

Особенности агрегации фуллерена C_{70} в растворе *o*-ксилола выявленные методами динамического светорассеяния

А. В. Арутюнян¹⁾, Е. И. Завацкий, В. С. Козлов, М. В. Суясова

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, 188300 Гатчина, Россия

Поступила в редакцию 28 июня 2018 г.

После переработки 16 октября 2018 г.

Особенности агрегации фуллерена C_{70} в *o*-ксилоле выявлены наблюдением доплеровского сдвига, недиффузионной составляющей, в спектрах динамического светорассеяния, величина которого пропорциональна интенсивности падающего светового потока. Это свидетельствует об увлечении образующихся агрегатов лазерным лучом и согласуется с концепцией давления электромагнитного, в том числе светового, излучения.

DOI: 10.1134/S0370274X18220071

Введение. Склонность фуллеренов к агрегации, в том числе в неполярных растворителях, отмечена исследователями давно и детально изучается [1–4]. Использование метода динамического светорассеяния – DLS (*Dynamic light scattering*) – в тех же целях традиционно позволяет получить распределение по размерам рассеивающих свет частиц фуллерена и его агрегатов в растворе [2–4]. Однако использование методической разновидности DLS – схемы оптического гетеродинамирования в отличие от широко используемой гомодинной, позволяет обнаружить необычную, недиффузионную составляющую поведения рассеивателей (агрегатов фуллерена) в растворе.

Исследуемый образец и измерительная установка. Образец фуллерена C_{70} получен в Петербургском институте ядерной физики методом электродугового синтеза и экстракции из сажевой смеси в *o*-ксилоле, хроматографически сепарирован из смеси фуллеренов до степени чистоты 98.6% (массовых) [5]. Исходный образец, концентрация которого по спектру поглощения 5.3 мг/мл, оказался практически непрозрачным для He–Ne лазера (световая мощность около 15 мВт) и был разбавлен *o*-ксилолом в 3 раза. Использовался *o*-ксилол (ОСЧ) производства АО “ЭКОС-1”. Образец был внесен в стеклянную, цилиндрическую измерительную кювету-пробирку с внутренним диаметром 4.5 мм и внешним 7 мм. Поглощение луча лазера на толщине образца в кювете оставалось довольно значительным. Выходящий из кюветы луч визуально сильно ослаблен, рассеянная же образцом компонента света

на используемом угле рассеяния 45° оказалась достаточной для накопления спектра.

Многоугольная установка DLS создана в Петербургском институте ядерной физики в Лаборатории лазерной корреляционной спектроскопии в 1984 г. [6]. Установка является модельной базой для компактного, мобильного варианта иных установок, использующих ту же схему, но на единичном угле рассеяния 90° [7]. В установке использована гетеродинамная оптическая схема метода, когда лазерный луч с помощью делительной стеклянной пластинки разбивался на два: основной по интенсивности – луч рассеяния, и на порядки более слабый – опорный луч. Первый – фокусируется на образце и, проходя через образец, частично рассеивается. Рассеянная под определенным углом компонента его (она, собственно, и несет информацию о подвижности рассеивателей) попадает на фотоприемник и интерферирует с опорным лучом (рис. 1). Интенсивность опорного луча много больше (в 20–50 раз) интенсивности рассеянной образцом и попавшей на фотоприемник компоненты. В этом случае спектр возникающего в приемнике фототока практически повторяет рэлеевский спектр мощности рассеянного света [8, с. 88] – кривую Лоренца – центрированную на частоте $\omega = \mathbf{qV}$:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} A \frac{Dq^2}{(\omega - \mathbf{qV})^2 + (Dq^2)^2}.$$

Здесь Dq^2 – диффузионное уширение спектра (полуширина лоренциана на полувысоте); \mathbf{qV} – доплеровское смещение; D – коэффициент диффузии рассеивающих моночастиц; \mathbf{V} – скорость их дрейфа под

¹⁾e-mail: arut61@mail.ru

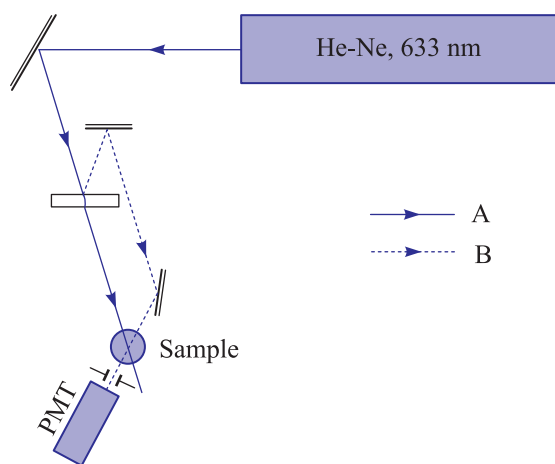


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема используемой установки динамического светорассеяния. Стрелочками показан ход лучей: А – основного луча (луч рассеяния) и В – опорного луча. Разделение лучей происходит на делительной стеклянной пластинке (прозрачный прямоугольник). Двойными линиями изображены направляющие зеркала. Непосредственно перед ФЭУ (PMT на рисунке) изображена входная диафрагма

действием внешних сил; \mathbf{q} – волновой вектор рассеяния; A – вклад моночастиц в спектр рассеяния.

В случае более простой и чаще используемой го-модинной оптической схемы DLS (когда регистрируется лишь рассеянный свет без опорного луча) информация о дрейфе частиц, т.е. о доплеровском смещении, в спектре теряется [6, 8].

Источник линейно поляризованного излучения в нашей установке – одномодовый He-Ne лазер ЛГН-215 со световой мощностью 15 мВт. Фотоприемником служит фотосенсорный модуль (ФЭУ) серии H10721 (Hamamatsu, 2012 г.). Спектр рассеянного света определяется посредством так называемого быстрого Фурье-анализа фототока с помощью IBM совместимого многофункционального измерительного устройства E14-440, разработанного ЗАО “L-CARD”. Модуль представляет собой по сути многоканальный АЦП/ЦАП (аналогоцифровой преобразователь/цифроаналоговый преобразователь), преобразователь на основе сигнального процессора ADSP2185M на шине USB 1.1. Регистрация и анализ спектров производится в рамках единого программного кода с развитым дружественным интерфейсом. Точный учет спектра шума лазера и регистрирующего тракта позволяет осуществлять достаточно качественную подгонку спектров в случае немонодисперсности рассеивающих частиц с помощью разработанной процедуры регуляризации, но при отсутствии доплеровского смещения в спектрах

[6, с. 97, 9]. Результатом обработки спектра процедурой регуляризации в этом случае является набор полуширин лоренцианов $\Gamma_n = D_n q^2$ и их соответствующих вкладов A_n в интегральный спектр рассеяния, т.е. гистограмма распределения рассеивающих частиц по “полуширинам” Γ_n . Характерные и выраженные “горбы” такого распределения отвечают разным группам рассеивающих частиц в немонодисперсном образце. В конечном счете, в рамках того же программного кода получается распределение рассеивающих частиц по размерам, поскольку коэффициенты диффузии D_n и размеры частиц – гидродинамические радиусы R_h – связаны соотношением Эйнштейна–Стокса:

$$D_n = kT / (6\pi\eta R_h),$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость растворителя.

Результаты. Рассеяние света на исследуемом образце фуллерена (как и в пилотных измерениях) очень динамично менялось, заметно возрастая в течение одного-двух дней. Изначально рассеяние луча лазера визуально было слабым, но с регулярно мелькающими сильно рассеивающими частицами, количество которых к концу дня наблюдения заметно возросло. На третий день все кардинально изменилось. “Шнур” рассеиваемого луча стал очень ярким, однородным, т.е. отдельные яркие рассеиватели стали незаметны и, по-видимому, стали основным рассеивающим фактором. На следующие сутки рассеяние оставалось опять же очень сильным, но “шнур” рассеяния визуально приобрел некоторую структурированность, т.е. заметные глазом неоднородности яркости, оставаясь в целом однородным (т.е. без отдельных ярких рассеивателей). На рисунке 2 показано, как это отразилось на спектрах рассеяния.

На рисунке 3 приведены спектры рассеяния из последующих наблюдений с использованием двукратно ослабляющих луч рассеяния светофильтров. Как оказалось, последовательное добавление двукратно ослабляющего светофильтра, как видно из рис. 3, приводило не только к уменьшению интенсивности рассеяния, но и к сдвигу по частоте максимума доплеровского смещения в каждом следующем спектре в два раза в меньшую сторону.

В последнем в этой череде спектров доплеровское смещение визуально отсутствует, но попытка обработать такой спектр и получить размеры рассеивателей давала очень некачественную подгонку, что говорит о присутствии в спектре нецентрированной в нуле доплеровской компоненты. При многократном ослаблении луча рассеяния (\sim в 100 раз) спектр становил-

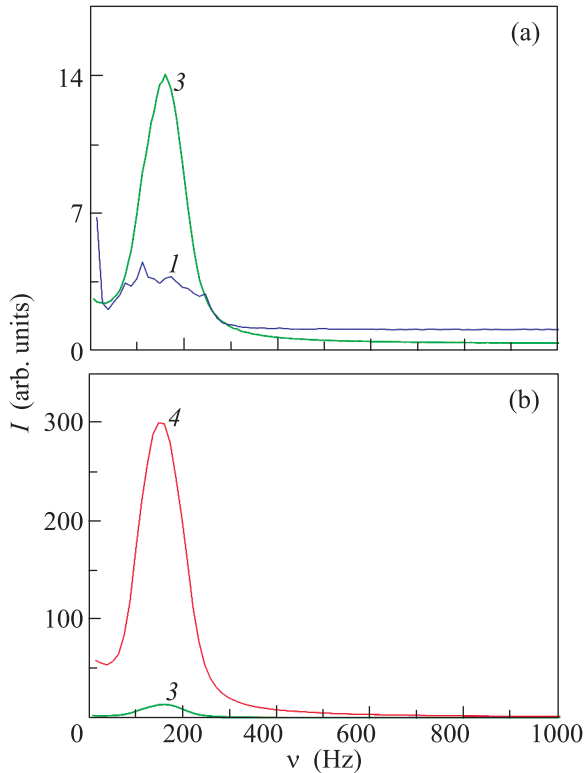


Рис. 2. (Цветной онлайн) Примеры спектров рассеянного света образцом фуллерена C_{70} . (a) – В первый и в третий день наблюдений. (b) – В третий (повтор из (a)) и в четвертый день наблюдений. Во всех случаях отчетливо виден доплеровский сдвиг спектров с максимумом в районе 120–160 Гц. Хорошо прослеживается резкий рост интенсивности рассеянного света от наблюдения к наблюдению (площадь под спектральной кривой) с заметным ростом вклада недиффузионной, доплеровской, составляющей. Образец находился под действием лазерного луча по 7–10 ч в дни проведения измерений

ся чисто диффузионным, что дало возможность получить размер рассеивателей. Результат обработки спектра – практически монодисперсное распределение с диаметром частиц 570–600 нм (рис. 4). Сильное ослабление луча рассеяния могло привести к тому, что за время регистрации спектра вклад в него могли дать лишь сильнорассеивающие крупные составляющие образца, а значит, монодисперсность образца – мнимая и связана лишь с принудительным понижением чувствительности установки. Однако накопление спектра в режиме оптического гомодинирования (режим самобиений), т.е. когда на фотодетектор попадает лишь рассеянный свет, и без принудительного ослабления луча рассеяния позволило абстрагироваться от доплеровского смещения, а обработка такого спектра дала тот же результат: практически

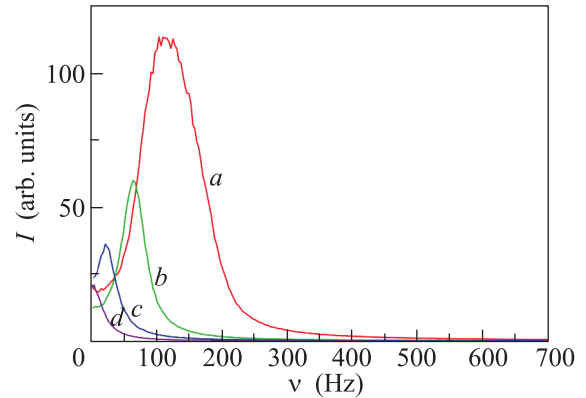


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры рассеянного образцом фуллерена C_{70} света с последовательным ослаблением интенсивности входящего в образец луча рассеяния двукратно ослабляющими фильтрами: *a* – спектр без ослабления луча рассеяния; *b* – спектр в присутствии двукратно ослабляющего фильтра; *c* – при 4-кратном ослаблении луча рассеяния; *d* – при 8-кратном ослаблении луча рассеяния

монодисперсное распределение с основным размером рассеивающих частиц 570–600 нм (удвоенный гидродинамический радиус R_h).

Обсуждение. Сдвиг доплеровского смещения qV в спектрах рассеяния приблизительно в два раза в сторону уменьшения частоты при уменьшении интенсивности луча рассеяния в два раза, по-видимому, свидетельствует о возникновении направленного потока рассеивателей – агрегатов фуллерена – под действием луча лазера. Действительно, уменьшение интенсивности луча в два раза означает, что импульс P_t , передаваемый фотонами при взаимодействии рассеивающей (поглощающей) частице в единицу времени, также уменьшается в два раза. Соответственно, скорость V , приобретаемая частицей, тоже должна уменьшиться в два раза, поскольку сила давления со стороны фотонов, равная P_t , компенсируется силой вязкого трения $F_{fr} = 6\pi\eta R_h V$, возникающей при движении частицы в жидкости под действием фотонов,

$$P_t = 6\pi\eta R_h V,$$

$6\pi\eta R_h$ – подвижность частицы; η – вязкость жидкости; R_h – гидродинамический радиус частицы.

Достаточно ли мощности светового пучка лазера для подобного эффекта? Измеренная мощность излучения используемого лазера $N = 15$ мВт, длина волны $\lambda = 633$ нм, что обеспечивает на входе в образец поток фотонов $N/E_{ph} = (15 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}) / (h \cdot c / \lambda) = 5 \cdot 10^{16}$ шт/с. Здесь $E_{ph} = h \cdot c / \lambda$ – энергия фотона. Количество фотонов J в единицу времени, необхо-

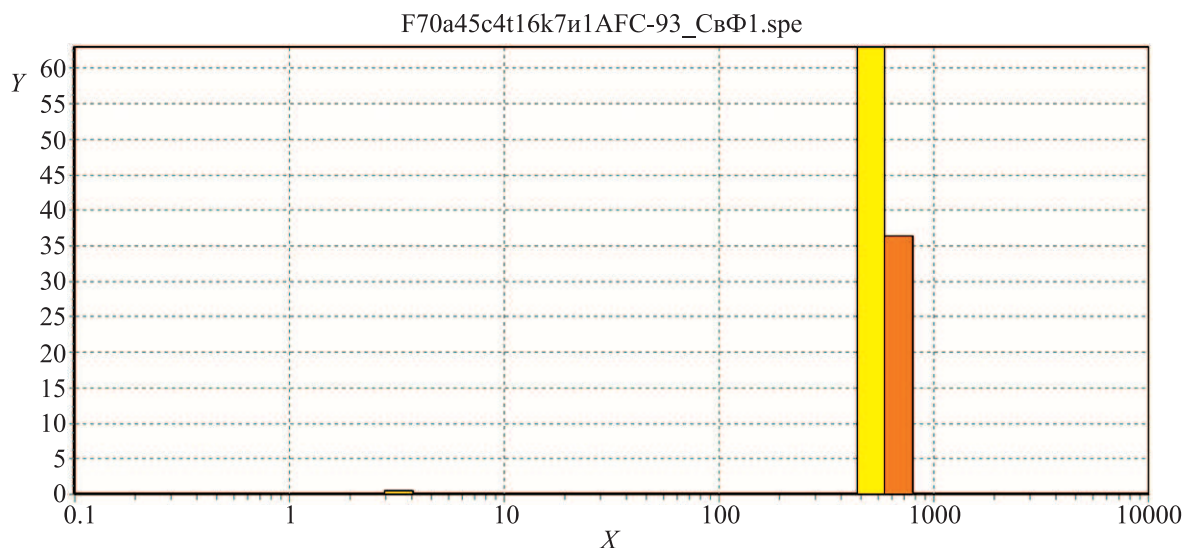


Рис. 4. (Цветной онлайн) Результат обработки спектра рассеянного образцом фуллерена C_{70} света при сильном подавлении луча рассеяния. Значительное ослабление луча рассеяния привело к чисто диффузионному характеру спектра – без доплеровского сдвига, что и позволило получить распределение по размерам. По оси X – диаметр частиц (удвоенный гидродинамический радиус), по оси Y – относительный вклад в спектр рассеяния

димое для придания скорости V одной частице, находится из соотношения $P_t = J \cdot p_{ph} = 6\pi\eta R_h \cdot V$ (p_{ph} – импульс фотона) при условии, что все J фотонов, допустим, поглощены в пределах сечения взаимодействия. Другая оценка снизу – все они рассеяны строго назад. Тогда J – вдвое меньше, поскольку переданный частице импульс вдвое больше в этом случае, чем при поглощении.

$6\pi\eta R_h$ – по сути, измеренная в эксперименте величина, поскольку $\Gamma_0 = Dq^2 = kTq^2/(6\pi\eta R_h)$ – измеряемая в эксперименте (см. выше). Тогда $J = 2(\Gamma_D/\Gamma_0)kT/\hbar$, где $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка, а $\Gamma_D \equiv \mathbf{qV}$ – доплеровское смещение. Подстановка значений Γ_D и Γ_0 из спектров рассеяния дает оценку $J = (120 \text{ Гц}/70 \text{ Гц}) \cdot 8 \cdot 10^{13} \approx 1.5 \cdot 10^{14}$ шт/с при условии полного поглощения взаимодействующих с частицей фотонов.

Диаметр сфокусированного на образце пучка света ~ 0.1 мм, площадь его сечения, соответственно, $S_b = \pi \cdot 0.1^2/4 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. Тогда возможна оценка сечения взаимодействия S_{int} фотонов с рассеивающей частицей из соотношения $S_b/S_{int} =$ (весь поток фотонов)/ $J = (5 \cdot 10^{16} \text{ шт/с})/(1.5 \cdot 10^{14} \text{ шт/с}) \approx 300$. Следовательно, $S_{int} \geq S_b/300 \approx 30 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^2$.

Для сравнения, условная геометрическая площадь S_g , задаваемая диаметром $2(\lambda + R_h)$ “рассеивающая частица + фотон”, будет в ~ 6 раз меньше оценки сечения взаимодействия S_{int} :

$$S_g = \pi \cdot (2 \cdot (6.33 + 6.0) \cdot 10^{-4})^2/4 \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^2.$$

Эффективность взаимодействия фотонов с агрегатами фуллеренов подтверждается следующим любопытным, на наш взгляд, наблюдением. В юстировочный окуляр, находящийся непосредственно перед ФЭУ, хорошо видно пятно опорного луча в виде вытянутого двустороннего мениска, как показано на рис. 5а. Форма пятна именно такая, а не круглая,

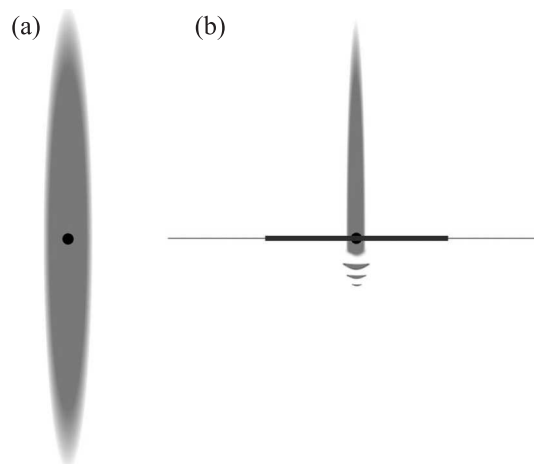


Рис. 5. Вид лучей, проходящих через образец, в юстировочный окуляр фотоприемника. (а) – При перекрытом луче рассеяния. (б) – При прохождении луча рассеяния через образец; горизонтальная линия – луч рассеяния, утолщенная ее часть – вид луча рассеяния в образце (“шнур” рассеяния), черная точка в центре – диафрагма (0.1 мм). Кювета с образцом не изображены. Иные элементы рисунка объяснены в тексте

поскольку кювета с образцом работает как цилиндрическая линза. При открывании шторки, загораживающей луч рассеяния, т.е. при прохождении луча рассеяния через образец, форма пятна опорного луча вдруг плавно меняется в течение нескольких секунд и становится такой, как показано на рис. 5b, т.е. разбивается на несколько четких интерференционных пятен. Асимметрия пятен снизу вверх объясняется небольшим углом отклонения вверх опорного луча от плоскости, задаваемой пересечением луча рассеяния и оси “входная диафрагма – фотоприемник” в пределах точности юстировки (неточность порядка $0.5 \text{ мм}/300 \text{ мм} = 1/600 \text{ рад}$). Интенсивность рассеянной на угол наблюдения части световой волны на порядки ниже интенсивности опорного луча. Поэтому возникновение четких интерференционных пятен нельзя объяснить наложением опорного луча и рассеянной под углом наблюдения составляющей луча рассеяния. По-видимому, прохождение луча рассеяния через образец не только увлекает в поток, но и ориентационно упорядочивает частички агрегатов фуллерена, что так радикально сказывается на форме пятна опорного луча. Это может свидетельствовать о пространственной анизотропии – нешарообразности – агрегатов.

Центрированность же доплеровского сдвига в спектрах на одной и той же частоте с момента обнаружения агрегатов и во всех последующих спектрах в процессе роста агрегации (рис. 2) свидетельствует о примерном постоянстве размера агрегатов за все время наблюдения.

Поскольку исследуемый образец C_{70} изначально представлял собой раствор в *o*-ксилоле (после хроматографической очистки) и хранился в темноте при комнатной температуре, то остается предположить, что очевидная агрегация в образце произошла под действием света – луча лазера – в процессе измерений. В литературе отмечена фотоиндуцированная полимеризация агрегатов фуллеренов C_{60} и C_{70} в растворе [4] (и в твердом состоянии – [10]) под действием видимого света. В этом случае под действием света ковалентно сшивались агрегаты, предварительно приготовленные посредством ухудшения качества растворителя – увеличением титра полярного, “плохого”, растворителя в неполярном, “хорошем”. Собственно агрегация в этом случае контролируема и обратима, поскольку зависит от качества растворителя.

В нашем случае агрегаты, по крайней мере, стабильны, поскольку устойчивы к механической тряске. То же самое отмечают исследователи в [2]. Более того, авторы [2] показывают, что наблюдаемая

ими аналогичная, судя по всему, агрегация в неполярном растворителе (бензин) фуллерена C_{60} устойчива к разбавлению, т.е. не меняется размер агрегатов при разбавлении. Ими же убедительно показано, что лишь малую долю растворенных фуллеренов, менее 1%, составляют агрегаты. Это же, по-видимому, качественно можем утверждать и мы, поскольку по мере роста интенсивности рассеяния не изменялись цвет и прозрачность раствора и не наблюдалось видимого осадка. Максимальный размер агрегатов, оцененный авторами [2], – те же 600 нм. Любопытна отмеченная этими же исследователями непредсказуемая разница в скорости роста интенсивности светорассеяния для номинально одинаково приготовленных образцов. Наши первые предварительные измерения говорят о том же (здесь нами показаны наиболее подробно проведенные измерения на одном образце). Авторы [2] убедительно показывают, что это связано с неконтролируемым количеством центров нуклеации, источником которых является поверхность стеклянной кюветы. Линейный рост интенсивности рассеянного света со временем (в течение нескольких суток) указанные авторы справедливо связывают с ростом концентрации агрегатов, а не с изменением их размеров. Нам же удалось показать сравнительную стабильность размера агрегатов фуллерена C_{70} в процессе роста интенсивности светорассеяния посредством наблюдения необычного явления – увлечения растворенных агрегатов лазерным лучом, т.е. посредством давления света в жидкости.

Post scriptum. Возможно, описанное выше поведение сравнительно крупных образований фуллерена в растворе под действием сфокусированного луча лазера является результатом нагрева агрегатов фуллерена тем же лучом с одной стороны с попутным возникновением конвекции и даже конвекционных ячеек. И доплеровские сдвиги в спектрах связаны с потоками именно такой природы. На рисунке 6 приведены спектры рассеяния раствора фуллерена C_{60} в том же *o*-ксилоле, примерно той же концентрации и степени чистоты, что и образец C_{70} , с несколько меньшей степенью агрегации фуллеренов, полученные по следующей оптической схеме. Основной луч лазера (15 мВт) разбивался на два луча практически одинаковой интенсивности. Для этого использовалась система призм из стандартного блока АУ-26 линейки микроскопов Ленинградского оптико-механического объединения (ныне ООО “ЛОМО”), обеспечивающая бинокулярность обозрения в них. В состав системы входят призма “50×50”, разделяющая луч на два, одинаковой (половинной) интенсивности,

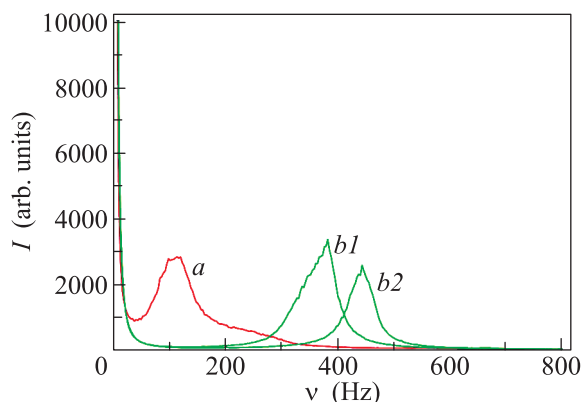


Рис. 6. (Цветной онлайн) Спектры рассеянного света образцом фуллерена C_{60} . Угол рассеяния 90° . *a* – рассеяние происходит от двух встречных, совмещенных лучей одновременно, *b1* и *b2* – один из встречных лучей рассеяния перекрыт (см. текст)

и поворотные призмы, направляющие эти лучи параллельно. Полученные таким способом два параллельных луча затем направлялись навстречу друг другу по одной прямой и оба фокусировались с двух сторон на образце так, чтобы “шнуры” рассеяния в кювете с образцом видимым образом пространственно совпали (небольшая доля одного из этих лучей отсекалась до попадания луча в образец, направлялась прямо на ФЭУ и служила опорным лучом для обеспечения оптического гетеродинамирования). Спектры снимались, соответственно, под одинаковым углом рассеяния 90° к обоим встречным лучам (т.е. в одном и том же положении ФЭУ). Спектр *a* снят, когда не перекрыты – открыты и рассеиваются в образце – оба встречных луча. Спектры *b1* и *b2* накоплены, когда один из лучей перекрыт, и наблюдается рассеяние лишь от одного из встречных лучей. Видно, что доплеровский сдвиг существенно более высокочастотный в спектрах *b1* и *b2*. Остаточный низкочастотный доплеровский сдвиг в спектре *a*, по-видимому, связан с небольшим отличием по интенсивности встречных лучей (из-за отсечения части луча для создания опорного?), что видно по небольшому отличию доплеровских сдвигов в *b1* и *b2*.

Суммарная интенсивность попадающих в образец лучей для спектра *a* в 2 раза выше, чем для спектров *b1* и *b2*. Соответственно, должны были бы быть выше нагрев и, соответственно, энергии и скорости конвекционных потоков. На деле же наблюдается обратное: скорости значительно выше, судя по доплеровским сдвигам, в случае, когда в образце лишь один луч рассеяния половинной интенсивности.

Судя по всему, под одновременным действием обоих лучей возникают два встречных – неконвек-

тивных(!) – потока рассеивателей, агрегатов фуллерена, гасящих друг друга, поскольку при перекрывании одного из лучей, возникает заметно более быстрый поток, хотя интенсивность луча в 2 раза ниже. На наш взгляд, в этой схеме более проблематичным становится и возможное объяснение наблюдаемых явлений посредством термофореза.

Отметим еще и следующее. Численную оценку максимального доплеровского сдвига в измерениях, отраженных на рис. 2 и 3 (т.е. для интенсивности излучения лазера 15 мВт, угла рассеяния 45° и диаметра сфокусированного на образце пучка ~ 0.1 мм), считая все-таки причиной возникновения потока агрегатов фуллерена давление света на них, можно получить из приведенного выше выражения $J = 2(\Gamma_D/\Gamma_0)kT/\hbar$, полагая теперь неизвестным величину доплеровского сдвига Γ_D . В качестве J следует взять поток фотонов через площадку, задаваемую сечением взаимодействия. Опять же предполагаем, что все фотоны поглощены в пределах этого сечения. Если считать, что сечение взаимодействия задается диаметром $2(\lambda + R_h)$, то $\Gamma_D = \Gamma_0(J\hbar/2kT) = \Gamma_0(1.7 \cdot 10^{13} \text{ шт/с} \cdot 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с/2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 293 \text{ К}) = \Gamma_0 \cdot 0.227 = 70 \text{ Гц} \cdot 0.227 \approx 16 \text{ Гц}$. Что на порядок меньше, чем измеренные значения Γ_D .

Если считать сечением взаимодействия лишь площадь поперечного сечения агрегатов фуллерена (диаметр $2R_h$), то оценка еще на порядок меньше и равна 1.65 Гц. Возможно агрегаты фуллерена двигаются под действием света в режиме “непродувания-непротекания” [11, с. 57], образуя единую струю вместе с растворителем. Такой режим возникает при гидродинамическом взаимодействии “аэрозолей” из-за увлечения каждой движущейся под действием внешней силы частичкой окружающей ее жидкости. Скорость струи будет определяться сопротивлением ее цилиндрической поверхности, т.е. площадью этой поверхности (в данном случае предполагается, что геометрия струи задается геометрией вызывающего ее луча лазера и в первом приближении она цилиндрическая). Сопротивление же независимых, невзаимодействующих частичек будет пропорционально объему струи, при постоянной концентрации частиц. Поскольку отношение площади боковой поверхности к объему цилиндра падает с увеличением диаметра цилиндра, то при некоторых размерах струи и начиная с некоторых концентраций частичек, сопротивление струе может быть меньше, чем суммарное сопротивление среды независимым движущимся частичкам, при той же внешней силе. Соответственно, и скорость частичек-агрегатов фуллерена и, значит,

доплеровский сдвиг могут, по-видимому, оказаться выше.

1. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, УФН **168**, 1195 (1998).
2. T. Rudalevige, A. H. Francis, and R. Zand, J. Phys. Chem. A **102**, 9797 (1998).
3. R. G. Alargova, Sh. Deguchi, and K. Tsujii, J. Am. Chem. Soc. **123**, 10460 (2001).
4. Y.-P. Sun, B. Ma, Ch. E. Bunker, and B. Liu, J. Am. Chem. Soc. **117**, 12705 (1995).
5. В. П. Седов, С. Г. Колесник, Способ получения фуллерена C_{70} , Патент РФ # 2455230 С2 (2010).
6. А. Д. Лебедев, Ю. Н. Левчук, А. В. Ломакин, В. А. Носкин, *Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии*, Наукова думка, Киев (1987), с. 50.
7. A. D. Lebedev, M. A. Ivanova, A. V. Lomakin, and V. A. Noskin, Appl. Opt. **36**, 7518 (1997).
8. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*, под ред. Г. Камминса, Э. Пайка, Мир, М. (1978) [*Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, ed. by H. Z. Cummins and E. R. Pike, Plenum Press, N.Y., London (1974)].
9. T. G. Braginskaya, P. D. Dobitchin, M. A. Ivanova, V. V. Klyubin, A. V. Lomakin, V. A. Noskin, G. E. Shmelev, and S. P. Tolpina, Phys. Scr. **28**, 73 (1983).
10. A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, Science **259**, 955 (1993).
11. Н. А. Фукс, *Механика аэрозолей*, АН СССР, М. (1955).