

# 内嵌金属富勒烯 $Y@C_{82}$ 的制备及同步辐射 EXAFS 研究\*

刘蕾<sup>1</sup> 储旺盛<sup>1</sup> 钟俊<sup>1</sup> 马思玄<sup>1</sup> 高斌<sup>1</sup> 吴自玉<sup>1,3,1)</sup> 甘利华<sup>2</sup> 舒春英<sup>2</sup> 王春儒<sup>2</sup>

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (中国科学院化学研究所 北京 100080)

3 (国家纳米中心 北京 100080)

**摘要** 内嵌金属富勒烯以其独特的几何结构与电子结构预示其在电子、光电子以及医疗领域有重大的应用前景而受到研究者格外的关注. 详细描述了内嵌金属富勒烯的高效率生产的制备过程, 并通过测定和拟合在低温(25K)下  $Y@C_{82}$  的不同  $k$  取值范围的 EXAFS 谱, 可以得到  $Y@C_{82}$  中的 Y 的最近邻和次近邻配位壳层的结构参数, 还可以得知 Y-C 两个壳层的配位距离基本没有随  $k$  的取值范围变化,  $Y@C_{82}$  的两个壳层的原子分布即使在低温下也存在比较大的无序.

**关键词** 内嵌金属富勒烯  $Y@C_{82}$  EXAFS

## 1 引言

自 1985 年 Kroto 等发现  $C_{60}$  不久, 他们就检测到了  $La@C_{60}$  的信号<sup>[1, 2]</sup>, 1991 年金属富勒烯  $La@C_{82}$  被成功提取出来<sup>[3]</sup>. 以其独特的几何结构与电子结构预示其在电子、光电子以及医疗领域有重大的应用前景而受到研究者格外的关注. 此后, 各种金属富勒烯被相继制备出来, 人们采用各种测试手段来表征这些新奇的结构和性质, 除了用常规的质谱(MS)、紫外-可见-红外吸收(UV-Vis-IR)等测试手段外, 性能优越的同步辐射测试手段也被用来对这些新奇结构进行测试. X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)便是一种同步辐射特有的结构分析方法. EXAFS 信号是由吸收原子周围的近程结构决定的, 通过内嵌金属原子的精细结构吸收谱的测定和拟合, 可以得出其近邻配位层的键长、无序度等结构信息. 由于早期(20 世纪 90 年代初)金属富勒烯产率很低以及提纯技术的限制, 其所进行的 EXAFS 实验, 样品没有足够纯和足够量而得出相反的结论<sup>[4, 5]</sup>. 尽管在 1995 年用 XRD 结合 MEM 方法已经明确了  $Y@C_{82}$  是由 Y 内嵌于 82 个 C 原子组成的碳笼里构成的, 但其对结构参数的测定方面因受实

验分辨率的影响显得很粗糙<sup>[6]</sup>. 因此, 有必要制备高纯度的样品进行 EXAFS 实验, 以便得到准确的结构信息. 本文实验所采用样品  $Y@C_{82}$  是在中国科学院化学所制备的, 样品纯度从质谱判断可达到 95% 以上且不含 Y 的其它化合物, 以便得到比较可靠的信息.

由于物质通常在低温时会由于原子热运动的减弱而使热运动引起的热无序降低, 从而可以得出比较精确的结构信息. 本文用透射模式的 EXAFS 方法对  $Y@C_{82}$  在低温(25K)条件下测试, 以找出较准确的结构信息. 另外, 由于富勒烯富含轻元素 C 往往得到的室温的 EXAFS 谱在高  $k$  部分噪音较大需及时截断、以及单色器质量问题引起 glitch 问题使得数据截断后短于理论实际所需的数据长度<sup>[4, 5]</sup>. 因此, 本文讨论了在 EXAFS 拟合过程中  $k$  空间不同的  $k$  取值范围对结构参数确定的影响.

## 2 样品制备

### 2.1 内嵌富勒烯的生成: 电弧放电法

在石墨电极棒内填充摩尔比为 1:10 的钇镍合金

\* 国家自然科学基金纳米研究重大项目(90206032), 国家杰出青年基金(10125523)和中国科学院知识创新工程(KJXC2-SW-N11)资助  
1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn

和碳粉均匀粉末, 在约600Torr He气体保护下, 将约40V直流电压加在碳棒和石墨盘电极上, 当两者距离很小时, 就会产生电弧放电, 电弧放电产生的炭灰中含有多种富勒烯。

## 2.2 内嵌富勒烯的提取: 高温高压DMF萃取法

利用高温高压极性溶剂DMF萃取法, 可以有效地把内嵌金属富勒烯有选择地提取出来<sup>[7]</sup>, 这从DMF提取的HPLC图(图1)可以粗略看出Y@C<sub>82</sub>在提取出的富勒烯中所占的比例较大. 其中纵坐标表示物质信号强度从而代表物质含量, 横坐标表示保留时间, 在下面会进一步说明的。

在高温高压条件下, 用DMF对电弧放电法制得的灰灸进行多次提取, 每次把滤出液旋蒸干后再倒入甲苯使析出物重新溶于甲苯中. 在浓缩和离心除去残存的小碳粒后, 溶液里含有多种富勒烯, 需用高效液相色谱装置(HPLC)进行进一步分离。

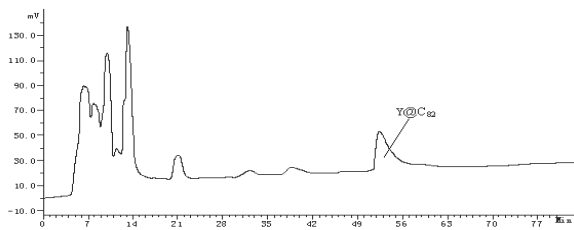


图1 用DMF提取Y@C<sub>82</sub>的HPLC图

## 2.3 富勒烯的分离方法: HPLC法

HPLC法分离富勒烯是根据不同富勒烯在高效液相色谱装置中的保留时间不同而将其分离开来(图1). 对于要制备的目标样品, 还要将与它保留时间相近的物质分离开以进一步纯化. 通过在HPLC中循环流动增大保留时间的差距从而提纯样品. 可以用质谱检测粗略地判断纯度。

## 2.4 实验样品的准备

把制备的纯样品溶液旋蒸使样品析出, 将析出的粉末装在两端开口的纯铝的模子里, 用3M胶带将两头密封后进行EXAFS测试。

## 3 同步辐射EXAFS实验

实验是在北京正负电子对撞机(BEPC)同步辐射实验装置4W1B光束XAFS工作站上进行的. 使用双平面Si(111)单色器, 以透射法在低温下(25K)测试粉末样品上Y的K吸收边17038eV的EXAFS谱,

并仔细修正了所测EXAFS数据在k空间9.3Å<sup>-1</sup>处的glitch.

## 4 结果与讨论

数据采用Winxas程序处理, 背散射振幅和相移由feff7软件包计算得到. EXAFS数据在扣除背底和通过Fourier变换后得到径向分布函数, 在不同的波矢k范围下, 用Hanning窗函数对第一、二壳层一起进行傅里叶反变换, 再用曲线拟合法进行拟合处理以得到每个壳层的结构参数信息. 图2为实验谱没有进行相位修正的傅里叶变换(FT)图, 不同的符号线代表不同的k(单位为Å<sup>-1</sup>)取值范围所得到的傅里叶变换曲线. 图3为Y@C<sub>82</sub>在25K时取不同的波矢k范围得到的FT图后进行第一、二壳层联合的反傅里叶变换后再进行k<sup>3</sup>加权后的EXAFS实验谱和拟合谱图, 图中直线是从实验谱中提取出来, 各种符号线为相应的拟合曲线。

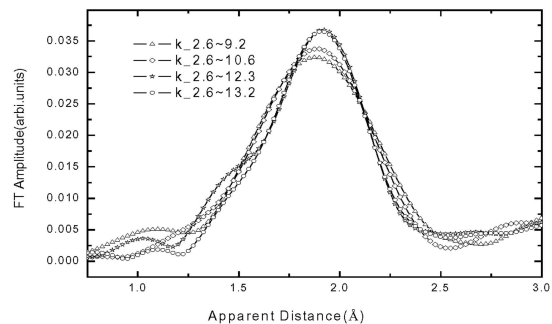


图2 Y@C<sub>82</sub>的25K的EXAFS谱不同k取值范围的FT对比图

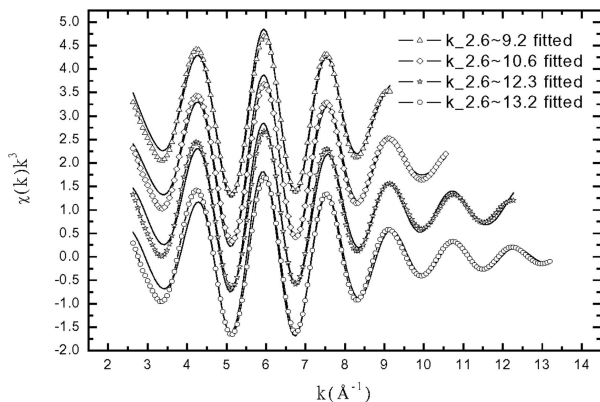


图3 Y@C<sub>82</sub>的25K的不同k取值范围的EXAFS实验及拟合谱

从图2可以看出, 虽然k的取值范围不同, 但第一个主峰的位置变化很小, 只是随k的取值范围增大而变窄变高, k的取值到12.3和13.2的第一主峰变化不

大, 这表明进行  $Y@C_{82}$  的 EXAFS 拟合在 12.3 处截断就基本包含了大多数结构信息.

对  $Y@C_{82}$  的理论计算表明最稳定的结构是  $C_{2v}$  对称的<sup>[8]</sup>, 其中 Y 原子在通过碳六元环中心的  $C_2$  轴且偏离笼中心而靠近六元环中心的位置. 本文就是在这个构型的基础上进行拟合的. 从表 1 的拟合结果对比中可知, Y-C 两个壳层的配位距离基本没有随  $k$  的取值范围变化, 无序度在低温下就比较大. 在低温下静态无序占绝大部分, 在这里排除了含 Y 的其他化合物的影响, 也可以排除  $Y@C_{82}$  的其他同分异构体的影响, 因为即使存在异构体, 用于实验测试的样品已经从溶液析出制成粉末样品而转变为一种结构<sup>[9]</sup>, 这应该是最稳定的一种结构

即理论计算出的  $C_{2v}$  型结构, 所以较大的静态无序度表明  $Y@C_{82}$  的两个壳层的原子分布存在比较大的无序. 两个壳层的配位距离与文献[4]较为一致, 不过排除了那篇文献里相当多  $Y_2@C_{82}$  的影响; 另外, 在初始理论构型方面, 本文用的是利用计算量子化学做结构优化得到的构型, 文献[4]只是根据经验假设的一个粗糙构型, 因此可以相信本文得到的结构较之文献[4]要准确. 对于表 1 中的 Residual 一项, 需要指出的是, 其在 Winxas 中的定义为

$$Residual = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i) - y_{theo}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i)|}$$

表 1  $Y@C_{82}$  的不同  $k$  取值范围的 EXAFS 在  $k$  空间拟合结果对比

$k$ 值范围/ $\text{\AA}^{-1}$	distance $R_1/\text{\AA}$	$\sigma_1^2/\text{\AA}^2$	distance $R_2/\text{\AA}$	$\sigma_2^2/\text{\AA}^2$	residual
2.6—9.2	2.38(3)	0.0098(0)	2.83(4)	0.0152(0)	0.12
2.6—10.6	2.38(1)	0.0098(5)	2.83(5)	0.0158(2)	0.16
2.6—12.3	2.38(1)	0.0095(1)	2.83(4)	0.0168(5)	0.17
2.6—13.2	2.38(3)	0.0094(3)	2.83(1)	0.0162(3)	0.19

## 5 结论

通过测定和拟合在低温(25K)下  $Y@C_{82}$  的 EXAFS 谱, 可以得到  $Y@C_{82}$  中的 Y 的最近邻和次近邻配位壳层的结构参数, 从对 EXAFS 数据拟合得到的较大的无序度可以得知  $Y@C_{82}$  的两个壳层的原子分

布即使在低温下也存在比较大的无序. 另外还可以得知 Y-C 两个壳层的配位距离基本没有随  $k$  取值范围变化而变化, 这对于处理在高  $k$  部分噪音较大需及时截断、以及单色器质量问题引起 glitch 问题使得数据截断后短于理论实际所需的数据长度的金属富勒烯的 EXAFS 谱具有实际的参考意义.

## 参考文献(References)

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C et al. Nature, 1985, **318**: 165
- 2 Heath J R, O'Brien S C, ZHANG Q et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, **107**: 7779
- 3 CHAI Yan, GUO Ting, JIN Chang-Ming et al. J. Phys. Chem., 1991, **95**: 7564
- 4 Park C H, Wells B O, DiCarlo J et al. Chemical Physics Letters, 1993, **213**: 196
- 5 Soderholm L, Wurz P, Lykke K R et al. J. Phys. Chem., 1992, **96**: 7153
- 6 Masaki Takata, Buntaro Umeda, Eiji Nishibori et al. Nature, 1995, **377**: 46
- 7 Bubnov V P, Laukhina E E, Kareev I E et al. Chem. Mater., 2002, **14**: 1004
- 8 LU Jing, ZHANG Xin-Wei, ZHAO Xiang-Geng et al. Chemical Physics Letters, 2000, **332**: 219
- 9 Hoinkis M, Yannoni CS, Bethune D S et al. Chemical Physics Letters, 1992, **198**: 461

# Preparation and EXAFS Study of Endohedral Metallofulleren $Y@C_{82}$ \*

LIU Lei<sup>1</sup> CHU Wang-Sheng<sup>1</sup> ZHONG Jun<sup>1</sup> MA Si-Xuan<sup>1</sup> GAO Bin<sup>1</sup> WU Zi-Yu<sup>1,3;1)</sup>  
GAN Li-Hua<sup>2</sup> SHU Chun-Ying<sup>2</sup> WANG Chun-Ru<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

<sup>2</sup> (Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, China)

<sup>3</sup> (National Center for NanoScience and Technology, Beijing 100080, China)

**Abstract** The novel physical and chemical properties of endohedral metallofullerenes are very important for their potential application in electronical and medical fields and attract extensive attention from researchers. In this paper, we describe the process of efficient preparation of endohedral metallofullerenes  $Y@C_{82}$ ; we also investigate it by EXAFS at low temperatures (25K) and deal with the EXAFS data at different  $k$  range. The structure parameters of the first two shells are obtained and they are similar at different  $k$  range. However, there are large static disorders even at low temperature.

**Key words** endohedral metallofullerenes,  $Y@C_{82}$ , EXAFS

---

\*Supported by Key Important Nano Research Project (90206032) of National Natural Science Foundation of China, National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar (10125523) and Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (KJCX2-SW-N11)

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn