре 388 K происходит полное удаление молекул растворителя из решетки. Линейная зависимость объема элементарной ячейки кристаллосольвата $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$ ($x=0\dots 1$) от соотношения количества компонент C_{60} и C_{70} позволяет определять рентгеноструктурным методом относительные концентрации фуллеренов, входящих в состав фуллереновой смеси.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования хлороформных кристаллосольватов, образующихся при кристаллизации фуллеренов из раствора.
2. Результаты исследования продуктов конденсации ионизированного углеродного пара при охлаждении в потоке гелия при атмосферном давлении.
3. Результаты исследования продуктов конденсации ионизированного углеродного пара содержащего H, N, B, Ir и Pt при атмосферном давлении.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на Международной зимней школе «Molecular nanostructures» (Австрия, 1998), на Международном симпозиуме «Fullerenes and Atomic Clusters» (С.-Петербург, 1999, 2001), на Международном семинаре «Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows» (Томск, 2000), на III Международной конференции «Plasma

physics and plasma technology” (Минск, 2000), на конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (Петрозаводск, 2001), на Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции» (Красноярск, 1998-2000), на Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2002) и на Региональной научно-технической конференции студентов и молодых ученых Сибири и Дальнего Востока «Современные проблемы радиоэлектроники» (Красноярск, 1997).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 15 работах, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, 3 работы в трудах международных конференций, 3 работы в трудах всероссийских конференций и 1 работа в трудах региональной конференции.

Личный вклад автора заключается в получении исследуемых веществ, их исследовании физическими и химическими методами анализа, а так же в проведении анализа полученных результатов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации - 95 страниц, включая 48 рисунков и 9 таблиц. Библиографический список содержит 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности проблемы, сформулированные цели и задачи исследования, основные результаты, составляющие новизну и практическую значимость работы, и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературы, в котором рассматриваются аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, фуллерен и нанотрубки. Приводится их структура, описываются свойства, перечисляются области практического применения и основные методы получения. Особое внимание уделяется фуллеренам, фуллереновым производным и нанотрубкам, как наименее исследованным и перспективным веществам, сравнительно недавно открытым.

Глава 2 посвящена проведению количественных исследований состава углеродного конденсата, образующегося в результате остывания ионизированного углеродного пара при атмосферном давлении. При синтезе использовалась установка с ВЧ-дугой между двумя графитовыми электродами. В этой установке пары углерода, поднимаясь с потоком гелия, создают

углеродно-гелиевую струю. В результате конденсации ионизированного углеродного пара на стенках камеры образуется мелкодисперсный конденсат углерода (фуллереновая сажа), а на одном из электродов – твердый графитообразный конденсат. Приведены результаты исследования полученных веществ методами рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии и электронной микроскопии. Проведен количественный анализ состава углеродного конденсата, образующегося на стенках камеры: рентгеноаморфная сажа (85÷90%), исходный графит (1÷2%) и фуллерены (5÷13%). Конденсат, образующийся на электроде, состоит из турбостратного графита с межплоскостным расстоянием 3.42 Å и многостеночных нанотруб (длина – более 500 нм, внешний диаметр – 10÷30 нм, диаметр внутреннего отверстия и толщина стенки – 3÷10 нм).

В главе 3 приведены результаты рентгеноструктурного исследования фуллеритов, которые образуются при кристаллизации из различных растворов: в бензоле, нитробензоле, толуоле, хлороформе, сероуглероде и ксилоле. Исходя из проведенных рентгеноструктурных исследований, делается вывод о том, что наилучшим растворителем для экстракции фуллеренов является бензол.

В этой же главе приводятся результаты исследования хлороформных кристаллосольватов. Описываются условия их получения. Приводятся результаты исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 1). По положению линий поглощения молекул фуллерена и хлороформа делается заключение о том, что существует взаимодействие между молекулами хлороформа и фуллерена.

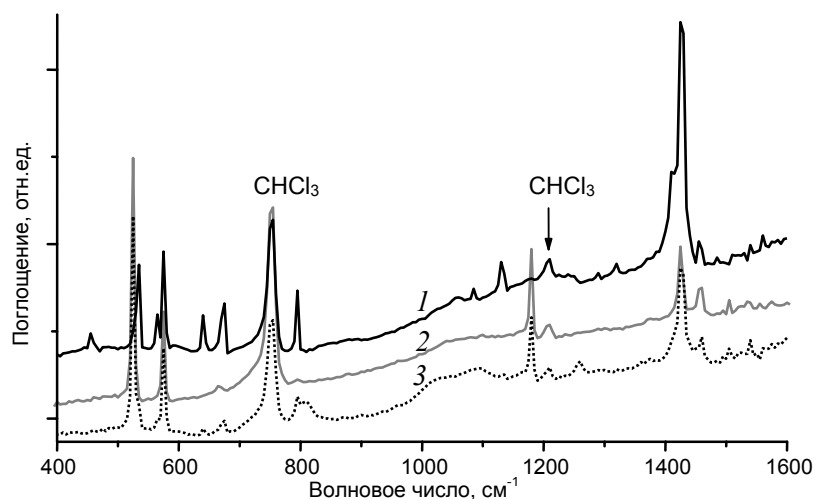


Рис. 1. ИК - спектры поглощения хлороформных кристаллосольватов фуллеренов: C_{70} (1), C_{60} (2), фуллереновая смесь (3).

Определение кристаллической структуры кристаллосольватов проведено с использованием полнопрофильного подхода к анализу порошковой рентгенограммы (рис. 2). Кристаллографические характеристики исследованных соединений приведены в табл. 1.

На рис. 3 показан вид структуры $C_{60}(CHCl_3)_2$. На элементарную ячейку приходится одна молекула фуллерена и две молекулы хлороформа. Между

молекулами хлороформа и фуллерена наблюдается ван-дер-ваальсово взаимодействие. Два из трех атомов Cl молекулы CHCl_3 имеют фиксированные

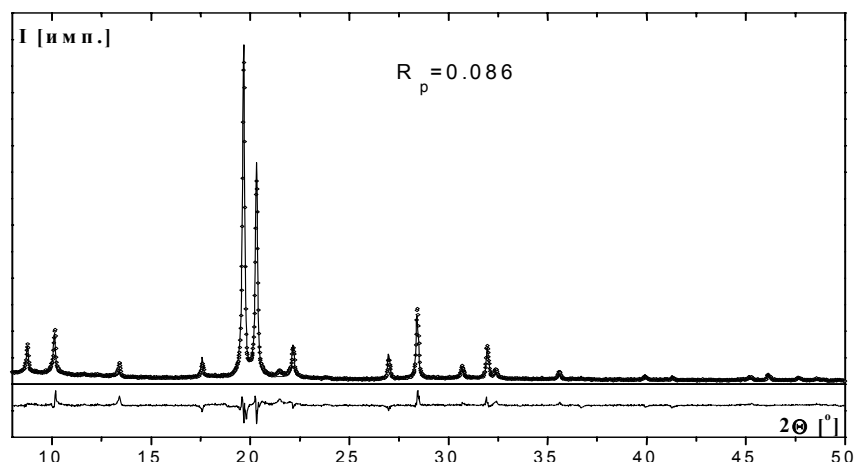


Рис. 2. Экспериментальный (точки), вычисленный (сплошная линия) и разностный (нижняя кривая) профиль рентгенограммы для $\text{C}_{60}(\text{CHCl}_3)_2$. R_p - профильный R-фактор.

Табл. 1. Кристаллографические характеристики исследованных соединений

Соединение	$\text{C}_{60} \cdot (\text{CHCl}_3)_2$	$(\text{C}_{60})_{0.83}(\text{C}_{70})_{0.17} \cdot (\text{CHCl}_3)_2$	$\text{C}_{70} \cdot (\text{CHCl}_3)_2$
Пространственная группа	$R\bar{6}/mmm$	$R\bar{6}/mmm$	$R\bar{6}/mmm$
$a, \text{Å}$	10.099(2)	10.169(3)	10.55(1)
$c, \text{Å}$	10.099(2)	10.228(3)	10.70(1)
$V, \text{Å}^3$	892	916	1031

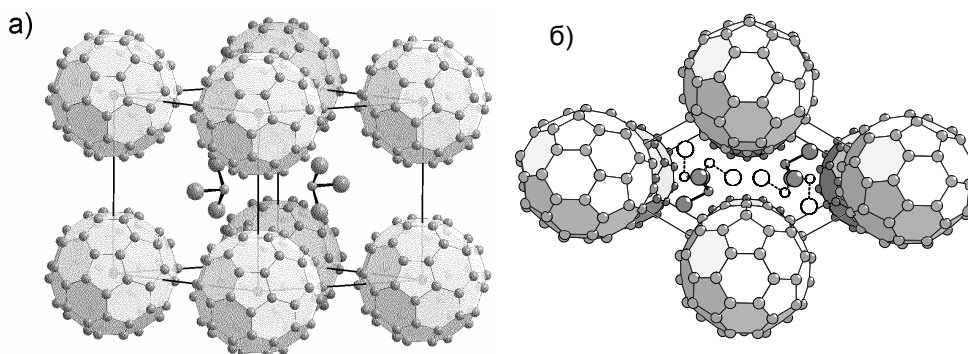


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{C}_{60}(\text{CHCl}_3)_2$:
а) общий вид; б) перспективная проекция вдоль оси c .

позиции в элементарной ячейке. Третий атом имеет три альтернативные позиции, эквивалентные по локальному окружению. С учетом двух различных положений углерода относительно плоскости Cl_3 , можно заключить, что каждая молекула хлороформа имеет шесть альтернативных эквивалентных ориентаций в элементарной ячейке (на рис. 3 (б) показаны три ориентации). Поскольку регулярная укладка молекул хлороформа в кристалле противоречит гексагональной симметрии решетки, их ориентация, по-видимому, реализуется статистически в различных элементарных ячейках.

Все исследованные соединения имеют одну и ту же пространственную группу ($R\bar{6}/mmm$), поэтому можно предположить, что они образуют непрерывный ряд твердых растворов $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$ ($x=0\dots 1$) и имеют линейную зависимость объема элементарной ячейки от соотношения C_{60}/C_{70} в сольватированной смеси фуллеренов. Соотношение C_{60}/C_{70} в $(C_{60})_{0.83}(C_{70})_{0.17}(CHCl_3)_2$ было определено из линейной зависимости (рис. 4). Полученное значение согласуется с масс-спектральными данными (83 % C_{60} и 16 % C_{70} и 1 % высших фуллеренов) и с результатами расчетов, выполненных по ИК-спектрам поглощения (80 % C_{60} и 20 % C_{70}).

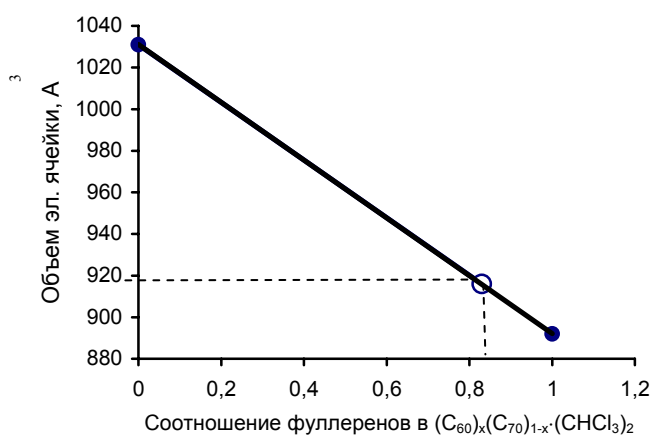


Рис. 4. График зависимости объема элементарной ячейки от соотношения C_{60}/C_{70} в кристаллосольвате $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$.

С целью определения устойчивости кристаллосольватов проведен дифференциальный термический анализ $C_{60}(CHCl_3)_2$ (рис. 5). Определено, что при температуре 365-388 К происходит потеря 17.5 % массы образца, которая соответствует потере хлороформа. При этой температуре наблюдается изменение структуры: образуются поликристаллы фуллерена C_{60} с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 14.17 \text{ \AA}$), которую обычно и наблюдают у фуллерена C_{60} .

Глава 4 посвящена исследованию состава фуллереновой смеси, содержащейся в сажевом конденсате.

Представлены результаты исследования фуллереновой смеси методами электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. По оптическим спектрам поглощения в УФ и видимой области спектра, а также по ИК-спектрам методом градуировочного графика определено соотношение

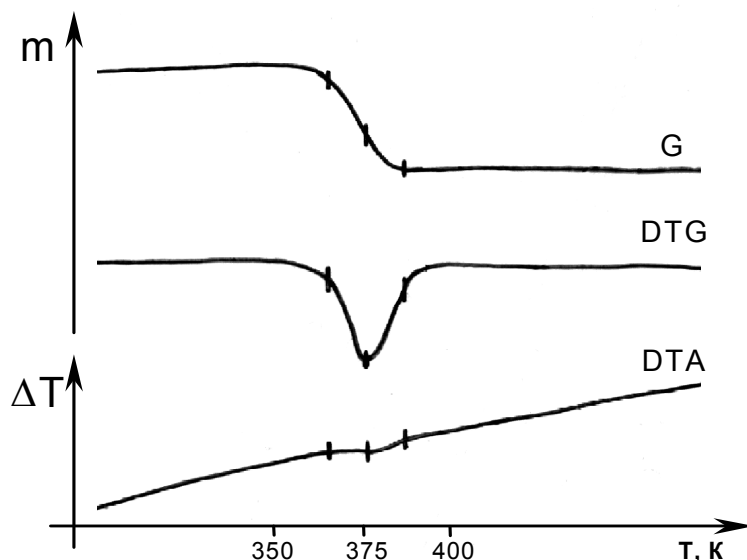


Рис. 5. Кривые термического анализа $C_{60} \cdot (CHCl_3)_2$.

фуллеренов C_{60}/C_{70} : $(71 \pm 2)\%$ C_{60} и $(29 \pm 4)\%$ C_{70} . В масс-спектре фуллереновой смеси, зарегистрированы ионы, соответствующие C_{60} , C_{70} , оксидам C_{60} и C_{70} , а также фуллеренам C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{88} , C_{90} , C_{92} , C_{94} , C_{96} , C_{98} , C_{100} , C_{102} , C_{104} , C_{106} , C_{108} , C_{110} , C_{112} , C_{114} , C_{116} , C_{118} , C_{120} , C_{122} (рис. 6). При сравнении масс-спектров фуллереновой сажи и фуллереновой смеси, выделенной из этой сажи, установлено, что фуллерены C_{62} , C_{64} , C_{66} , C_{68} , C_{72} и C_{74} не выделяются неполярными растворителями. Приводятся результаты хроматографического исследования, которое было проведено на высокоэффективном жидкостном хроматографе (рис. 7). Соотношение фуллеренов, определенное по площади пиков на хроматограмме с учетом коэффициентов экстинкции, приведено в табл. 2.

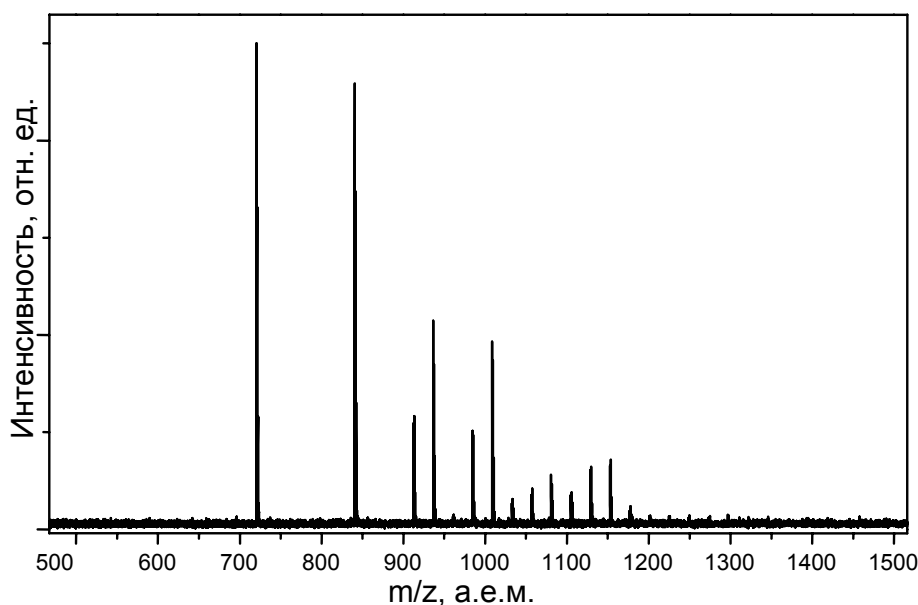


Рис. 6. Масс-спектр фуллереновой смеси, экстрагированной из сажи.

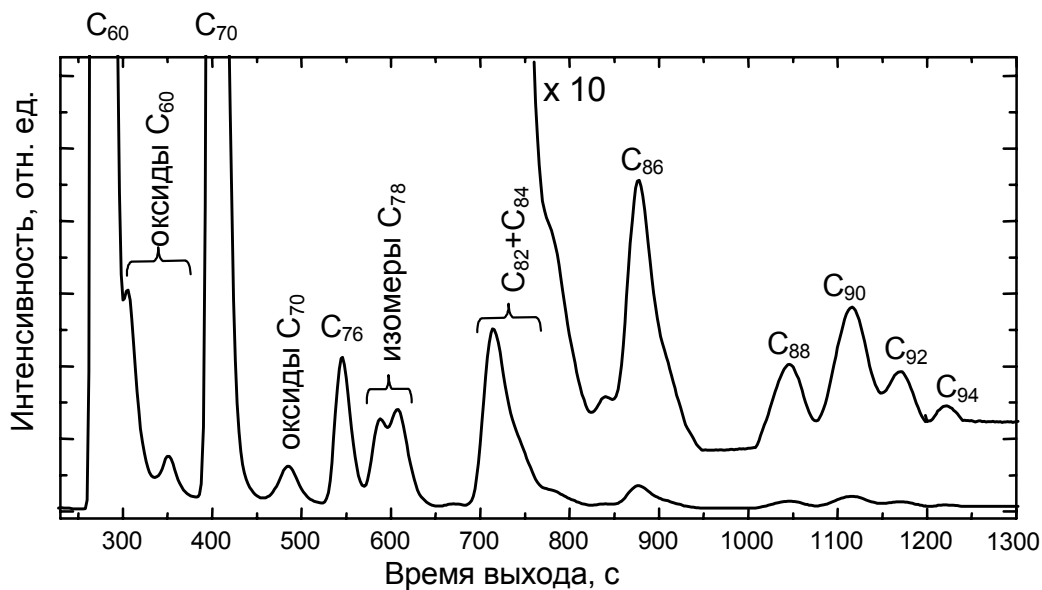


Рис. 7. Хроматограмма фуллереновой смеси, экстрагированной из сажи.

Табл. 2. Процентное соотношение фуллеренов в экстракте.

	C ₆₀	C ₇₀	Оксиды C ₆₀	Оксиды C ₇₀	C ₇₆	C ₇₈	C ₈₀	C ₈₂ +C ₈₄	Выше C ₈₄
Относительное содержание, %	72.7	20.5	1.1	0.2	0.9	1.4	Менее 0.1	2.7	0.5

Приводятся электронные спектры поглощения всех фуллеренов, выделенных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Глава 5 посвящена исследованию углеродного конденсата, образующегося в результате остывания ионизированного углеродного пара при введении H, N, B, Ir и Pt.

Проведенные методами рентгенофазового анализа (РФА) исследования состава углеродного конденсата, образующегося на стенках камеры и на электроде, при введении перечисленных выше веществ не позволили обнаружить появления каких-либо новых кристаллических структур по сравнению с составом конденсата, образующегося в отсутствие допирующих веществ.

При проведении масс-спектральных исследований фуллереновой смеси, образующейся при введении водорода, установлено, что в масс-спектрах (рис. 8) наблюдается отклонение изотопного распределения от распределения, свойственного фуллеренам C₆₀ и C₇₀ (рис. 9). Это можно объяснить, наложением изотопных распределений углерода в чистых фуллеренах C₆₀, C₇₀ и эндодраальных фуллеренах H@C₆₀, H@C₇₀.

В масс-спектре фуллереновой смеси, полученной при введении газообразного азота, наблюдается новый ион, масса и изотопное распределение которого соответствует молекуле C₆₉N (рис. 10).

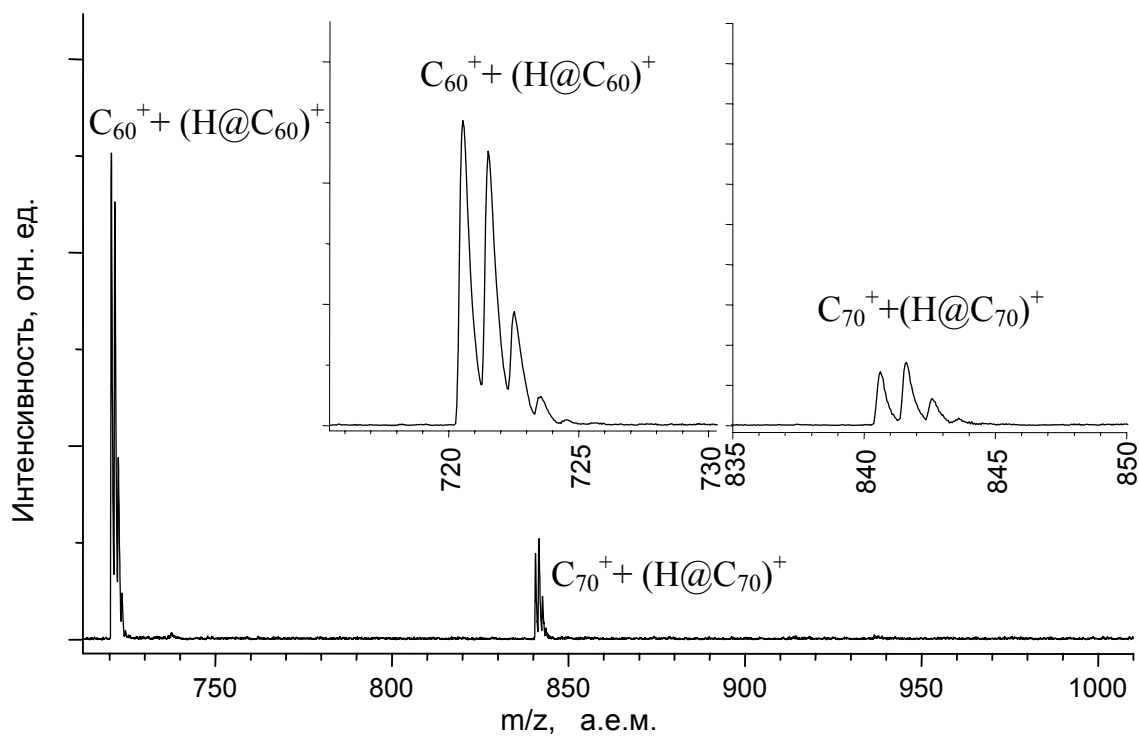


Рис. 8. Масс-спектр фуллереновой смеси, полученной при введении водорода в плазменную зону.

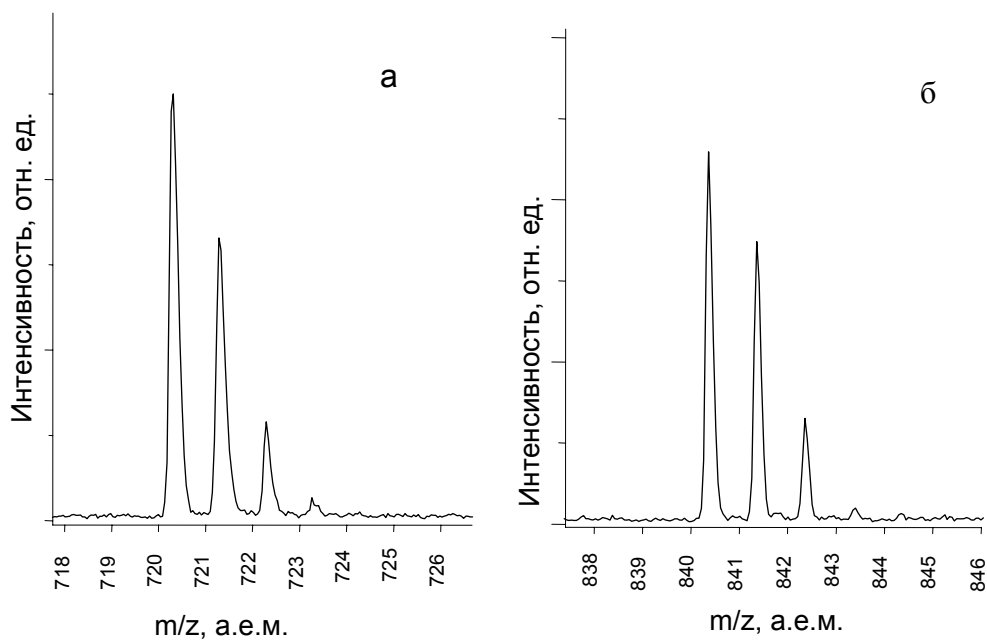


Рис. 9. Изотопное распределение в масс-спектрах фуллеренов C_{60} (а) и C_{70} (б).

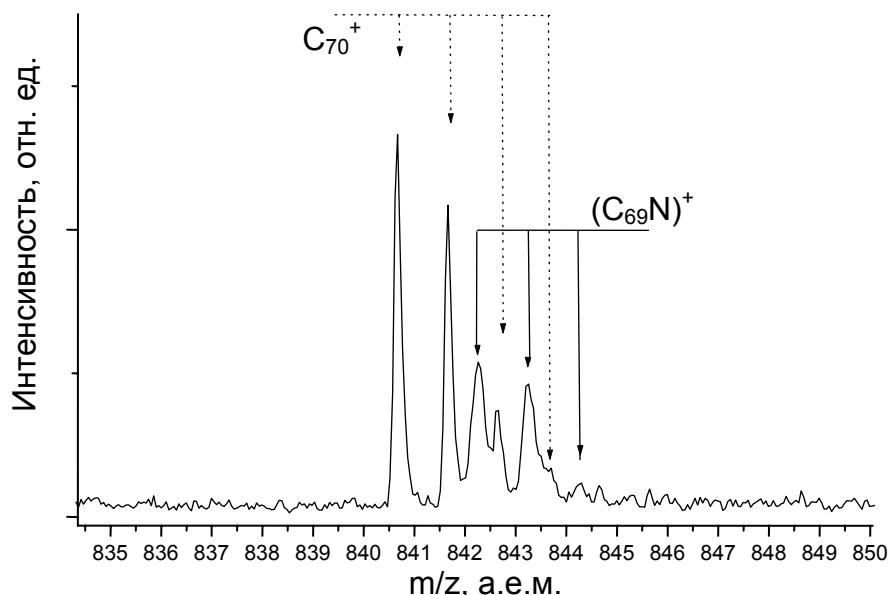


Рис. 10. Масс-спектр фуллереновой смеси, содержащей $C_{69}N$.

Проведены масс-спектральные исследования фуллереновой смеси, образующейся при введении оксида бора (рис. 11). В полученном масс-спектре зарегистрированы ионы, масса которых соответствует молекуле $C_{59}B$. Из температурной зависимости отношения ионных токов $(C_{59}B)^+/C_{60}^+$, для $C_{59}B$ вычислено давление насыщенного пара и оценены параметры сублимации (энтальпия и энтропия). Из масс-спектральных исследований определено также содержание $C_{59}B$ в анализируемом фуллереновом экстракте, которое составляет 10%. Установлено, что $C_{59}B$ имеет большую энтальпию сублимации по сравнению с C_{60} , что можно объяснить наличием у $C_{59}B$ дипольного момента. Величина дипольного момента молекулы $C_{59}B$, оцененная полуэмпирическими методами квантовой химии, составляет 0.75D (рис. 12).

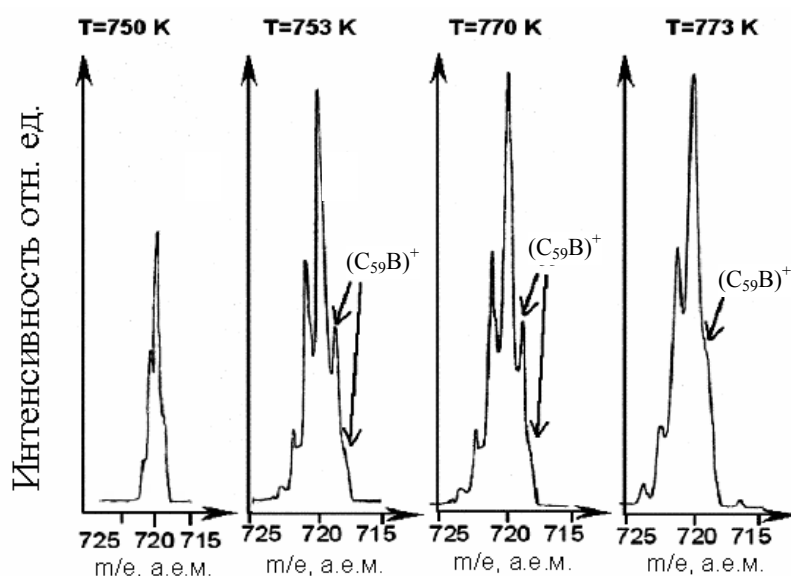


Рис. 11. Изменение масс-спектра фуллеренового экстракта, содержащего $C_{59}B$ с ростом температуры.

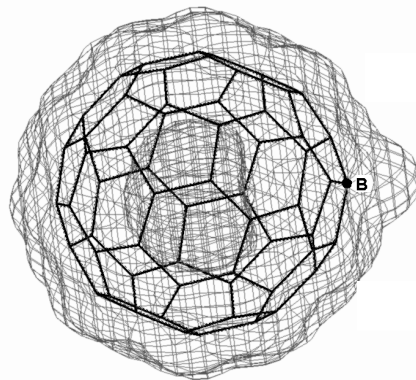


Рис. 12. Изопотенциальная поверхность $C_{59}V$.

Хотя молекула $C_{59}V$ имеет нечетное число электронов и, следовательно, должна быть парамагнитной, в ЭПР-спектре не был зарегистрирован сигнал от $C_{59}V$. Данный факт можно объяснить тем, что $C_{59}V$ образует димер. Возможное количество изомеров димера $(C_{59}V)_2$ – 450. Квантово-химические расчеты показали, что некоторые из них термодинамически устойчивы, а значит, имеется вероятность их образования.

В результате проведенных исследований продуктов конденсации углеродного пара, допированного иридием и платиной, методом РФА в саже и в конденсате на внешнем электроде обнаружены частицы вводимого металла разного размера (рис. 13). По полуширине рефлексов определен средний размер кристаллитов металла: в саже с Ir – 3 нм, в саже с Pt – 10 нм, в электродном конденсате с Ir – 33 нм и в электродном конденсате с Pt – 45 нм. Исходя из выше изложенных результатов, делается вывод о том, что пребывание частиц металла в плазме приводит к их атомизации, причем иридий распыляется лучше платины. В электродном конденсате присутствует большое количество частиц, размер которых соответствует размеру исходных частиц, в отличие от сажи, в которой имеются частицы только меньшего размера.

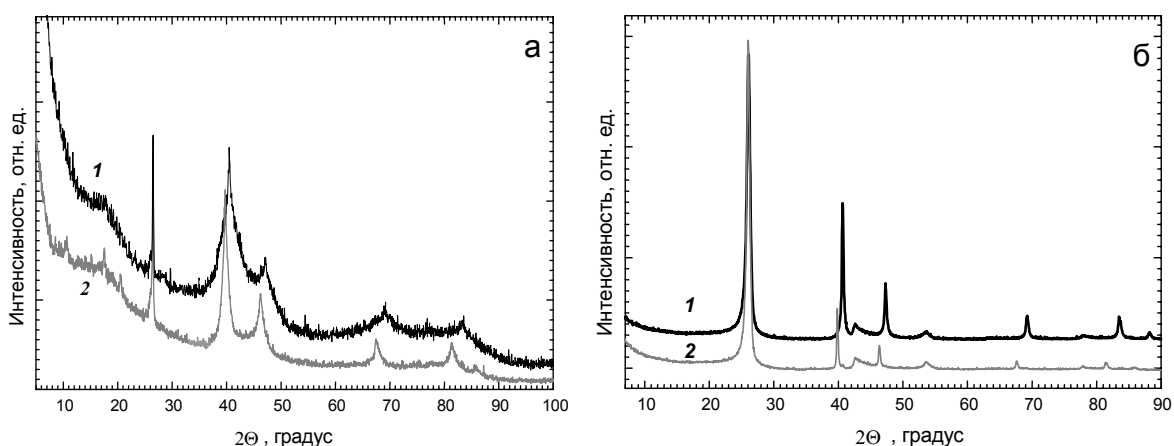


Рис. 13. Рентгенограммы: а - сажа, полученная при введении Ir (кривая 1) и Pt (кривая 2); б – электродный конденсат, полученный при введении Ir (кривая 1) и Pt (кривая 2).

На приведенных фотографиях (рис. 14) можно видеть, что частицы сажи с Ir значительно меньше сажевых частиц с Pt, в которых, однако, так же наблюдаются частицы меньшего размера. Внутри сажевых частиц видны частицы металла, размер которых соответствует размеру, вычисленному по рентгенограммам. Электродный конденсат с Ir состоит в основном из массивных углеродных частиц и большого количества нанотруб (внешний диаметр $10\div 30$ нм, длины: от 500 нм и больше), тогда как электродный конденсат с Pt состоит из углеродных пленок и незначительного количества нанотруб. Состав конденсата, образующегося при введении платины, аналогичен составу конденсата, полученному без введения металла. Таким образом, можно заключить, что влияние Pt на структуру образующихся частиц не зарегистрировано, а при введении Ir наблюдается уменьшение среднего размера частиц сажи и появление большого количества нанотруб в электродном конденсате.

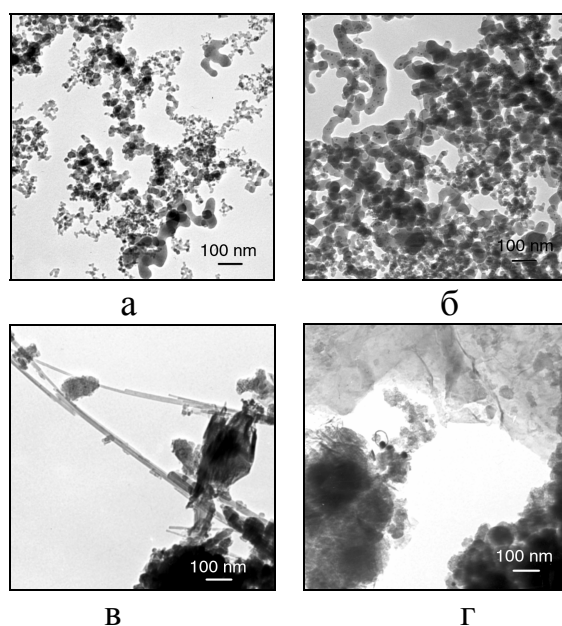


Рис. 14. Электронно-микроскопические снимки: сажа, полученная при введении Ir (а); сажа, полученная при введении Pt (б); электродный конденсат, полученный при введении Ir (в); электродный конденсат, полученный при введении Pt (г).

В результате проведенных исследований фуллереновых экстрактов установлено, что введение металлов приводит к увеличению выхода фуллеренов на 2-3% от общего объема произведенной сажи.

На рис. 15 представлены результаты хроматографического исследования фуллереновых смесей, полученных при введении Ir и Pt. При сравнении хроматограмм замечено, что составы фуллереновых смесей различаются. Молекулярный состав смеси, полученной при введении Pt, аналогичен составу чистой фуллереновой смеси, полученной без дополнительного введения каких-либо веществ (рис. 7). При введении же Ir, вместо оксидов C_{60} и C_{70} , образуется оксид $C_{120}O$ (рис. 16). Его электронный спектр поглощения, приведенный на

рис. 17, соответствует литературному. Соотношение фуллеренов, получающихся в случае введения иридия и платины представлено в табл. 3.

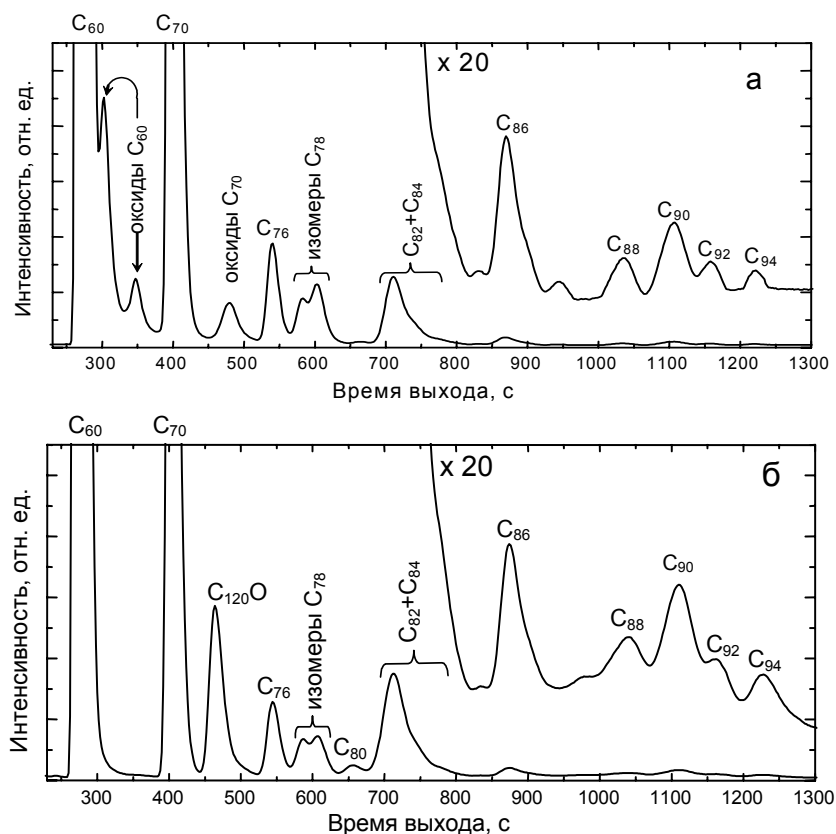


Рис. 15. Хроматограммы фуллереновых смесей, полученных при введении Ir (а) и Pt (б).

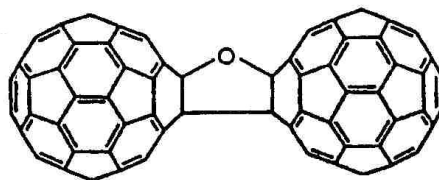


Рис. 16. Структура оксида $C_{120}O$.

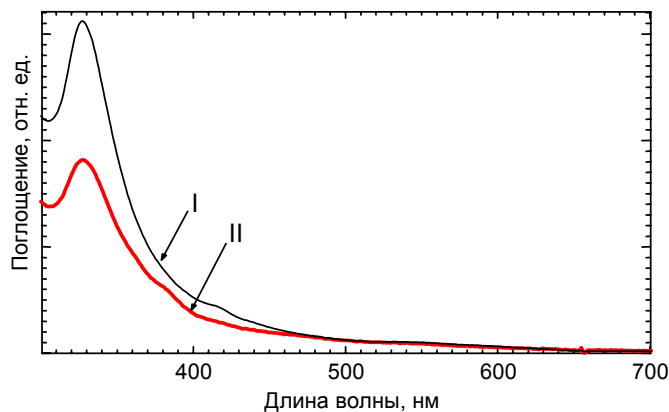


Рис. 17. Электронные спектры поглощения в толуоле для изомеров $C_{120}O$.

Установлено, что при введении иридия происходит смещение выхода фуллеренов в сторону C_{60} , а при введении платины увеличивается содержание оксидов C_{60} и уменьшается содержание высших фуллеренов.

Табл. 3. Процентное соотношение фуллеренов в экстракте из сажи с Ir и сажи с Pt.

Вводимый металл	C_{60}	C_{70}	Оксиды C_{60}	Оксиды C_{70}	$C_{120}O$	C_{76}	C_{78}	C_{80}	$C_{82}+C_{84}$	Выше C_{84}
Ir	83.8	12.7	–	–	1.2	0.4	0.4	Менее 0.1	1.4	0.1
Pt	73.2	21.2	2.3	0.5	–	0.9	0.9	Менее 0.1	1.1	0.2

Каких-либо фуллереновых комплексов с Ir и Pt или продуктов их деструкции с помощью масс-спектральных измерений в экстрактах не зарегистрировано.

Диссертацию завершает заключение, в котором приведены основные результаты проделанной работы.

Основные результаты

1. Установлено, что синтез при атмосферном давлении позволяет получить углеродный конденсат, образующийся на стенках камеры, в состав которого входят: фуллерены (5-13%), рентгеноаморфная сажа (85-90%) и исходный графит (1-2%). Конденсат, образующийся на электроде, состоит из турбостратного графита и многостеночных нанотрубок. Фуллереновая смесь состоит из 72% C_{60} , 21% C_{70} , 1% их оксидов и 6% высших фуллеренов.
2. Получены и исследованы хлороформные кристаллосольваты C_{60} , C_{70} и смеси C_{60}/C_{70} . Показано, что кристаллосольваты $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}(CHCl_3)_2$ ($x=0...1$) образуют непрерывный ряд твердых растворов с примитивной гексагональной упаковкой. Установлено, что по объему элементарной ячейки данного кристаллосольвата можно определять соотношение фуллеренов в нем. Для $C_{60}(CHCl_3)_2$ впервые определены координаты атомов и термическая устойчивость. Показано, что в ряду исследованных растворителей (бензол, нитробензол, толуол, хлороформ, сероуглерод и ксилол) для экстракции фуллеренов лучше всего использовать бензол, т.к. он не образует кристаллосольватов при обычных условиях.
3. Обнаружено, что при введении в ионизированный углеродный пар бора, азота и водорода образующаяся смесь фуллеренов содержит такие фуллереновые производные как $C_{59}B$, $C_{69}N$, $H@C_{60}$ и $H@C_{70}$ соответственно.
4. Впервые показано, что при атмосферном давлении можно синтезировать фуллереновую смесь, содержащую $C_{59}B$ в количестве, достигающем 10%. На

основе масс-спектральных исследований впервые оценены параметры сублимации $C_{59}V$ из фуллереновой смеси. Сделано предположение, что данная молекула химически активна и существует в виде димера $(C_{59}V)_2$.

- Установлено, что введение платиновых частиц катализирует образование оксидов фуллеренов, а введение иридиевых частиц катализирует синтез нанотруб и образование димера $C_{120}O$. Обнаружено, что введение Ir или Pt не приводит к образованию растворимых форм фуллереновых производных с этими металлами.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- Bulina N.V., Churilov G.N., Isakova V.G., Solovyov L.A. Crystal Structure of Fullerene Chloroform Solvates // *Mol. Mat.* – 2000. – V.13, № 1-4. – P. 329.
- Соловьев Л.А, Булина Н.В., Чурилов Г.Н.. Кристаллическая структура фуллереновых хлороформных сольватов // *Изв. АН. Серия химическая.* – 2001. – № 1. – С. 75-77.
- Чурилов Г.Н., Исакова В.Г., Weisman R.B., Булина Н.В., Бачило С.М., Цибульский Д., Глущенко Г.А., Внукова Н.Г.. Синтез фуллереновых производных // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, Вып. 4. – С. 579-580.
- Churilov G.N., Petrakovskaya E.A., Bulina N.V., Ovchinnikov S.G., Puzyr' A.P. Substances Forming at Synthesis of Fullerenes and Metallofullerenes in Carbon-Helium Plasma Jet // *Mol. Mat.* – 2000. – V.13, № 1-4. – P. 105.
- Чурилов Г.Н., Исакова В.Г., Weisman R.B., Булина Н.В., Бачило С.М. Синтез фуллереновых производных // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, Вып.4. – С. 579-580.
- Churilov G.N., Novikov P.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Bulina N.V., Bachilo S.M., Tsybouski D., Weisman R.B. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in carbon plasma // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, Вып. 4. – С.406-409.
- Churilov G.N., Novikov P.V., Tarabanko V.E., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Bulina N.V. On the Mechanism of Fullerene Formation in a Carbon Plasma // *Carbon.* – 2002. – V.40, No.6. – P.891-896.
- Чурилов Г.Н., Алиханян А.С., Никитин М.И., Глущенко Г.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Емелина А.Л. Синтез и исследование борозамещенного фуллерена и фуллерена со скандием // *ПЖТФ.* – 2003. – Т. 29, Вып. 4. – С. 81-85.
- Булина Н.В., Соловьев Л.А., Чурилов Г.Н. Исследование хлороформных сольватов фуллеренов // *Труды 6-ой Всероссийской научно-технической конференции “Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика”, 25-27 мая 2000.* – Красноярск, 2000. – С.117-119.
- Булина Н.В., Ключнева Н.Н., Чурилов Г.Н. Исследование соединений углерода с азотом, получаемых в плазмохимическом реакторе в потоке азота// *Сборник научных трудов Всероссийской конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции», 1998.* – Красноярск, 1998. – Вып.4. – С. 450-451.

11. Churilov G.N., Novikov P.V., Bulina N.V., Vnukova N.G. Carbon-helium plasma jet and its use in production of carbon derivatives // The proceedings of the 1st International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 24-29 сентября 2000. – Томск, 2000. – Вып. 3. – С.126-128.
12. Внукова Н.Г., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. Синтез гетерофуллеренов в плазмохимическом реакторе в потоке плазменной струи // Сборник научных трудов Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции», 1999. – Красноярск, 1999. – С.234-236.
13. Churilov G.N., Novikov P.V., Bulina N.V., Vnukova N.G. The carbon-helium plasma jet and its using in production of the carbon derivations // The contributed papers of the III International Conference “Plasma physics and plasma technology”, 18-22 сент. 2000. – Минск, Беларусь, 2000. – С.369-372.
14. Булина Н.В., Чурилов Г. Н., Алиханян А.С., Никитин М.И., Новиков П. В., Емелина А.Л., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А. Синтез и исследование борозамещенного фуллерена // 1-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 17-19 октября 2002. – Москва, 2002. – С. 63.
15. Булина Н.В., Чурилов Г.Н., Исакова В.Г. Плазмохимический синтез и исследование спектрофотометрическим методом растворимости фуллереновой смеси // Региональная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых Сибири и Дальнего Востока «Современные проблемы радиоэлектроники», посвященная 102-й годовщине дня радио, 1997. – Красноярск, 1997. – С. 76-77.

Подписано в печать 23.10.2003
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз. Заказ №70.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН