

# $^{41}\text{Ar}@C_{60}$ endohedrális komplex képződése neutronbesugárzást követő azonnali magvisszalökődéssel\*

BRAUN Tibor

*Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1443 Budapest, Pf. 123.*

RAUSCH Henrik

*KFKI Atomenergia Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 49.*

Saunders<sup>1</sup> és munkatársai nemrég kimutatták, hogy a grafit elektródok adott parciális nyomású hélium atmoszférában történő ívgerjesztése útján keletkezett koromból elválasztott buckminsterfullerén a plazmásítás során He-atomokat tud befogni és így stabilis  $\text{He}@C_{60}$ -vegyület keletkezik. Az ilyen a plazmában történő in situ befogás viszonylag ritka esemény, de azt is kimutatták, hogy a hélium és a neon később endohedrálisan a már képződött  $C_{60}$ -ba is beépülhet, ha azt He-vagy Ne-atmoszférában 600 °C-on egy órán át 3 atmoszféra nyomáson hevítik. Ezen utóbbi termikusan aktivált endohedrális „penetrációra” egy olyan mechanizmust javasoltak, mely szerint a  $C_{60}$ -molekulában reverzibilisen egy vagy több kötés felszakad és ezen az időszakosan a kalitkán keletkezett „ablakon” hatol be a He-vagy a Ne-atom. Murry és Scuseria<sup>2</sup> meggyőző elméleti bizonyítékot szolgáltatott erre az „ablaknyitási” mechanizmusra. Azt is megemlítték, hogy a Saunders és munkatársai<sup>1</sup> által megfigyelt szerény mértékű He- és Ne-behatolás oka — még nagy nyomás alkalmazása esetén is — a termikus aktiválás rossz határfoka lehet<sup>3</sup>. Megemlítték azt is<sup>3</sup>, hogy esetleg egy más típusú energiahatás a  $C_{60}$ -nemes gáz rendszerre, mint pl. a rendszer lézerbesugárzásos fotolízise a  $C_{60}$ -ban létrehozott triplet állapoton keresztül, az „ablaknyitási” mechanizmust hatékonyabbá teheti. Jelen vizsgálataink kimutatták, hogy a  $C_{60}$ -argon-gáz rendszer magreaktorban történő neutronbesugárzása a  $C_{60}$ -ban lényeges mennyiségű endohedrálisan beépített argon és egy stabilis endohedrális argonvegyület képződését eredményezi.

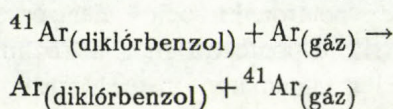
Miközben a fullerének reaktorban elszennvedett sugárkárosodását vizsgáltuk, megfigyeltük, hogy a besugárzott fullerének nem várt nagy radioaktivitást mutattak. Ez lehetővé tette számunkra, hogy kimutassuk, hogy a kereskedelembe kapha-

tó fullerének nem elhanyagolható mennyiségű aktiválható nyomelem-szennyeződések tartalmaznak, melyek neutronaktivációs elemzéssel és  $\gamma$ -spektrometriával pontosan meghatározhatók voltak<sup>4</sup>. A jelen tanulmányban a Hoechst A.G.-tól, Frankfurt/M., kapott polikristályos  $C_{60}$ -mintákat rövid ideig (max. 300 mp) az Atomenergiái Kutatóintézet WWR-M típusú 10 MW-os magreaktor csőposta rendszerében sugároztuk be. A besugárzás helyén a termikus neutronfluxus  $8,09 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  és a  $\Phi_s/\Phi_e$  fluxusarány 42,6 volt. A besugárzás folyamán a mintákat  $\text{CO}_2$ -gázzal hűtöttük. A gamma-spektrometriai méréseket Canberra spektrométerrel, HPGe detektorral (13,6%), valamint NIM-analóg elektronikával, IBM kompatibilis AT 486-33-as személyi számítógépbe helyezett kapcsolt ACCUSPEC/B 16K MCA kártya segítségével végeztük. A spektrométer energiafelbontása 1,82 keV volt a  $^{60}\text{Co}$  1332,5 keV-os vonalán. A 8K csatornában gyűjtött gammaspektrumok értékelésére mind a Canberra Genie-PC basic spektroszkópiai rendszert, mind az IBM PC-AT-ra adaptált HYPERMET programot<sup>5</sup> alkalmaztuk. A kvantifikálás a  $k_0$ -standardizáción alapult<sup>6</sup>, amihez a mintákkal együtt besugárzott arany és cirkónium referencia összehasonlítókat (etalonokat) használtunk.

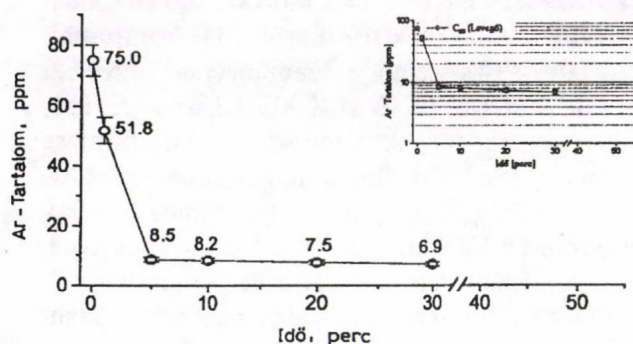
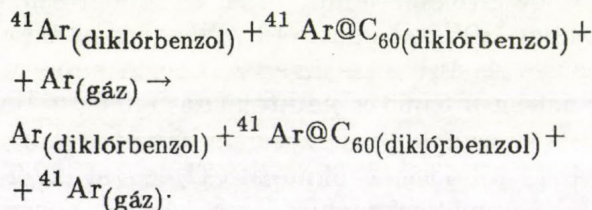
Az argonmeghatározás négyzetes középhibája 9,3 % volt. A Hoechst „Gold Grade”  $C_{60}$ -nak nagy ad- és abszorbeált argontartalma azal magyarázható, hogy a Hoechst A.G. a  $C_{60}$ -mintákat tiszta argonatmoszférában tárolja. Néhány Hoechst- $C_{60}$ -mintát normális nyomású tiszta argon atmoszférában is besugároztunk. Annak eldöntésére, vajon a mért argon exohedrális szorbátumként található a  $C_{60}$ -kristályon, vagy endohedrálisan a  $C_{60}$ -kalitkákban foglal helyet, a mintákat diklórbenzolban oldottuk és az oldatok  $^{41}\text{Ar}$  koncentrációját különböző előkezelések után gamma-spektrometrián mértük. Az előkezelések célja a mintára fizikailag adszorbeált vagy a besugár-

\* Angol nyelven megjelent: Chem. Phys. Lett., 237, 443. 1995.

zott  $C_{60}$ -kristályokra adszorbeált, illetve azokba abszorbeált argon — mely az oldatokban oldott argonként van jelen a  $C_{60}$ -kristályok feloldása után — eltávolítása volt. Az argon eltávolítása az oldatból levegővel, nitrogénnel vagy nem radioaktív argonnal végzett buborékolatással történt. Néhány mintát az oldószer forrasi hőmérsékletén is buborékolattunk. Feltételeztük, hogy a levegővel, vagy tisztított nitrogénnel történő buborékolatás esetén az oldott argongáz fizikai helyettesítéssel kiűzhető és ekkor csak a feloldott, a  $C_{60}$ -ba endohedrálisan befogott  $^{41}\text{Ar}$  radioaktivitását mérjük az oldatban. Az inaktív Ar-gázzal való buborékolatás a  $^{41}\text{Ar}$  gáz fizikai eltávolítását szolgálta, a következő reakciók szerint lezajló izotóp cserefolyamat szerint:



vagy

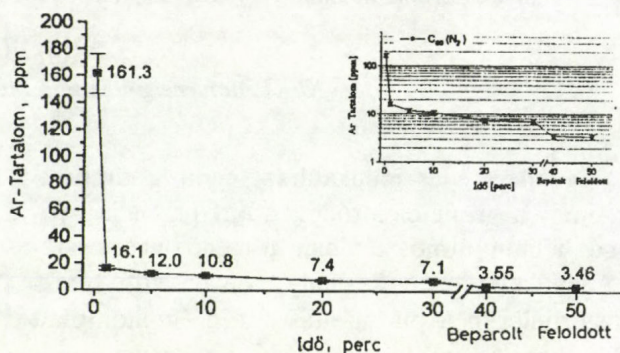


1. ábra

Neutronokkal besugárzott  $C_{60}$ -diklórbenzolos oldat  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmának változása levegővel való buborékolatás közben (a részábra ugyanezeket az adatokat logaritmikus skálán ábrázolja). ○:  $C_{60}$  (levegő)

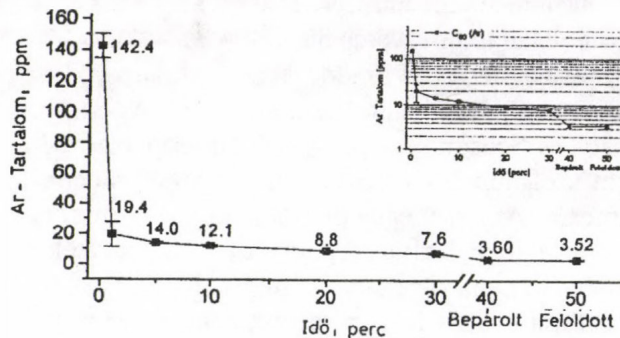
Az oldatok  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmának változása a buborékolatási idő függvényében az 1.–5. ábrán látható. Mindegyik mintánál az oldat  $^{41}\text{Ar}$ -koncentrációjának drámai csökkenése figyelhető meg kb. 7,0 ppm alsó értékig. A görbék azt is mutatják, hogy nincs szignifikáns különbség a  $^{41}\text{Ar}$ -eltávolítás mértékét illetően a különböző buborékolató gázok között és látszólag az argon izotópcserereakciója is túl lassú volt ahhoz, hogy más buborékolató gázokkal szemben mérhető hatást lehessen kimutatni kb. 40 perces buborékol-

tatás után. Miután a buborékolatással az argon-eltávolításban egy stabilis állapot állt be, a besugárzott  $C_{60}$  diklórbenzolos oldatait a buborékolatás után vákuumban szárazra párologtattuk és a száraz kristályok  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmát ismét megmértük. Amint az a 2. és 3. ábrából látható, a száraz, újrakristályosított  $C_{60}$  minták  $^{41}\text{Ar}$ -tartalma kb. 3,5 ppm-re csökkent.



2. ábra

Neutronokkal besugárzott  $C_{60}$ -diklórbenzolos oldat  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmának változása nitrogénnel való buborékolatás közben. (A) mintát az oldószer elpárologtatásával kristályosítottuk, (B) kristályokat újra feloldottuk. ■:  $C_{60}$  ( $N_2$ )

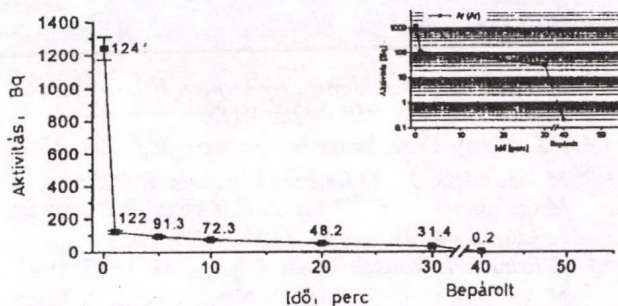


3. ábra

Neutronokkal besugárzott  $C_{60}$ -diklórbenzolos oldat  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmának változása argonnal való buborékolatás közben. (A) mintát az oldószer elpárologtatásával kristályosítottuk, (B) kristályokat újra feloldottuk. ■:  $C_{60}$  (Ar)

Ezeket az újrakristályosított, száraz  $C_{60}$ -kristályokat diklórbenzolban ismételtelen feloldottuk, 0,45  $\mu\text{m}$  pórusú membrán-szűrőlapra leszártuk és az oldat  $^{41}\text{Ar}$ -tartalmát ismét megmértük. Amint az a 2., 3. és 4. ábrán látható az  $^{41}\text{Ar}$ -tartalom ennek során már nem változott.

Egy ellenőrző kísérletben Ar-gázt ( $C_{60}$  nélkül) neutronbesugárzással aktiváltunk és az így keletkezett radioaktív  $^{41}\text{Ar}$ -gázzal teltettük a diklórbenzololdatot. Ezt az oldatot az előbb említett módon inaktív argongázzal buborékolattuk és



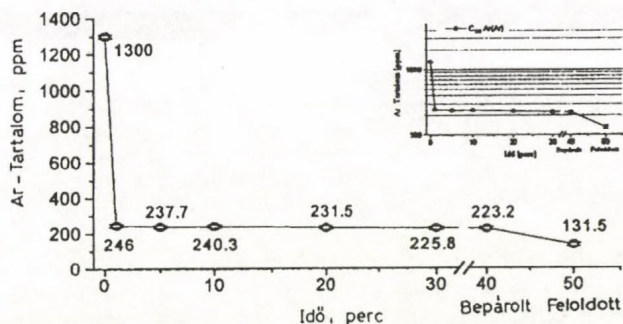
4. ábra

$^{41}\text{Ar}$ -al teltett diklórbenzololdat radioaktivitása argongázzal való buborékolatás közben (A) az oldószert elpárologtattuk. ■: Ar (Ar)

gamma-spektrometrián meghatároztuk az oldat radioaktivitását.

Az eredményeket a 4. ábra mutatja. Mint látható, a radioaktivitás drámaian csökken és 30 perc múlva egy igen alacsony értéket ér el. Az oldat szárazra párolása a  $^{41}\text{Ar}$ -radioaktivitás teljes eltűnését eredményezi.

Végül egy polikristályos  $C_{60}$ -mintát tiszta, normális nyomású argonatmoszférában 300 mp-ig sugároztunk be a magreaktorban a már említett termikus neutronfluxussal. A besugárzás után a  $C_{60}$ -at diklórbenzolban oldottuk és az oldat  $^{41}\text{Ar}$ -koncentrációját annak inaktív argongázzal való át-buborékolatása közben mértük. Az eredményeket az 5. ábra mutatja.



5. ábra

Argongáz-atmoszférában neutronokkal besugárzott  $C_{60}$ -minta  $^{41}\text{Ar}$ -radioaktivitása argongázzal való buborékolatás közben. (A) mintát az oldószert elpárologtatásával kristályosítottuk, (B) kristályokat újra feloldottuk. ○:  $C_{60}$  Ar (Ar)

A fenti kísérletek a reaktorban történt besugárzás után a kristályos  $C_{60}$ -ban olyan fennmaradó argontartalmat jeleztek, mely buborékolatással nem távolítható el. Ezért arra kell következtetnünk, hogy a fennmaradó argonmennyiség a kristályos  $C_{60}$ -ban stabilis  $\text{Ar}@C_{60}$ -vegyület alakjában van jelen. Mint már említettük, az argon jelenlétének egyik forrása a „Gold Grade” (Hoechst)

$C_{60}$ -mintákban részben annak a technikai minőségű He gáznak az argontartalma, melyet a Hoechst a korom előállításakor a grafit-elektrodok ívgerjesztéses plazmásítása közben használ <sup>7</sup>. Saunders és munkatársai <sup>1</sup> megjegyezték, hogy amikor a  $C_{60}$ -molekulák a szénplazmában keletkeznek, esély van arra, hogy bezáródásuk során néhány, a plazmában szintén jelenlévő héliummolekula a kavitáción belül találja magát. Azonban az endohedrális argon legfőbb forrása a Hoechst A.G.-nál tiszta argonban tárolt „Gold Grade” (Hoechst)  $C_{60}$ -kristályokra a tárolás közben adszorbeált, illetve a kristályokba abszorbeált argon. A kísérleteink bizonyították, hogy a neutronbesugárzás többszörös szerepet játszik. Egyrészt a termikus neutronok a  $^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$  magreakción keresztül érzékeny módszert nyújtanak az argon-tartalom pontos meghatározására. Másirányú méréseink, amelyek során pozitron annihilációs spektrometriás és differenciál pásztázó kalorimetriás módszereket alkalmaztunk, azt mutatták <sup>9</sup>, hogy a  $C_{60}$ -kristály szerkezete nem szenved jelentős sugárkárosodást mintegy  $10^{17}$  n  $\text{cm}^{-2}$  dóziséig, jóllehet jól ismert, hogy nagyobb dózisonál a reaktorneutronok primer ütközéssel átrendezhetik a szénatomokat a grafitban <sup>10</sup>. A neutronbesugárzás másik szerepe abban áll, hogy a neutronok „forró”  $^{41}\text{Ar}$  atomokat hoznak létre a  $^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$  magreakció útján. Az ebben a reakcióban felszabaduló energia a  $^{41}\text{Ar}$  atomok kinetikus visszalökődési energiájaként jelenik meg. Ez a visszalökődési energia <sup>8</sup> sokkal nagyobb, mint a legtöbb kémiai reakcióban fellépő energia és ez elégséges lehet a  $^{41}\text{Ar}$  atomnak ahhoz, hogy egy nagyenergiájú bimolekuláris ütközés eredményeképpen behatolhasson a buckminsterfullerén-molekula belsejébe. Újabban Jiménez-Vazquez és munkatársainak sikerült kis mennyiségű tríciumot beépíteniük a fullerénck-be egy hasonló visszalökődéses beviteli mechanizmus útján <sup>11</sup>.

A szerzők köszönik az OTKA T 007642 és az OTKA T 15986 sz. pénzügyi támogatásokat, valamint a Hoechst A.G., Frankfurt/M. által ajándékozott „Gold Grade”  $C_{60}$ -mintát.

## Összefoglalás

Kimutattuk, hogy argonatmoszférában lévő, ill. abszorbeált vagy adszorbeált argont tartalmazó polikristályos  $C_{60}$  neutronbesugárzása stabilis endohedrális argonvegyületet hoz létre. Az argon koncentrációját műszeres neutronaktivációs elemzéssel (INAA), a rövid felezési idejű  $^{41}\text{Ar}$ -izotóp segítségével határoztuk meg. Feltételezzük, hogy

az endohedrális vegyület az argonatomnak a  $C_{60}$  kalitkába történő behatolása útján jön létre; ennek legvalószínűbb mechanizmusa a  $^{41}\text{Ar}$  atomok nagy kinetikai energiájú visszalökődésén alapszik, a  $^{40}\text{Ar}(n, \gamma)^{41}\text{Ar}$  magreakció következtében.

**Formation of the  $^{41}\text{ArC}_{60}$  endohedral complex by prompt nuclear recoiling following neutron irradiation. T. Braun and H. Rausch**

It is demonstrated that by the neutron irradiation of polycrystalline  $C_{60}$  in an argon gas atmosphere or of  $C_{60}$  crystals containing previously ab- and adsorbed argon, a stable endohedral argon compound is formed. The concentration of argon has been determined by instrumental neutron activation analysis (INAA) via the short-lived  $^{41}\text{Ar}$  isotope. It is supposed that the endohedral compound is formed by the penetration of the argon atom into the  $C_{60}$  cages; a mechanism due to the high kinetic energy recoiling  $^{41}\text{Ar}$  atoms according to the  $^{40}\text{Ar}(n, \gamma)^{41}\text{Ar}$  nuclear reaction seems the most plausible.

## IRODALOM

- 1 M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, R.J. Poreda: *Science*, 259. 1428. 1993.
- 2 R.L. Murry, G.E. Scuseria: *Science*, 263. 791. 1994.
- 3 M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, M.L. Gross, D.E. Giblin, R.J. Poreda: *J. Am. Chem. Soc.*, 116. 2193. 1994.
- 4 T. Braun, H. Rausch: *Anal. Chem.*, 67. 1517. 1995.
- 5 M. De Bruin: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 160. 31. 1992.
- 6 F. de Corte, A. Simonits, A. Wispelaere, A. Elek: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 133. 3. 1989.
- 7 Hoechst A.G.: magánközlés.
- 8 W.D. Ehman, D.E. Vance: *Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis* (Wiley & Sons, New York, 1991) p. 367.
- 9 T. Braun, I. Konkoly-Thege, H. Rausch, K. Süvegh, A. Vértes: *Chem. Phys. Letters*, 238. 290. 1995.
- 10 J.H.W. Simmons: *Radiation Damage in Graphite* Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 11 H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, M. Saunders, R.J. Poveda: *Chem. Phys. Letters*, 229. 111. 1994.

Budapest, ELTE, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Érkezett: 1995. IX. 3.

Közlésre elfogadtuk: 1995. IX. 14.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő - Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 4631-598. Fax: 4634-052; e-mail: hangos@ch.bme.hu

Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2016-883

Felelős kiadó: Gálosi György

A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.

Készítette: MTE SZ Házinyomda, 96/155, Budapest. Felelős vezető: Budai László

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.

Az előfizetési díjak befizethetők az MHB 10200830-32310157-00000000 folyószámlára, „MKE 31 MKF” megjelöléssel.

Előfizetési díj egy évre 4800,- Ft + ÁFA. Egy szám ára 400,- Ft + ÁFA.

Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207

Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatolva is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.  
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélyre van szükség.  
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540

HU ISSN 0025-0155