GIORNALE DI FISICA VOL. XLI, N. 4 Ottobre-Dicembre 2000

QUESTIONI DIDATTICHE

Q

Realizzazione di un'esperienza didattica volta alla produzione e caratterizzazione di fullerene C_{60}.

M. Armano, G. A. Bongiorno, A. Donarini e M. Romiti
Dipartimento di Fisica dell'Università di Milano I - via Celoria 16, 20133 Milano

E. Bellotti
Dipartimento di Fisica dell'Università di Milano-Bicocca - viale Sarca 202, 20126 Milano

P. Milani
Dipartimento di Fisica dell'Università di Milano I - via Celoria 16, 20133 Milano
INFM, sezione di Milano Università - via Celoria 16, 20133 Milano

1. Introduzione.

La coincidenza tra l'astrazione matematica e l'azione della Natura è un aspetto sorprendente dei cosiddetti oggetti «ordinati». Cristalli, fiori, conchiglie formano una classe particolare di oggetti naturali: sono facili da descrivere in termini matematici e nondimeno misteriosi dal momento che sappiamo riprodurre la loro forma ma non riusciamo a controllare i meccanismi che li hanno portati ad assumerla. La comprensione dei processi naturali dove si realizza la sintesi tra «finalità costruttiva e vincolante necessità della materia adibita all'opera» [1] è una delle sfide intellettuali di maggior rilevanza per la scienza moderna [2].

La scoperta dei fullereni, ovvero di molecole di carbonio formate da sessanta atomi posti ai vertici di un icosaedro tronco, rappresenta, da questo punto di vista, un esempio paradigmatico. La forma e la stabilità di una molecola di 60 atomi di carbonio assemblati a formare un solido archimedeo è stata prevista ben prima della scoperta sperimentale, puramente da considerazioni di stabilità e simmetria [3]. Le inusuali proprietà fisico-chimiche del fullerene sono una conseguenza ed al tempo stesso un requisito della sua forma (fig. 1).

A lungo si è creduto che il carbonio esistesse solamente in due forme allotropiche: il diamante e la grafite. Questa credenza è stata rivoluzionata nel 1985 grazie alla sintesi delle prime molecole di C_{60}. R. E. Smalley, R. Curl e H. Kroto riuscirono a produrre alcuni femtogrammi di fullerene irraggiando con un laser pulsato un dischetto di grafite [3, 4]. Cinque anni piú tardi, W. Krätschmer e D. Huffmann dimostrarono

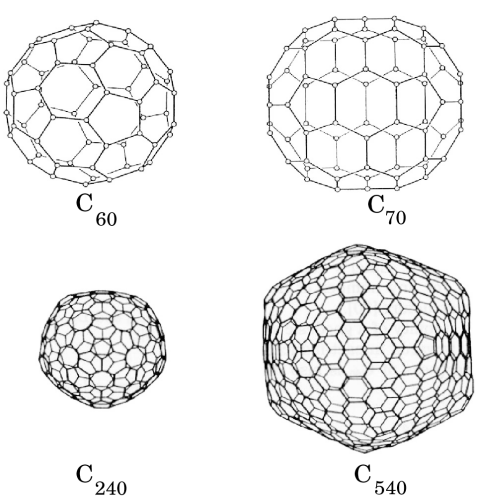

Fig. 1. – Alcuni esempi di fullereni di complessità crescente. Si noti come la regolarità della struttura si mantenga al crescere delle dimensioni mentre si evidenziano zone a curvatura maggiore in prossimità dei 12 pentagoni.

la possibilità di produrre milligrammi di fullerene in poche ore utilizzando una semplice scarica ad arco tra due elettrodi di carbonio [5]. Questa scoperta ha aperto la strada ad una serie di studi accademici e applicativi sulle nanostrutture di carbonio [6], dimostrando l'efficacia di un metodo semplice ed economico per la produzione di fullereni. Questa semplicità è un altro degli aspetti affascinanti della storia del fullerene: benché il metodo sia di una banalità disarmante, non si conoscono ancora i meccanismi attraverso cui il fullerene si forma in una scarica ad arco [7].

Incoraggiati dalla *semplicità del metodo di produzione* e dalla facilità con cui il C_{60} può venire caratterizzato con metodi spettroscopici tradizionali, abbiamo proposto, all'interno del corso di Esperimentazioni di Fisica III del Corso di Laurea in Fisica, un esperimento volto alla produzione di fullerene mediante scarica ad arco, alla sua purificazione e caratterizzazione mediante tecniche di spettroscopia ottica. Questa esperienza presenta una notevole valenza didattica e metodologica [8]: gli studenti sono messi in grado di preparare un materiale partendo da zero e di caratterizzarlo in modo da verificare l'efficacia dei metodi usati, venendo a contatto con molte delle problematiche che sono comunemente affrontate in un laboratorio di ricerca. Le tecniche sperimentali utilizzate sono molto semplici e richiedono una formazione di base in larga parte garantita dal primo biennio del Corso di Laurea in Fisica. L'interdisciplinarità dell'approccio al problema richiede l'approfondimento di tecniche di base tipiche della fisica dello stato solido, della chimica e della scienza dei materiali. La caratterizzazione delle proprietà fondamentali del C_{60} ed in particolare di quelle elettroniche può essere condotta con apparati comunemente reperibili nei laboratori del secondo biennio di Fisica. La particolare semplicità della struttura elettronica del fullerene può rappresentare un'utile palestra per l'introduzione di concetti utili ad una descrizione microscopica delle proprietà elettroniche dei solidi ed un'illustrazione di come un'analisi basata sulla simmetria del sistema permetta una comprensione dell'interazione radiazione-materia senza bisogno di un apparato matematico eccessivamente ingombrante. Inoltre il C_{60} può essere una buona introduzione alla fisica ed alla chimica dei sistemi basati sul carbonio, sia inorganici che organici, fornendo anche utili spunti per approfondimenti extracurriculari.

2. Generalità sul fullerene.

2·1. *Struttura.* — Il C_{60} è il capostipite di una famiglia di aggregati di carbonio tridimensionali caratterizzati da struttura sferica o tubolare [7], è composto da 60 atomi di carbonio equivalenti arrangiati a formare una gabbia poliedrica composta da 12 pentagoni e 20 esagoni con un diametro di 7 Å. Possiede la piú alta simmetria finita possibile (gruppo di simmetria puntuale I_h). Poiché nessun sistema di esagoni può delimitare una regione di spazio [9], un certo numero di poligoni diversi dagli esagoni deve essere introdotto per formare una struttura chiusa tridimensionale. Un pentagono, inserito in una struttura planare esagonale grafitica, introduce localmente una curvatura ma è anche fonte d'instabilità: una struttura stabile deve quindi avere dei pentagoni distribuiti il piú uniformemente possibile, senza che due o piú pentagoni siano adiacenti. Il C_{60} è il fullerene piú piccolo che soddisfa questa condizione (fig. 2).

Il numero di vertici, spigoli e facce di un poliedro sono legati tra loro dal teorema di Eulero:

$$V - E + F = 2,$$

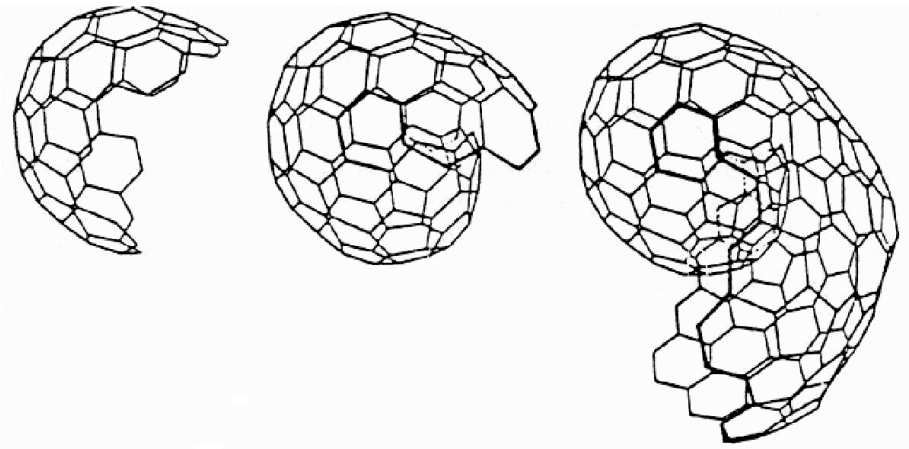

Fig. 2. – Rappresentazione schematica di un possibile meccanismo di formazione di fullereni. I pentagoni inseriti nella struttura grafitica esagonale introducono curvature che le consentono di ripiegarsi su se stessa formando una struttura tridimensionale. Opportune condizioni al contorno possono favorirne anche la chiusura.

dove V è il numero di vertici, E quello degli spigoli e F quello delle facce [10]. Considerando p pentagoni e h esagoni si ha $F = p + h$, $E = 5p/2 + 6h/2$, $V = 5p/3 + 6h/3$. La formula di Eulero diventa $p + h + 5p/3 + 2h = 5p/2 + 3h + 2$, quindi per qualunque numero di esagoni ci devono essere 12 pentagoni per chiudere una struttura grafitica [9].

2·2. *Tecniche di produzione*. — I fullereni si formano per condensazione di un plasma di carbonio. I principali metodi fisici usati per la produzione di fullereni consistono nella vaporizzazione con laser e nella scarica ad arco.

Ablazione laser: Questo metodo consiste nella produzione di un plasma di carbo-

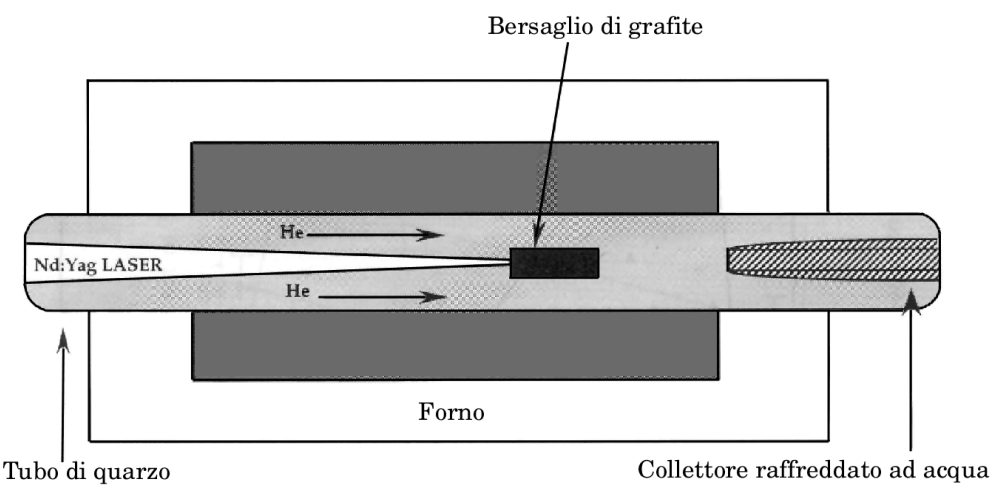

Fig. 3. – Schema di un dispositivo per la produzione di fullerene mediante ablazione laser.

nio mediante irraggiamento laser (densità di potenza > 10^9 W/cm^2) di un bersaglio di grafite in un ambiente contenente un gas inerte (solitamente elio). Il plasma prodotto termalizza con il gas inerte: ciò favorisce la condensazione di particelle di carbonio e, in appropriate condizioni, di fullereni. La vaporizzazione laser è stato il metodo utilizzato per la scoperta del C_{60}, è particolarmente adatto per lo studio di aggregati in fascio molecolare, ma non è in grado di produrre quantità apprezzabili di fullerene in un lasso di tempo ragionevole (fig. 3).

Scarica ad arco: Con questo metodo si produce un plasma di carbonio generando una scarica ad arco tra due bacchette di grafite, in questo caso elettrodi del sistema. Come per l'ablazione laser la presenza del gas inerte permette la termalizzazione del plasma e la ricombinazione dello stesso in aggregati di dimensioni che variano dal nanometro al micrometro. In opportune condizioni, fino al 20% del materiale prodotto è costituito da fullereni. Per separare i fullereni dal resto della «fuliggine» è necessario lavare e filtrare il materiale prodotto dalla scarica con solventi organici come sarà descritto in dettaglio di sèguito (fig. 4).

3. Scopo dell'esperimento.

L'esperimento realizzato durante il corso di Esperimentazioni di Fisica III è stato finalizzato ai seguenti obiettivi:

1) realizzazione e caratterizzazione del funzionamento di un apparato per la produzione di fullerene mediante scarica ad arco in atmosfera controllata;

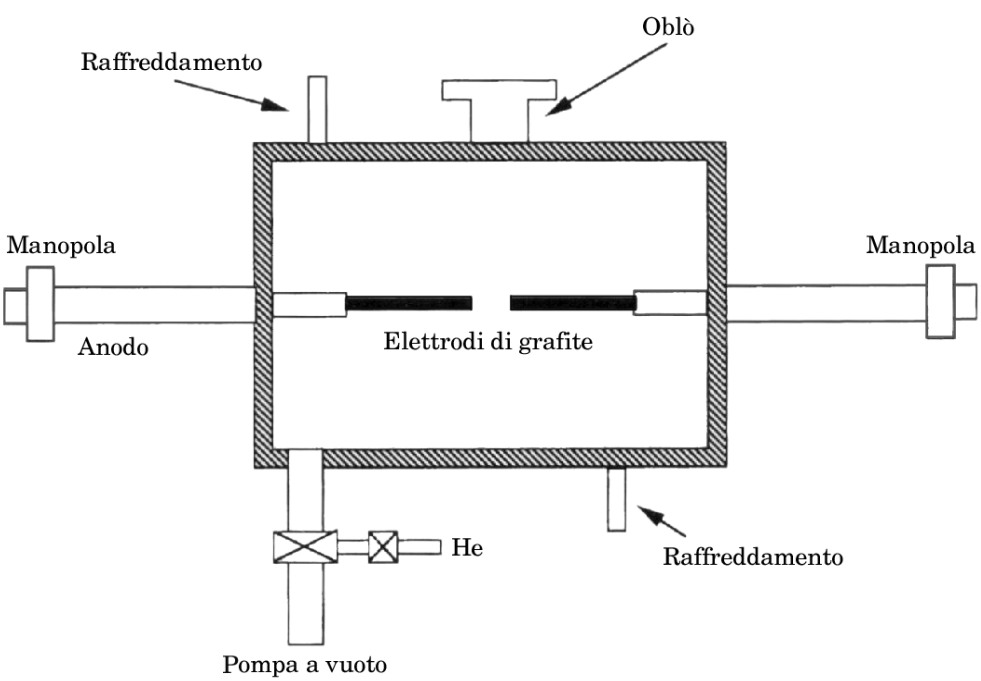

Fig. 4. – Schema di un dispositivo per la produzione di fullerene con scarica ad arco. Questo metodo è stato ideato da W. Krätschmer e D. Huffmann pochi anni dopo la scoperta del fullerene e per la sua semplicità ed efficienza ha aperto la strada a numerosi studi accademici ed applicativi sulle nanostrutture di carbonio.

2) estrazione dei fullereni C_{60} e C_{70} dai prodotti della scarica mediante metodi chimici di purificazione;

3) caratterizzazione mediante spettroscopia di assorbimento della struttura elettronica dei fullereni ottenuti.

4. Costruzione e modalità di utilizzo della camera di scarica.

4·1. *Realizzazione dell'apparato di scarica.* — Fra i metodi di produzione di fullereni la scarica ad arco è quello piú economico ed efficace. La realizzazione dell'apparato può risultare piú o meno complessa a seconda del materiale già disponibile. Data la semplicità della configurazione sperimentale, camere da vuoto già esistenti in metallo o quarzo possono essere utilizzate [8]. Come già ricordato, la progettazione e la realizzazione dell'apparato presentano una notevole valenza didattica, permettendo agli studenti di acquisire familiarità con problemi e tecniche tipiche della fisica e della tecnologia del vuoto. Il materiale utilizzato nella nostra esperienza è riportato di sèguito.

Camera di scarica e materiale da vuoto: camera a «T» dotata di flange ISO NW200, raccorderia con flange ISO-KF, misuratore di vuoto Pirani, misuratore di vuoto analogico scala 0-1050 mbar, valvole di isolamento manuali, valvola a spillo per l'introduzione di elio nella camera, pompa rotativa da 12 m^3/h equipaggiata con trappola a zeoliti.

Elettrodi per la scarica e materiale elettrico: elettrodi in grafite policristallina (diametro 6 mm) del tipo usato in microscopia elettronica per la preparazione dei substrati, passanti corrente-tensione, movimentazione con passante ambiente-vuoto per il posizionamento degli elettrodi, tubo in acciaio con sistema di raffreddamento ad acqua per la raccolta della fuliggine prodotta, generatore di corrente per saldature ad arco (50 A-130 A nominali, alimentazione 380 V), pinza amperometrica.

4·2. *Assemblaggio della camera di scarica.* — Lo schema dell'apparato con le successive fasi di assemblaggio è riportato nelle figure 5-8. La flangia anteriore ISO NW200 permette un facile accesso agli elettrodi. Il sistema di pompaggio e il sistema di lettura della pressione raggiunta nell'apparato sono collegati ad una flangia laterale; un oblò al centro di essa consente di osservare l'interno della camera. Nella

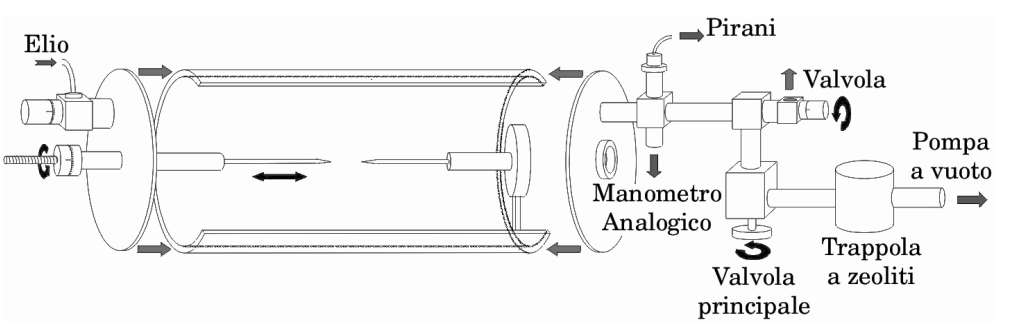

Fig. 5. – Schema di assemblaggio della camera di scarica. Dalla sinistra si possono vedere la valvola a spillo per l'ingresso dell'elio, la vite micrometrica con passante per il posizionamento degli elettrodi, gli elettrodi stessi; sulla destra infine, collegati alla flangia con oblò, i due misuratori di vuoto, le valvole per l'isolamento della camera durante la scarica e il raccordo alla pompa a vuoto con trappola a zeoliti.

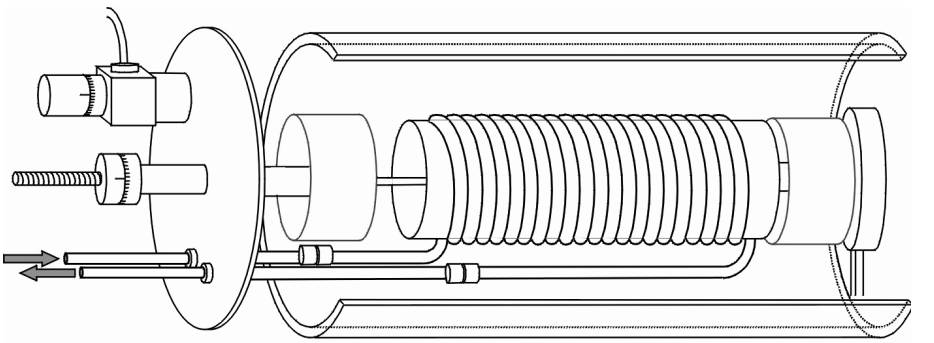

Fig. 6. – Schema interno della camera di scarica: sono evidenti il collettore della fuliggine con il sistema di raffreddamento ad acqua e le due giunzioni in quarzo che svolgono la doppia funzione di sostenere il collettore e isolarlo dagli elettrodi.

terza flangia, infine, sono inseriti gl'ingressi per la corrente, il regolatore di posizione del catodo, i raccordi per il collegamento del circúito refrigerante ad acqua e la valvola a spillo dalla quale si fa entrare nella camera l'elio.

All'interno della camera sono montati due elettrodi in rame nei quali è possibile porre le bacchette di grafite: uno dei due elettrodi è fisso, mentre l'altro, nel nostro caso il catodo, è mobile per mezzo di una vite micrometrica esterna che permette di avvicinare o allontanare le bacchette, che sono collegate esternamente ai due poli del generatore.

Le bacchette di grafite vengono fissate negli elettrodi di rame con l'ausilio di tre viti a brugola. L'avvitamento differenziato

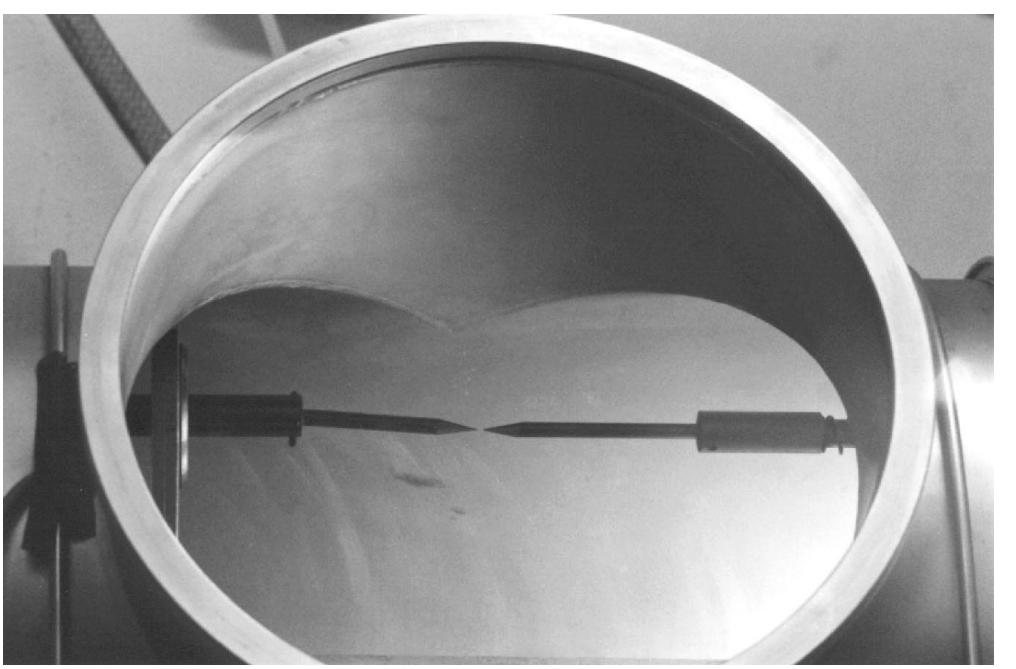

Fig. 7. – Allineamento degli elettrodi all'interno della camera.

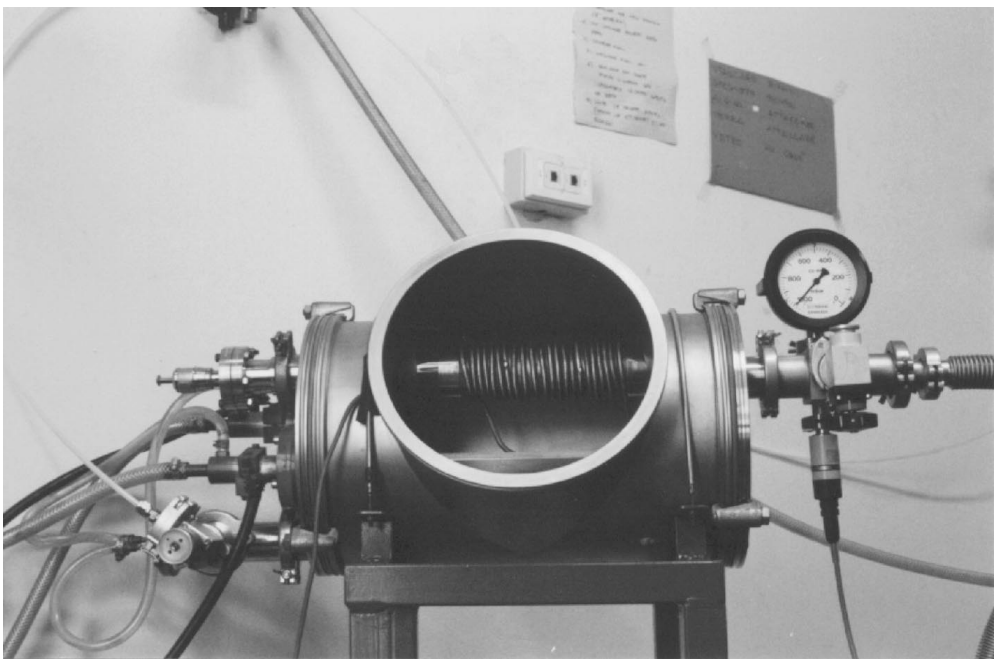

Fig. 8. – Fotografia della camera di scarica che evidenzia il posizionamento dei vari componenti per la raccolta della fuliggine e degli strumenti per la misura del vuoto.

delle tre consente il corretto montaggio delle bacchette e un'ottimale collimazione delle punte.

Il circúito di raffreddamento collegato ad un rubinetto esterno permette il passaggio di acqua all'interno di una serpentina di rame avvolta attorno ad un tubo di acciaio (sezione di raggio circa 30 mm) all'interno del quale avviene poi la scarica. Tale tubo inoltre raccoglie durante la scarica le fuliggini prodotte impedendone la dispersione nella camera.

Due collettori in quarzo permettono di fissare all'interno della camera il tubo di acciaio del circúito di raffreddamento andandolo ad incastrare sui due supporti degli elettrodi.

4·3. *Preparazione della camera di scarica.* — Si procede con la preparazione delle bacchette di grafite che, come già detto, sono gli elettrodi tra i quali verrà generato l'arco voltaico. Innanzi tutto, per ottimizzare la corsa dell'elettrodo mobile bisogna ricordare che solo l'anodo si consuma durante la scarica, mentre sul catodo si depositano strati di materiale ablato. Una volta preparate le bacchette di grafite della misura desiderata, le si appuntisce con l'ausilio di un temperamatite e di carta vetrata.

Si procede quindi al montaggio del braccio di sostegno dell'anodo, prestando molta attenzione agli eventuali giochi meccanici delle viti di fissaggio. In questo modo sarà possibile riassemblare il sostegno nella medesima precisa posizione durante la chiusura definitiva della camera. La fase di montaggio prosegue quindi con la collimazione delle bacchette di grafite introdotte negli elettrodi in rame. Un buon allineamento degli elettrodi aiuta il rapido innesco della scarica e la sua continuità nel tempo.

Trovandosi già le punte quasi a contatto, conviene prendere nota della posizione occupata dal catodo leggendola sulla vite micrometrica (posizione di «punto zero»). Se la preparazione della camera sarà stata accurata, la posizione di punto zero coinciderà praticamente con quella d'innesco della scarica: in questo caso, a macchina montata, sarà sufficiente avvicinare leggermente i due elettrodi per innescare l'arco voltaico.

Si passa quindi al montaggio del cilindro di raccolta e raffreddamento. Smontato il braccio di sostegno dell'anodo, si procede all'inserimento del primo collettore in quarzo e, sostenendolo con la mano per evitare che spezzi la punta del catodo, s'inserisce il cilindro metallico di raccolta e raffreddamento. Con il posizionamento del secondo collettore e del braccio dell'anodo il sottosistema di scarica e raccolta è completamente montato.

Con i dovuti accorgimenti si passa quindi al montaggio delle due flange rimanenti (la flangia nella quale sono istallati i vari raccordi non è mai stata smontata). Terminato ciò la camera viene evacuata mediante la pompa rotativa fino a raggiungere un vuoto di circa 10^{-3} torr. La camera viene poi isolata e, attraverso la valvola a spillo, viene introdotto l'elio fino a raggiungere una pressione di qualche centinaio di torr.

4·4. *Esecuzione della scarica.* — Vengono forniti agli elettrodi, tramite il generatore, circa 40 A di corrente ad una tensione di 10-20 V. Per innescare la scarica, è sufficiente, partendo dalla posizione di «punto zero», avvicinare di poco i due elettrodi. L'innesco della scarica viene segnalato dalla comparsa di un'intensa luce biancastra all'interno del tubo di raccolta osservabile dall'oblò posto sulla flangia della camera. Mediante una pinza amperometrica è possibile rilevare il passaggio di corrente in sèguito alla chiusura del circúito.

Una volta innescata, la scarica può essere mantenuta con continuità per un tempo considerevole a seconda delle dimensioni degli elettrodi e dell'efficienza del sistema di raffreddamento. Ovviamente la quantità di materiale prodotto dipende dalla durata della scarica.

Consumata la grafite dell'anodo, la scarica s'interrompe ed il generatore può essere spento. Si riporta quindi la camera ad una pressione di 10^{-3} torr in modo da eliminare i residui gassosi formati durante la scarica.

4·5. *Estrazione della fuliggine.* — Una volta raffreddatasi la camera è possibile aprirla per smontarne la parte interna con molta delicatezza. Rimuovendo il braccio di sostegno dell'anodo bisogna fare attenzione a non rovesciare il tubo metallico di raccolta che deve essere estratto e mantenuto in posizione orizzontale per evitare la perdita della fuliggine ottenuta.

Il blocco cilindro-serpentina, cosí smontato, deve essere spostato nel banco chimico. Si procede quindi a prelevarne la fuliggine depositata: prima si rovescia il cilindro su un foglio bianco, poi — tenendolo in posizione verticale — se ne grattano le pareti interne con un apposito stantuffo. Si presti molta attenzione a non dare colpi di stantuffo troppo rapidi che potrebbero causare sollevamenti di fuliggine.

5. Separazione e purificazione del C_{60}.

I metodi di purificazione utilizzati sono stati tre: filtraggio della fuliggine diluita in dietiletere attraverso un filtro ceramico per eliminare idrocarburi leggeri dalla fuliggine, ciclo soxhlet con cloroformio per separare C_{60} e C_{70} dal resto delle particelle carboniose che compongono la fuliggine, cromatografia su colonna di allumina in miscela di esano e toluene per separare C_{60} da C_{70}.

5·1. *Strumentazione usata.* — La strumentazione utilizzata per la purificazione e separazione dei fullereni dalla fuliggine è la seguente:

Banco chimico. È necessario avere a disposizione un banco chimico dotato di cappa aspirante durante questa seconda fase dell'esperienza. Tutte le operazioni che riguardano la trattazione chimica delle polveri di scarica e dei fullereni comportano infatti l'utilizzo di solventi tossici e devono, per questo, essere svolte sotto la cappa in modo da non provocare danni agli operatori.

Filtro in ceramica con pompa di aspirazione ad acqua. È costituito da un'ampolla di vetro e da un filtro di ceramica posto su di essa; per mezzo di un tubo di gomma l'ampolla è collegata ad un circúito idraulico. Mediante quest'ultimo si applica un gradiente di pressione tra il filtro e l'ampolla facilitando cosí la discesa in quest'ultima degl'idrocarburi disciolti in dietiletere.

Apparato soxhlet costituito da un riscaldatore, un'ampolla di vetro, un filtro di cellulosa contenuto in un alambicco. Quest'ultimo comunica per mezzo di un capillare ad U con l'ampolla la quale, a sua volta, è collegata ad un sistema di raffreddamento ad acqua posto sopra il cilindro. Il bollitore elettrico è utilizzato per portare in ebollizione il solvente (cloroformio) all'interno dell'ampolla di vetro; i vapori di cloroformio condensano nel sistema di raffreddamento e vengono raccolti all'interno del filtro di cellulosa, nel quale sono già presenti delle polveri di fullereni introdotte inizialmente dopo essere state lavate in dietiletere.

Colonna cromatografica. Questo strumento consiste essenzialmente di una colonna di vetro aperta superiormente e recante all'altra estremità un filtro ed un rubinetto. Un sistema cromatografico è solitamente composto da due fasi tra loro immiscibili, la seconda delle quali è libera di muoversi attraverso la prima. Una sostanza solubile in entrambe le fasi si ripartirà tra di esse in maniera dipendente dalla natura delle fasi stesse, dalla sostanza in questione e dalla temperatura dell'apparato. La natura di questa ripartizione è di tipo dinamico quindi, se $\boldsymbol{r}$ è la frazione di molecole del soluto in equilibrio con la fase mobile e $\boldsymbol{v}$ è la velocità di tale fase, il soluto si muoverà attraverso il sistema con una velocità $\boldsymbol{u}$ data da $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{rv}$.

Si capisce dunque come una miscela di sostanze diverse, passando attraverso un adeguato sistema cromatografico, si suddivida nelle sue sostanze componenti. Nella nostra esperienza si è utilizzata come fase fissa l'allumina (Al_2O_3) mentre come fase mobile si è utilizzata un'opportuna miscela di toluene ed esano.

5·2. *Estrazione dei fullereni dalla fuliggine.* — Una volta pesate con una bilancia analitica le polveri ottenute dalla scarica, si procede all'estrazione dei fullereni dalla fuliggine. Tale processo consta a sua volta di due fasi: lavaggio in dietiletere e filtraggio mediante ciclo soxhlet in cloroformio.

Il lavaggio della fuliggine in dietiletere ha lo scopo di eliminare gl'idrocarburi che sono inevitabilmente presenti nelle polveri raccolte. Si prepara una miscela di fuliggine e dietiletere e successivamente la si fa passare attraverso il filtro in ceramica; gl'idrocarburi piú leggeri passano attraverso il filtro anche con l'ausilio del circúito idraulico e vengono raccolti nell'apposita ampolla per poi essere eliminati. Invece i fullereni e le altre sostanze insolubili nel solvente usato si depositano sul filtro e vengono fatti essiccare direttamente su di esso prima di procedere al ciclo soxhlet.

Il materiale essiccato viene quindi raccolto e depositato nell'apposito filtro di

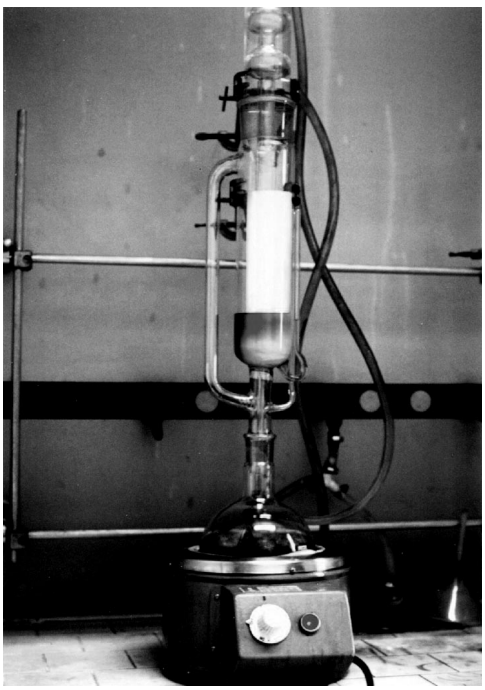

Fig. 9. – Immagine dell'apparato per il ciclo di purificazione soxhlet. Si possono vedere il bollitore contenente l'ampolla di raccolta, l'alambicco e il filtro in cellulosa.

cellulosa per essere cosí sottoposto ad un ciclo soxhlet. L'estrazione soxhlet è un processo di filtraggio che viene compiuto utilizzando un solvente puro: nel nostro caso il cloroformio. La scelta del cloroformio come solvente è legata alla sua ridotta pericolosità rispetto a solventi piú efficaci come il disolfuro di carbonio.

Un'ampolla di vetro parzialmente riempita di cloroformio viene posta nel bollitore; sopra di questa viene quindi posizionato l'alambicco contenente il filtro di cellulosa. Si riempie il cilindro con il cloroformio fino a quando il livello del liquido raggiunge il gomito del capillare (una volta superato questo gomito infatti tutto il cloroformio contenuto nel cilindro si versa nell'ampolla sottostante per i princípi dei vasi comunicanti). Infine, si posiziona sopra il cilindro il sistema di raffreddamento e si accende il bollitore. Quando il cloroformio contenuto nell'ampolla inizia a bollire, i vapori prodotti, giungendo nel sistema di raffreddamento, condensano; il liquido cosí ottenuto va ad aggiungersi a quello già presente nel cilindro (fig. 9).

Quando il livello del liquido supera il gomito del capillare, come già detto, il cloroformio scende bruscamente nell'ampolla portandosi dietro i fullereni in esso sciolti; le rimanenti sostanze presenti nelle polveri, insolubili in cloroformio, rimangono intrappolate all'interno del filtro di cellulosa. Una volta svuotatosi il cilindro, il processo ricomincia. Ad ogni ciclo parte dei fullereni ancora presenti nel filtro passa dal cilindro all'ampolla nella quale la sempre maggiore presenza di questi colora la soluzione con cloroformio di un rosso-bruno via via piú intenso (fig. 10).

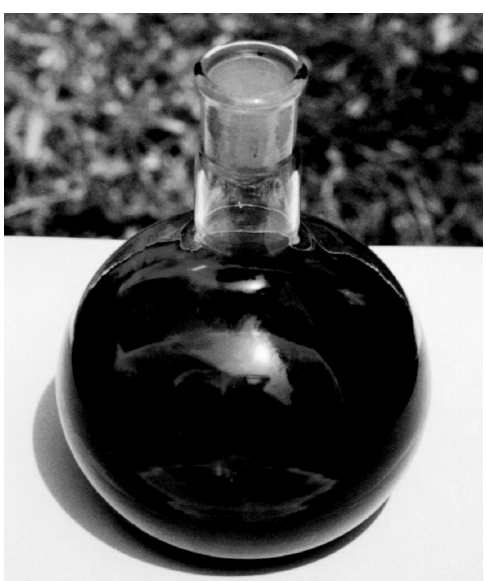

Fig. 10. – Risultato della purificazione dalla fuliggine con cicli soxhlet: soluzione di fullereni in cloroformio. La colorazione rosso-bruno della soluzione è indice della presenza di fullereni. Le percentuali relative dei fullereni presenti sono circa dell'80% di C_{60}, 19% di C_{70} e per il restante 1% di fullereni piú grandi.

Dopo quattro o cinque cicli la quasi totalità dei fullereni presenti in origine nelle polveri si trova cosí nell'ampolla e quindi si può spegnere il bollitore e lasciar raffreddare il tutto.

Le polveri di fullereni cosí estratte vengono pesate con la bilancia analitica e, confrontando il peso delle polveri estratte con il peso delle polveri iniziali, si può determinare la percentuale di fullereni presenti nelle fuliggini iniziali. Tutto questo servirà alla fine dell'intero processo per fare un calcolo dei rendimenti di produzione di C_{60} e C_{70} separati. La polvere ottenuta al termine del ciclo soxhlet è solitamente composta per quasi l'80% di C_{60}, il 19% di C_{70} e per il restante 1% di fullereni piú grandi.

5·3. *Separazione di* C_{60} *e* C_{70}. — Per separare C_{60} e C_{70} tra loro e dagli altri fullereni eventualmente presenti si ricorre alla cromatografia su colonna.

Innanzitutto si procede con la preparazione della miscela di toluene ed esano. Questa viene eseguita in base a quale specie si vuole estrarre: i dati riportati nella letteratura consigliano di utilizzare una miscela di 1 parte di toluene e 9 di esano per la discesa del C_{60} e di 3 parti di toluene e 7 di esano per il C_{70}. In realtà le composizioni delle miscele da noi usate non coincidono con quelle consigliate. Si è infatti deciso di utilizzare una sola miscela di 4 parti di toluene e di 6 parti di esano sia per la discesa del C_{60} che del C_{70}. Questa scelta è giustificata dal fatto che le proporzioni suggerite impediscono di ottenere i risultati della cromatografia in tempi ragionevolmente brevi (minori di 4-5 ore). Sapendo quindi che il toluene favorisce la discesa sia di C_{60} che di C_{70}, mentre l'esano favorisce la separazione tra i due e tenendo presente che il C_{60} scende comunque piú velocemente nella colonna di allumina, abbiamo studiato quali dovessero essere le proporzioni nelle quali combinare i due solventi affinché fossero garantite contemporaneamente una discreta separazione di C_{60} dal C_{70} ed una durata accettabile dell'intero processo (bisogna infatti evitare sia che il toluene utilizzato velocizzi la discesa dei fullereni in modo tale da impedirne la separazione, sia che l'eccessiva presenza di esano impedisca al processo di terminare in tempi ragionevolmente brevi).

Si riempie quindi una parte della colonna con dell'allumina (per 2/3 dell'altezza complessiva che nel nostro caso è di circa 70 cm) avendo cura di evitare la formazione di bolle d'aria all'interno del materiale e cercando di rendere la superficie dello stesso il piú piana possibile. Questi accorgimenti servono per evitare che il fronte del C_{60} e quello del C_{70} si frastaglino troppo durante la discesa. Utilizzando la miscela inizialmente prodotta, si prepara una soluzione molto concentrata dei fullereni; si versa poi delicatamente della miscela pura nella colonna lasciandola penetrare nell'allumina. Una volta penetrata la miscela, si versa, sempre molto delicatamente e uniformemente, la soluzione contenente i fullereni e si attende che anche questa penetri completamente nell'allumina. Infine si riempie la parte restante della colonna con esano al fine di creare una maggior pressione idrostatica in grado di velocizzare il processo. Come già detto, il C_{60} si muove attraverso la colonna piú velocemente del C_{70}, quindi, man mano che il materiale attraversa l'allumina, si assiste alla formazione di due bande colorate: la prima, di colore viola, corrisponde al C_{60}, mentre la seconda, di colore rosso-arancio, è dovuta al C_{70} (fig. 11).

Tra queste due zone vi è una regione piú o meno estesa, dove c'è sovrapposizione parziale delle due bande colorate, detta

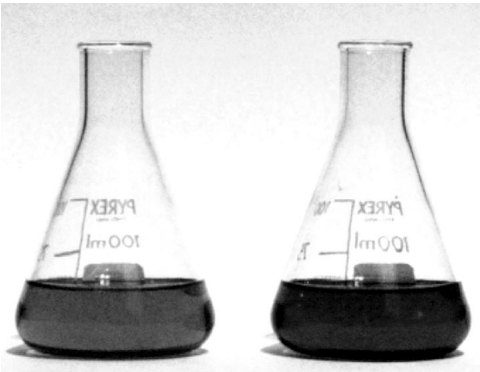

Fig. 11. – Risultato della separazione cromatografica: C_{60} e C_{70} in miscela di esano e toluene di colori rispettivamente violetto e rosso-arancio. La netta distinzione cromatica delle due soluzioni rappresenta una prima qualitativa verifica della buona riuscita della fase di separazione dei due principali fullereni presenti nelle fuliggini.

banda mista. Quando la banda viola giunge in fondo alla colonna viene raccolta e fatta evaporare per ottenere C_{60} praticamente puro.

Come per il C_{60}, anche il C_{70} e la banda mista vengono raccolti in due contenitori diversi e lasciati evaporare.

6. Analisi dei rendimenti.

L'efficienza del processo di produzione dei fullereni rispetto ad altre particelle di carbonio dipende criticamente dalle condizione in cui avviene la scarica ed, in particolare, dalla pressione dell'elio. Questo parametro può essere fatto variare eseguendo l'intero ciclo di produzione e separazione per diverse pressioni prescelte, mantenendo inalterate tutte le altre condizioni di lavoro.

Abbiamo eseguito la nostra esperienza per cinque diversi valori di pressione dell'elio (100, 200, 300, 400 e 500 mbar) ed in particolare ci siamo curati di misurare le percentuali di C_{60} e C_{70} ottenuti rispetto al peso della fuliggine estratta dalla macchina. Le percentuali decrescono all'aumentare della pressione: per il C_{60} si ha una resa del 2% per una pressione di elio pari a 100 mbar mentre è dello 0.8% per 500 mbar; per il C_{70} invece si ha una resa del 1.7% a 100 mbar e dell'1.3% a 500 mbar. Dai dati appena riportati è inoltre evidente il fatto che per basse pressioni di elio si ha una maggiore produzione di C_{60} mentre per alte pressioni si ha una piú forte produzione di C_{70}. L'andamento registrato è in buon accordo con quanto riportato in letteratura [11].

7. Analisi spettroscopica.

L'assorbimento del C_{60} comincia con una brusca salita a 635 nm, questa struttu-

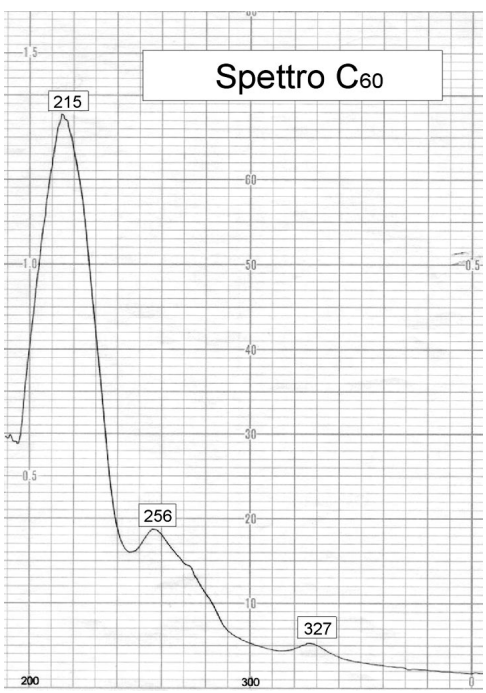

Fig. 12. – Spettro di assorbimento UV-visibile del campione di C_{60}. Si possono vedere i tre picchi caratteristici dovuti a transizioni di dipolo permesse rispettivamente a 215, 256, 327 nm, ben sovrapponibili a quelli di letteratura visibili in fig.15. Anche se le intensità relative dei picchi sono notevolmente diverse, la buona aderenza in lunghezza d'onda è testimonianza di riuscita dell'esperienza e anche della facilità di separazione del C_{60}.

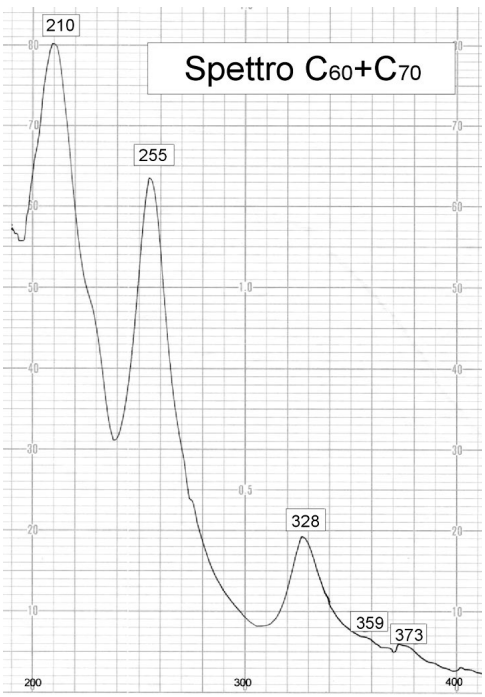

Fig. 13. – Spettro di assorbimento UV-visibile della banda mista: nella regione fra i 200 e i 350 nm vi è una netta prevalenza dei picchi caratteristici del C_{60}. Fra i 350 e i 400 nm, dove il C_{60} ha uno scarso assorbimento, si vedono tracce di C_{70} rilevabili nei sia pur modesti picchi di assorbimento a 359 e 373 nm. L'«irregolarità» nel picco a 210 nm riscontrabile attorno ai 225 nm potrebbe testimoniare il secondo picco tipico del C_{70} nella regione ultravioletta.

ra è seguíta da diverse bande di lunghezza variabile (centrate a 621, 598, 591, 568, 492 nm). La regione tra 300 e 400 nm è dominata da un picco a 328 nm, e la regione ultravioletta da due bande estremamente intense piccate a 256 e 211 nm. Le bande a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm sono causate da transizioni elettroniche proibite attivate dall'accoppiamento vibronico. I picchi a lunghezze d'onda inferiori a 400 nm sono dovuti a transizioni di dipolo permesse. La combinazione della trasparenza nella regione blu (420-440 nm) con quella nel rosso ($\lambda > 635$ nm) spiega facilmente il colore lilla del C_{60} in soluzione.

Anche per il C_{70} l'assorbimento maggiore si ha nella regione dell'ultravioletto con i due picchi a gobba di cammello a 215 e 236 nm e i tre picchi piú deboli a 331, 359 e 378 nm. Nel C_{70} si riscontra anche la presenza di una larga banda, non troppo debole, centrata attorno ai 468 nm, da contrapporre al debolissimo assorbimento del C_{60} in questo intervallo. La differenza si spiega ricordando che il gap HOMO-LUMO del C_{70} è inferiore a quello del C_{60}: infatti nei fullereni piú grandi del C_{60} aumenta il carattere grafitico e quindi la possibilità di eccitare transizioni elettroniche con energie sempre minori. Conseguentemente si osservano bande di assorbimento anche a lunghezze d'onda maggiori. Dopo il massimo a 468 nm lo spettro decresce in

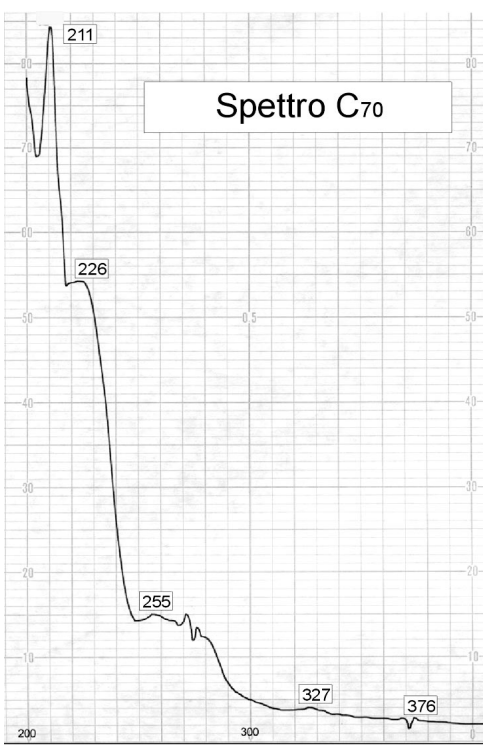

Fig. 14. – Spettro di assorbimento UV-visibile del campione di C_{70}. Si vedono chiaramente i picchi a 211 e 226 nm nella regione ultravioletta, anche se le intensità relative dei picchi sono diverse rispetto a quelle della letteratura. Anche se debole si nota nel nostro spettro anche l'assorbimento nella regione blu.

maniera graduale con picchi sempre piú deboli a 544, 594, 600, 610, 624 e 637 nm. Come per il C_{60} si ha trasparenza nella regione del rosso ma, come visto sopra, non nel blu. Da queste osservazioni si deduce molto semplicemente il colore rosso-arancione delle soluzioni di C_{70} [12, 13].

Lo spettrofotometro utilizzato per analizzare i fullereni prodotti con il nostro apparato è un JASCO modello UVIDEC-510. Nelle figure 12-14 si riportano gli spettri ottenuti.

Il confronto tra gli spettri di assorbimento (nell'intervallo di lunghezze d'onda 190-400 nm) dei campioni di C_{60}, C_{70} e banda mista ottenuti in sèguito a cromatografia e quelli riportati nella letteratura (fig. 15) ci assicurano la buona riuscita dell'esperienza:

i nostri spettri di C_{60} contengono i tre picchi principali a 211 nm, a 256 nm ed a 328 nm (picchi propri del C_{60});

gli spettri della banda mista contengono sia picchi del C_{60} che si sovrappongono a quelli corrispondenti del C_{70} a 211, 256, 328 nm; contengono inoltre i picchi tipici del C_{70} quali quelli a 359 e 378 nm;

gli spettri di C_{70} contengono i picchi previsti a 215, 236, 331 e 378 nm. In realtà i primi tre picchi (che sono quelli principali) sono «nascosti» sotto i corrispondenti picchi del C_{60} che è evidentemente contenuto anche nel campione di C_{70} (si ricorda che la cromatografia su colonna fornisce campioni sufficientemente puri di C_{60} ma non altrettanto per il C_{70} la cui banda contiene strisce di C_{60}; per ottenere perciò la medesima purezza per il C_{70} è necessario ripetere la cromatografia piú volte).

Una caratterizzazione del C_{60} può anche essere condotta mediante spettroscopia Raman e infrarossa. Il C_{60} possiede 174 modi normali di vibrazione, di questi 10 sono Raman attivi e 4 attivi nell'infrarosso. I modi Raman si trovano nell'intervallo compreso tra 270 e 1550 cm^{-1}, mentre gli infrarossi sono situati a 527, 577, 2283 e 1428 cm^{-1}.

8. Norme di sicurezza.

Non è attualmente disponibile alcuno studio sistematico sull'impatto del fullerene sulla salute umana. In ogni caso vi sono alcune buone norme comportamentali da osservare quando si lavora alla produzione di fullerene [11]:

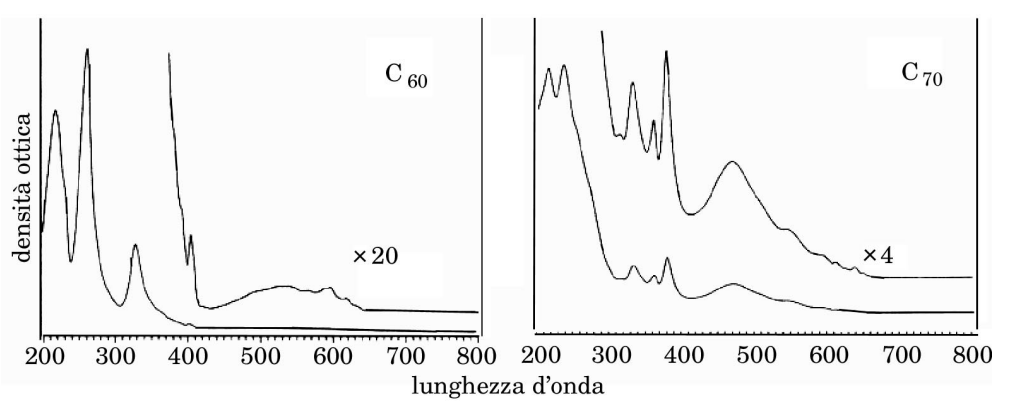

Fig. 15. – Spettri UV-visibile di assorbimento di soluzioni in *n*-esano rispettivamente di C_{60} e C_{70}.

Se si utilizza una camera di scarica di vetro è buona norma proteggere gli occhi dalle radiazioni ultraviolette emesse dall'arco voltaico facendo uso di speciali occhiali anti-UV.

Situare la camera di scarica in luoghi ben aerati; la fuliggine infatti è costituita da particelle molto piccole che al minimo movimento si sollevano in aria e possono essere inalate anche a distanze molto grandi.

La presenza d'impurezze nelle bacchette di grafite o di gas non inerti (per esempio, aria) nella camera di scarica può comportare la formazione d'idrocarburi policiclici-aromatici e/o di composti cianidrici. Si consiglia perciò di effettuare accuratamente l'evacuazione della camera prima di aprirla, a scarica avvenuta.

Fare sempre uso di guanti e maschere per micropolveri soprattutto durante le operazioni di raccolta della fuliggine cosí da evitare possibile ingestione, inalazione o contatto con la fuliggine stessa.

Svolgere sempre le operazioni di raccolta della fuliggine sotto cappa aspirante.

Una nota particolare meritano infine i solventi utilizzati per l'estrazione e la purificazione del fullerene: essi sono tutti infiammabili e in varia misura cancerogeni (primo fra tutti il toluene). Si consiglia quindi molta cura nella manipolazione dei solventi stessi facendo uso di guanti, aprendo i contenitori solo sotto cappa e avendo cura di riporre i solventi usati in appositi contenitori.

Bibliografia.

[1] Gadda C. E., *Azoto e altri scritti di divulgazione scientifica* (Scheiwiller, Milano)1986.

[2] *Nexus: Architecture and Mathematics*, edited by K. Williams (Edizioni dell'Erba, Fucecchio) 1996, p. 81-95.

[3] Per una descrizione particolareggiata della storia e della «mitologia» del fullerene si rimanda il lettore al testo dei discorsi pronunciati da R. E. Smalley, R. F. Curl e H. Kroto durante la cerimonia di assegnazione del premio Nobel per la Chimica per la scoperta del fullerene (*Rev. Mod. Phys.*, **69** (1997)).

[4] Kroto H., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. and Smalley R. E., *Nature*, **318** (1985) 162.

[5] Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K. and Huffman D. R., *Nature*, **347** (1990) 354.

[6] Vedi, ad esempio, Andreoni W. (editor) *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) years later*, NATO ASI, vol. 316 (Kluwer, Dordrecht) 1996.

[7] Milani P., *Fullerene synthesis and disruption: experimental aspects of the assembling of carbon nanostructures*, *Riv. Nuovo Cimento*, **19**, no. 11 (1996).

[8] Craig N. C., Gee G. C. and Johnson A. R., *J. Chem. Education*, **69** (1992) 664.

[9] Thompson D'Arcy W., *On Growth and Form* (Cambridge University Press, Cambridge) 1994, p. 154-159

[10] Hilbert D. und Cohn-Vossen S., *Einfachste Grundbegriffe der Topologie* (Springer, Berlin) 1932.

[11] Lamb L. D. and Huffman D. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **54** (1993) 1635.

[12] Aije H. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8630.

[13] Leach S. *et al.*, *Chem. Phys.*, **160** (1992), 451.