Белорусский государственный университет
Госкомитет по науке и технологиям Республики Беларусь
Национальная академия наук
Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь

ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ

Сборник научных трудов

Минск, 2000

УДК 531.4 : 541.1 : 621.3

Фуллерены и фуллерноподобные структуры : Сб. науч. трудов.-- Мн.: БГУ, 2000.— 210 с.

Представлены научные труды, отражающие результаты исследований авторов, доложенных на международном симпозиуме «Фуллерены и фуллерноподобные структуры в конденсированных средах» (г. Минск, 5-8 июня 2000 г.). Сборник может быть полезен научным сотрудникам, преподавателям, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов ВУЗов.

ISBN 985-6582-71-7

СОДЕРЖАНИЕ

УДК 539.18

ГРУППЫ СИММЕТРИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Аксенов В. Л., Шахматов В. С.
ЛНФ ОИЯИ, 141980, Дубна, Московская обл.
Осипьян Ю. А.
ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.

Исследована структура и предложены группы симметрии различных типов углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки типа зигзаг (zigzag), (*n*, 0), *n*-целое число, имеют две группы симметрии: D^1_{2nh} и D^2_{2nh} для нечетного и четного *n*, соответственно. Трубки типа ступеньки (armchair), (*n*, *n*), имеют также две группы, D^3_{2nh} и D^4_{2nh}, которые изоморфны предыдущим группам, но отличаются от них основным вектором трансляции вдоль оси трубки. Нанотрубки общего типа (*n*, *m*) ($n > m$ и $m \neq 0$) имеют группы симметрии $D_N^{n'm'}$, в случае если $N = 2(n^2 + m^2 + nm) / (n - m)$ — целое число, а целые числа n' и m' определяют основной вектор трансляции.

В последние годы наблюдается значительный интерес к исследованию углеродных нанотрубок (УНТ). Это связано как с их интересными физическими свойствами, так и с большими возможностями технических применений, например, в наноэлектронике. Отдельная УНТ обладает либо металлической, либо полупроводниковой проводимостью в строгой зависимости от величины радиуса трубки или угла спиральности [1]. Природа этих зависимостей в настоящее время не ясна.

Хорошо известно, что для описания физических свойств любых объектов существенную помощь оказывает знание их симметрии. Однако полный симметрийный анализ УНТ до сих пор не проведен. В настоящей работе исследована структура и условия совместности трансляционной и поворотной симметрии УНТ.

Определим трубку следующим образом. Рассмотрим плоскость, обладающую некоторой дискретной трансляционной симметрией. Эта симметрия задается двумя основными неколлинеарными векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ (см. рис. 1). Любой вектор трансляции $\mathbf{R} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ определяется в базисе векторов $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$ двумя числами (n, m). Трубка также полностью определяется вектором $\mathbf{R}$, т.е. двумя числами (n, m) в выбранном базисе $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$. Например, УНТ (3, 1) получается с помощью "склеивания" двух разрезов плоскости вдоль пунктирных линий так, чтобы точки O и A совпали, а та же процедура "склеивания" двух других разрезов плоскости, при совпадении точек O и A′, приводит к УНТ (4, 2) (см. также [2]).

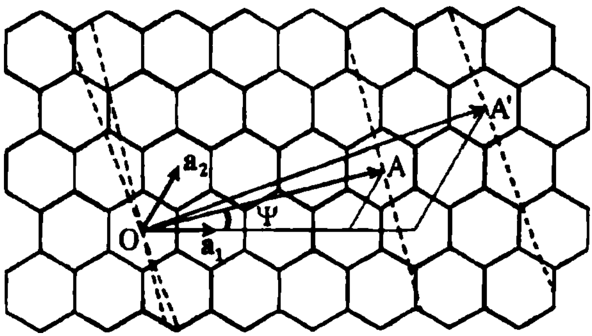


Рис. 1. Исходная плоскость для построения УНТ. Углеродные атомы находятся в вершинах шестиугольников; $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$-базисные векторы трансляции для плоскости. Примитивная ячейка, построенная на векторах $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$, содержит два атома углерода. "Склеивание" двух разрезов плоскости вдоль пунктирных линий так, чтобы точки O и A совпали, приводит к УНТ (3, 1), а при другом разрезе, при совпадении точек O и A′, возникает УНТ (4, 2).

На рис. 2а показана структура УНТ (4, 2). Как видно из рис. 2а, трубку (4, 2) можно построить с помощью "наматывания на стержень" двух углеродных нитей вдоль направления $\mathbf{a}_1$ или четырех углеродных нитей вдоль другого направления $\mathbf{a}_2$ (см. рис. 1 и 2). Из такого построения следует, что в цилиндрической системе координат $\{\varphi, \rho, z\}$, где угол φ отсчитывается от оси X (см. рис. 2), симметрию трубки можно описать на основе циклической группы дискретных поворотов с элементом группы $(\varphi|\tau)$, где φ — поворот на некоторый конечный угол вокруг оси Z, а τ — сопутствующий вектор трансляции вдоль оси Z. Радиус ρ трубки (n, m) определяется из формулы:

$$\left(\frac{2\pi}{a}\rho\right)^2 = (n^2 + m^2 + nm), \qquad (1)$$

где a — длина базисного вектора $\mathbf{a}_1$ (или $\mathbf{a}_2$).

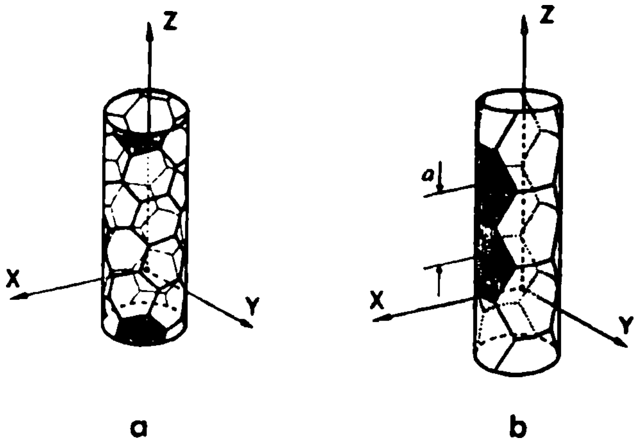


Рис. 2. a) Структура УНТ (4, 2); b) Структура УНТ (2, 2) типа ступеньки. Темным цветом выделены два шестиугольника, которые связаны минимальной трансляцией **t** вдоль оси Z.

Рассмотрим одну из наиболее симметричных УНТ. На рис. 2b показана структура УНТ (2, 2) типа ступеньки. Видно, что поворот на угол π вокруг оси Z, $C_2 = C_4^2 \equiv C_4 \bullet C_4$, и инверсия I являются элементами симметрии этой УНТ. Основной вектор трансляции, $\mathbf{t}$ ($|\mathbf{t}| = a$), виден из рис. 2b. Имеется также элемент симметрии $(C_4|\mathbf{t}/2)$, составленный из поворота на угол $\pi/2$ вокруг оси Z и сопутствующего вектора $\mathbf{t}/2$ и повороты вокруг четырех осей второго порядка, которые перпендикулярны оси Z. Эти оси обозначим U_1, $(U_2|\mathbf{t}/2)$, U_3 и $(U_4|\mathbf{t}/2)$. Оси U_1 и U_3 параллельны осям X и Y декартовой системы координат, соответственно. Следовательно, структура группы симметрии УНТ (2, 2) имеет вид:

$$\{E, (C_4|\mathbf{t}/2), C_4^2, (C_4^3\,|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, U_1, (U_2|\mathbf{t}/2), U_3, (U_4|\mathbf{t}/2)\}\otimes$$

$$\otimes\{E, I\}\otimes\{E, \mathbf{t},\ldots, \mathbf{t}^k,\ldots\}, \qquad (2)$$

здесь E — тождественный элемент, $\otimes$ — означает прямое произведение групп, элемент трансляции $\mathbf{t}^k \equiv \mathbf{t}\bullet\mathbf{t}\bullet\ldots\bullet\mathbf{t} = k\mathbf{t}$. Заметим, что поворотные элементы симметрии составляют точечную группу D_{4h} [3], поэтому обозначим группу симметрии УНТ (2, 2) как D_{4h}^2. Таким образом, группой симметрии любой четной УНТ типа ступеньки, $(2n, 2n)$, $n = 1, 2, 3,\ldots$, является группа D_{4nh}^2:

$$\{E, (C_{4n}|\mathbf{t}/2), C_{4n}^2,\ldots, (C_{4n}^{4n-1}\,|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, U_1, (U_2|\mathbf{t}/2),\ldots, (U_{4n}|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, I\}\otimes\{E, \mathbf{t},\ldots, \mathbf{t}^k,\ldots\}, \qquad (3)$$

здесь C_{4n} является поворотом на угол $\dfrac{\pi}{2n}$ вокруг оси Z.

Аналогичный анализ для нечетной УНТ типа ступеньки, $(2n + 1, 2n + 1)$, дает следующую структуру группы:

$$\{E, (C_{2(2n+1)}|\mathbf{t}/2), C_{2(2n+1)}^2,\ldots, (C_{2(2n+1)}^{4n+1}\,|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, U_1, (U_2|\mathbf{t}/2),\ldots, (U_{2(2n+1)}|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, (I|\mathbf{t}/2)\}\otimes\{E, \mathbf{t},\ldots, \mathbf{t}^k,\ldots\}. \qquad (4)$$

Отметим, что в отличие от (3), инверсия в (4) содержит сопутствующий элемент трансляции $\mathbf{t}/2$, поэтому обозначим данную группу как $D^{1}_{2(2n+1)h}$.

Далее рассмотрим УНТ типа зигзаг, $(n, 0)$. Анализ структуры приводит к группам, которые являются изоморфными группам $D^{1}_{2(2n+1)h}$ и $D^{2}_{2(2n)h}$, однако в данном случае основной вектор трансляции равен $\sqrt{3}\,\mathbf{t}$, а сопутствующий вектор для поворотных элементов симметрии (и инверсии) равен $\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{t}$. Из-за различия в трансляционной симметрии, обозначим эти группы симметрии $D^{3}_{2(2n+1)h}$ и $D^{4}_{2(2n)h}$, соответственно.

Далее рассмотрим симметрию УНТ (n, m) общего типа, где $n > m$ и $m \neq 0$, а угол спиральности ψ (см. рис. 1) равен

$$\Psi = arctg\,(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}). \qquad (5)$$

Так как инверсия меняет угол спиральности на противоположный, она не является элементом симметрии УНТ общего типа. Заметим здесь, что для УНТ типа ступеньки (n, n) угол спиральности $\Psi = \pi/6$, а трубка обладает симметрией по отношению к инверсии в результате того, что угол между базисными векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ равен $\pi/3$.

Для УНТ (4, 2) (см. рис. 2а) имеются следующие элементы симметрии:

$$\{E, (C_{28}|\boldsymbol{\tau}), (C_{28}|\boldsymbol{\tau})^2, ..., (C_{28}|\boldsymbol{\tau})^{27}\}\otimes\{E, U_1, (U_2|\boldsymbol{\tau}), ..., (U_{28}|\boldsymbol{\tau}^{27})\}\otimes$$

$$\otimes\{E, \mathbf{t}, ..., \mathbf{t}^k, ...\}, \qquad (6)$$

здесь $(C_{28}|\boldsymbol{\tau})$ — является образующим элементом циклической группы порядка 28, τ — является сопутствующим вектором трансляции, $|\tau| = a\sqrt{27/28}$, а $\mathbf{t}$ — основной вектор трансляции. В базисе векторов $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$ этот вектор записывается как $\mathbf{t} = (n', m') = (4, -5)$. Целые числа n' и m' являются наименьшими по модулю целыми числами, которые удовлетворяют следующему уравнению:

$$n'(2n + m) + m'(n + 2m) = 0. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что целые числа n' и m' имеют разные знаки, и что всегда имеется очевидное решение, $n' = (n + 2m)$ и $m' = -(2n + m)$, которое и будет требуемым решением, если числа $(n + 2m)$ и $(2n + m)$ не имеют общих множителей. Поворотные элементы симметрии (6) напоминают точечные группы D_n, которые используются в теории симметрии трехмерных кристаллов [3], поэтому группу симметрии УНТ (4, 2) можно обозначить как $D_{28}^{4,-5}$. Здесь нижний индекс указывает на порядок циклической подгруппы, а сложный верхний индекс определяет основной вектор трансляции (в базисе $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$) вдоль оси Z УНТ (4, 2).

УНТ (n, m) имеет следующие элементы симметрии:

$$\{E, (C_N|\tau), (C_N|\tau)^2, \ldots, (C_N|\tau)^{N-1}\} \otimes \{E, U_1, (U_2|\tau), \ldots, (U_N|\tau^{N-1})\} \otimes$$

$$\otimes \{E, \mathbf{t}, \ldots, \mathbf{t}^k, \ldots\}. \quad (8)$$

Порядок циклической подгруппы в (8) равен N, если N - целое число, $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/(n - m)$, $|\tau| = a(n + m)\sqrt{\dfrac{3}{2N(n - m)}}$, $\mathbf{t} = (n', m')$ - основной вектор трансляции, а наименьшие по модулю целые числа n' и m' удовлетворяют уравнению (7). Символ этой группы можно записать как $D_N^{n',m'}$.

Сформулируем полученные результаты. На основе анализа структуры УНТ предложены группы симметрии этих объектов. Заметим, что поворотные элементы симметрии УНТ похожи на элементы точечных групп D_n и D_{nh}, которые хорошо известны в теории симметрии трехмерных кристаллов [3]. Однако в отличие от кристаллов, трансляционная симметрия УНТ является одномерной. УНТ (n, 0) описываются группами симметрии D^1_{2nh} или D^2_{2nh}, а УНТ (n, n) — D^3_{2nh} или D^4_{2nh}, для нечетного и четного n, соответственно. УНТ общего типа (n, m) описываются группами симметрии $D^{n',m'}_N$, если N - целое число $N = 2(n^2 + m^2 + nm) / (n - m)$, а наименьшие по модулю целые числа n' и m' удовлетворяют условию $n' (2n + m) + m' (n + 2m) = 0$ и определяют основной вектор трансляции вдоль оси трубки, $\mathbf{t} = (n', m')$.

Работа выполнена в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры"; грант № 20002.

Литература

1. Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rienzler A. G., Smalley R. E., Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // Nature. 1998. V. 391. P. 59; Odom T. W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Nature. 1998. V. 391, P. 62.
2. Dresselhaus M. S. New tricks with nanotubes // Nature. 1998. V. 391, P. 19.
3. Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике.— М.: Физматгиз.— 1958.

SYMMETRY GROUPS OF CARBON NANOTUBES

Aksenov V. L., Shakhmatov V. S.
Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, 141980, Dubna, Russia
Ossipyan Yu. A.
ISSP RAS, 142432, Chernogolovka, Russia

The structure of carbon nanotubes of different types is investigated and the symmetry groups of them are proposed. A carbon nanotube of zigzag type, $(n, 0)$, where n- an integer number, has the D^1_{2nh} symmetry group or D^2_{2nh} group for odd or even n, respectively. Tubes of armchair type, (n, n), have also two groups, D^3_{2nh} and D^4_{2nh}, for odd or even n, respectively. The latter groups are isomorphic to previous ones but are different from them by the translation vector along axis of tube. A nanotube of general type (n, m) ($n > m$ and $m \neq 0$) has the symmetry group $D^{n',m'}_N$ if the number $N = 2(n^2 + m^2 + nm) / (n - m)$ is an integer. The basic translation vector in this case is defined by the numbers n' and m'.

УДК 552.12

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРОФУЛЛЕРЕНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Шульга Ю. М., Тарасов Б. П.

Институт проблем химической физики Российской Академии наук, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

В докладе представлены литературные данные о способах получения и исследовании свойств гидрофуллеренов. Для гидро(дейтеро)фуллеренов $C_{60}H(D)_x$, полученных авторами путем обработки твердого C_{60} газообразными H_2 или D_2, описаны рентгеновские дифрактограммы, инфракрасные (ИК) и рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры. Установлено, что дейтерид представляет собой поликристаллический порошок с *гцк*-решеткой. Продукты термического разложения $C_{60}H(D)_x$ состоят, в основном, из молекул фуллерена, расстояние между которыми заметно превышает таковое в исходном фуллерите.

Гидрофуллерены или гидриды фуллеренов активно исследуются в связи с возможностью создания на их основе водородных аккумуляторов [1]. Вместе с тем, до сих пор не удалось получить монокристаллы гидридов фуллеренов. Для поликристаллического $C_{60}H_{36}$, полученного гидрированием фуллерена при высоком давлении, было установлено, что упаковка молекул является объемно-центрированной кубической (*оцк*) [2]. Других сведений о кристаллической структуре гидрофуллеренов в литературе обнаружено не было.

В настоящем докладе мы представляем работу по газофазному гидрированию твердого фуллерена (фуллерита) C_{60}, в ходе которой удалось получить $C_{60}H_x$ ($10 < x < 24$), который сохраняет гранецентрированную кубическую (*гцк*) структуру исходного фуллерита. Представлялось интересным исследовать также некоторые свойства таких гидридов (дейтеридов).

Особенности эксперимента

В работе использовался кристаллический фуллерен C_{60} чистотой 99,8 мас. %. Гидрирование (дейтерирование) проводилось при давлении 1,0...2,5 МПа и температуре 673 К в стандартной установке высокого давления. Предварительная дегазация фуллерена осуществлялась при его нагревании до 500 К в вакууме (~1 Па). Для повышения эффективности процесс проводился в циклическом термическом режиме, т.е. образец под давлением водорода (дейтерия) нагревался до 673 К, выдерживался при этой температуре 1 ч, затем реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры и цикл повторялся не менее 5 раз, что способствовало более полному протеканию процесса и получению образцов с гомогенным распределением компонентов.

Полученные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы гидридов (дейтеридов) отличаются от дифрактограммы исходного фуллерена не только сдвигом пиков, но и их асимметричным уширением (рис. 1). Уширение линий на дифрактограммах принято связывать с уменьшением размеров составляющих его кристаллитов. Оценка эффективного размера кристаллитов по полуширинам трех наиболее интенсивных линий дала значения в пределах 510...560 Å для дейтерида $C_{60}D_{24}$. Постоянная *гцк* решетки в $C_{60}D_{24}$ равна 14,55 Å. Для исходного фуллерита $\mathbf{a}_0$ = 14,17 Å. Были определены также значения $\mathbf{a}_0$ для полученных аналогичным образом гидридов $C_{60}H_{10}$ и $C_{60}H_{18}$. Зависимость $\mathbf{a}_0$ от содержания водорода (дейтерия) достаточно хорошо описывается прямой $\mathbf{a}_0 = 14{,}17 + 0{,}015x$ (в Å), где x — количество атомов дейтерия (водорода), приходящееся на одну молекулу фуллерена.

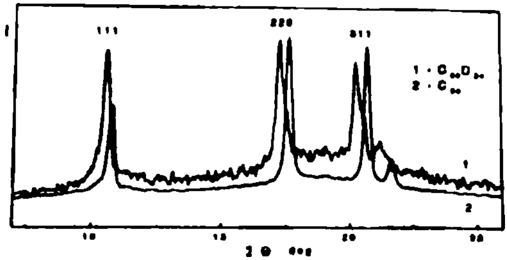


Рис. 1. Наложение дифрактограмм C_{60} и $C_{60}D_{24}$ в области наиболее интенсивных пиков.

Из литературы известно [3—5], что при нагреве в вакууме (823...923 К) гидрофуллерены могут выделять водород. Термическое разложение исследуемых гидридов (дейтеридов) при 823 К ведет к тому, что интенсивность пиков на дифрактограммах продуктов термического разложения (ПТР) несколько возрастает, уменьшается их асимметрия, происходит смещение центра тяжести линий в сторону меньших межплоскостных расстояний. Однако значение a_0 для ПТР остается еще достаточно большим (например, для ПТР $C_{60}D_{24}$ a_0 = 14,52 Å [6]).

ИК спектры

Основные полосы поглощения (*пп*) на спектре ПТР (527, 577, 1182 и 1428 $см^{-1}$) совпадают по своему положению и форме с ИК активными модами (F_{1u}) колебаний высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60}. Это подтверждает выводы работ [3—5] о превращении при нагреве гидрофуллеренов в фуллерит. Однако в ИК спектре ПТР присутствует также довольно интенсивная *пп* с максимумом при 766 $см^{-1}$, которая отсутствует в ИК спектре исходного фуллерена. Наличие ряда полос в области 700...800 $см^{-1}$ часто связывают с образованием полимеров фуллерена. Подтверждение присутствия полимера в ПТР было получено при исследовании растворимости. Оказалось, что только 50 % ПТР растворяется в толуоле, давая характерную для растворов C_{60} фиолетовую окраску, тогда как контрольная навеска исходного фуллерида при аналогичных условиях растворялась полностью.

Сравним спектры дейтерида $C_{60}D_{24}$ и продуктов его термического разложения. Так, *пп* при 527 см$^{-1}$ имеет ту же природу, что и близкая по положению *пп* в C_{60}. Относительные интенсивности *пп* при 577 и 1182 см$^{-1}$ при дейтерировании резко уменьшаются, но их также можно видеть в спектре дейтерида. А вместо *пп* при 1428 см$^{-1}$ на спектре проявляются 2 *пп* при 1419 и 1462 см$^{-1}$. Эти *пп* относятся к колебаниям углеродного каркаса, поскольку они присутствуют также в спектре полученного аналогичным способом гидрида. Расщепление *пп* при 1428 см$^{-1}$ произошло, видимо, вследствие заторможенности вращения молекулы дейтерида (гидрида) вокруг центра тяжести. Наконец, широкая *пп* с максимумом при 2168 см$^{-1}$ и плечом при ~2130 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей C—D.

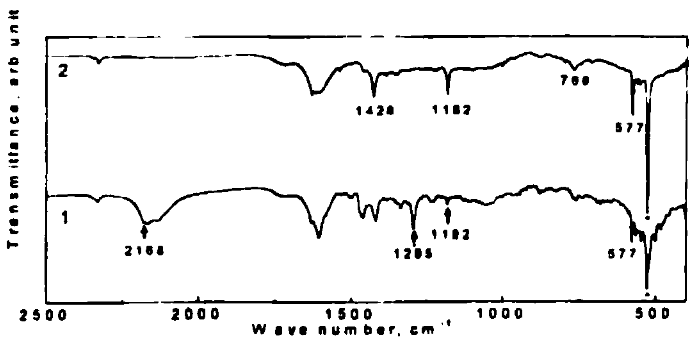


Рис. 2. ИК спектры дейтерида $C_{60}D_{24}$(1) и продукта его термического разложения (2). Звездочкой помечена *пп* при 527 см$^{-1}$.

РФ спектры

Положение максимума C1s пика в случае дейтерида сдвинуто в сторону более низких энергий связи по сравнению с таковым для чистого C_{60}. Отсюда следует, что на дейтерии в $C_{60}D_{24}$ находится небольшой положительный заряд. При термическом разложении дейтерида пик становится более узким и его центр тяжести сдвигается в сторону более высоких энергий связи.

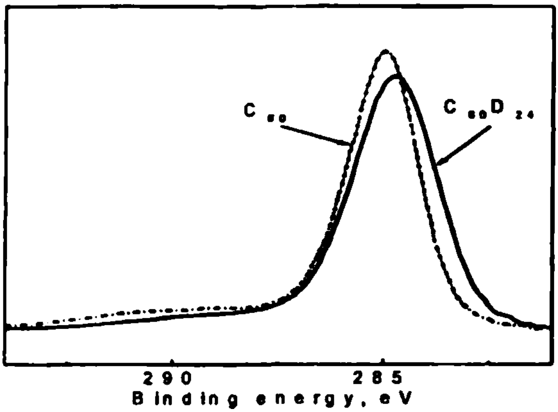


Рис. 3. РФ спектры фуллерена $C_{60}D_{24}$ и C_{60}.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00—03—32106) и РНТП "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

1. Hirsch A. Chemistry of fullerenes // Tiele Ferlag Publ. Co. 1994.
2. Hall L. E., McKenzie D. R., Attalla M. I., Vassallo A. M., Davis R. L., Dunlop J. B., and Cockayne D. J. H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97, P. 5741.
3. Jin C., Hettich R. L., Compton R. N., Jouce D., Blencoe J., and Burch T. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4215.
4. Avent A. G., Birkett P. R., Darwish A. D., Kroto H. W., Taylor R. and Walton D. R. M. // Fullerene and Atomic Clusters: Proc.Intern.Workshop IWFAC'95. St.Petersburg. 1995. P. 7.
5. Tarasov B. P., Fokin V. N., Moravsky A. P., Shul'ga Yu. M., Yar-

tys V. A., Schur D. V. // Proceedings of 12th Word Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina. 1998. V. 2. P. 1221—1230.
6. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. С. 239.

CRYSTALLINE HYDROFULLERENES: DERIVING AND PROPERTIES

Shul'ga Yu M. and Tarasov B. P.
Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia

In the report the literature dates on methods of deriving and study of properties hydrofullerenes will be introduced. For ydro(deitero)fullerenes $C_{60}H(D)_x$, obtained the authors by treating solid C_{60} gaseous H_2 or D_2, describe X—ray diffractograms, infrared and X—ray photoelectron spectra. Is established that the deuteride represents a polycrystallic powder with *fcc* lattice. The products of thermal decomposition of hydro(deitero)fullerenes consist, basically, of fullerene molecules, spacing interval between which one exceeds those in usual fullerite noticeably.

УДК 541.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ СВЯЗЕЙ С-Х (Х = F, Н) ВО ФТОРФУЛЛЕРЕНАХ $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$ И ГИДРИДЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}H_{36}$

Колесов В. П., Мельханова С. В., Папина Т. С., Лукьянова В. А., Пименова С. М., Болталина О. В., Луконин А. Ю.

Московский государственный университет, Москва

Лобач А. С.

Институт химической физики РАН, Черноголовка

Энергии сгорания фторида фуллерена $C_{60}F_{36}$ и гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ определены впервые в водяном калориметре с вращающейся бомбой и в водяном калориметре со стационарной бомбой соответственно. Найдены энтальпии связей С-Х (Х = F, Н) во фторидах фуллерена $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$ и гидриде фуллерена $C_{60}H_{36}$.

Введение

Данная работа является частью исследований термодинамических свойств фуллеренов и их производных, проводимых в лаборатории термохимии МГУ. Одной из ключевых характеристик вещества является его термодинамическая стабильность, мерой которой, в первом приближении, может служить энтальпия образования из элементов. Для двух наиболее доступных фуллеренов — C_{60} и C_{70} энтальпии образования определены в нескольких работах. Что же касается термодинамических свойств производных фуллеренов, то они практически не исследованы. Медленное развитие экспериментальных термохимических исследований производных фуллеренов связано, главным образом, с трудностями в получении достаточного количества чистого вещества. В то же время, производные фуллеренов, как совершенно новый класс веществ, представляют большой интерес для их всестороннего изучения.

Недавно был разработан метод селективного получения фторфуллеренов в макроколичествах. В нашей предыдущей работе [1] мы впервые определили энтальпии сгорания и образования фторфуллерена $C_{60}F_{48}$. Связь C-F в этом соединении оказалась более прочной, чем предсказывалось теоретически. В последнее время получен еще один индивидуальный фторфуллерен — $C_{60}F_{36}$ [2].

Не менее интересными производными фуллеренов являются гидриды. Недавно был синтезирован гидрид $C_{60}H_{36}$ в необходимом для калориметрии количестве [3].

Целью настоящей работы являлось определение энтальпий сгорания и образования $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}H_{36}$ На основе этих величин оказалось возможным провести сопоставление энтальпий связей C-X в производных фуллерена (X = F, H).

Характеристика веществ

Образец $C_{60}F_{36}$ получен с использованием MnF_3 в качестве фторирующего агента [2]. Смесь тщательно растертых C_{60} и MnF_3, взятых в стехиометрическом количестве, нагревали при T = 653 K при пониженном давлении (~2 Па) в течение 4 часов. Полученное порошкообразное вещество имело желто-коричневый цвет и было очищено вакуумной сублимацией при T = 573 K. По данным химического анализа в очищенном образце отношение $n(F) / n(C_{60})$ составляет 36 ± 1. Масс-спектрометричеким анализом установлен следующий молекулярный состав образца (в мольных долях x): $x(C_{60}F_{36}) = 0{,}831$; $x(C_{60}F_{34}) = 0{,}054$; $x(C_{60}F_{34}O) = 0{.}061$; $x(C_{60}F_{36}O) = 0{,}038$; $x(C_{60}F_{38}) = 0{,}015$.

Образец гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ был синтезирован по реакции C_{60} с 9, 10-дигидроантраценом [3]. Полученное вещество имело бледно-желтый цвет и было очищено вакуумной сублимацией. Результаты элементного анализа очищенного образца на C и H в пределах погрешности определения (0,5 %) совпадают с расчетом. УФ-спектрометрическим методом в образце обнаружена примесь антрацена, (0,33 ± 0,10) масс. %.

Методика

Энергия сгорания образца $C_{60}F_{36}$ была определена в водяном калориметре с вращающейся бомбой. Внутренняя поверхность бомбы была полностью покрыта платиной. Образец спрессовывали в таблетки и дробили на мелкие кусочки, которые помещали во взвешенные ампулы из териленовой пленки. Масса образца в опыте составляла ~0,06...0,07 г. Ампулу с веществом и таблетку бензойной кислоты помещали в платиновый тигель. В бомбу добавляли 10,04 $см^3$ дистиллированной воды для растворения HF. Начальная температура опыта $T = (298{,}15 \pm 0{,}03)$ K, начальное давление кислорода в бомбе $p = 3{,}5$ МПа. Суммарная энергия сгорания бензойной кислоты и териленовой пленки составляла 90...92 % от общего количества энергии, выделившейся в ходе эксперимента. Такая доля вспомогательной энергии была необходима для обеспечения полноты сгорания образца.

После каждого опыта проводили анализ продуктов сгорания на содержание CO_2 (г), HF (раств.) и HNO_3 (раств.). Были найдены небольшие количества CF_4 и несгоревшего остатка в тигле ($\sim 0{,}4 \cdot 10^5$ г); было установлено, что остаток представляет собой сажу. Количество CF_4 рассчитывалось двумя путями: по недостатку в продуктах сгорания углерода или фтора.

Энергия сгорания гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ была определена в водяном калориметре со стационарной бомбой. Образец спрессовывали в таблетки массой ~0,05 г и запаивали во взвешенную ампулу из териленовой пленки. В платиновый тигель бомбы помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее—ампулу с веществом. В бомбу добавляли 1,0 $см^3$ дистиллированной воды. Начальная температура опыта $T = (298{,}15 \pm 0{,}03)$ K, начальное давление кислорода в бомбе $p = 3,04$ МПа. Суммарная энергия сгорания бензойной кислоты и териленовой пленки составляла 80...82 %.

После каждого опыта проводили анализ продуктов сгорания на содержание CO_2 (г) и HNO_3 (раств.).

Результаты и обсуждение

Энергия сгорания образца фторида фуллерена $C_{60}F_{36}$ была определена в 5 калориметрических опытах. После введения поправки на энергию сгорания примесей, энергия сгорания $C_{60}F_{36}$ при $T = 298,15$ К составила $-\Delta_c U^o_m$ (тв) $= 24714 \pm 199$ кДж·моль$^{-1}$, погрешность рассчитана для 5 % уровня значимости. Энтальпия образования для кристаллической и газовой фаз составила -5362 ± 201 кДж·моль$^{-1}$ и -5223 ± 201 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

Полученное значение энтальпии образования газообразного $C_{60}F_{36}$ было использовано для расчета энтальпии реакции

$$C_{60}F_{36}\ (г) = C_{60}\ (г) + 36\ F\ (г) \qquad (1)$$

вместе со следующими величинами:

$$\Delta_f H^o_m(C_{60}, тв) = (2355 \pm 15)\ кДж \cdot моль^{-1},$$

$$\Delta_{sub} H^o_m(C_{60}, тв) = (181 \pm 2)\ кДж \cdot моль^{-1},$$

$\Delta_f H^o_m(F, г) = (79,38 \pm 0,30)$ кДж·моль$^{-1}$ [1]. В результате получено: $\Delta_r H_1 = (10617 \pm 202)$ кДж·моль$^{-1}$, или $(295,0 \pm 5,6)$ кДж·моль$^{-1}$ в расчете на одну C-F связь. Ранее нами было получено для реакции

$$C_{60}F_{48}\ (г) = C_{60}\ (г) + 48\ F\ (г) \qquad (2)$$

$\Delta_r H_2 = (13800 \pm 167)$ кДж·моль$^{-1}$, или $(287,5 \pm 3,5)$ кДж·моль$^{-1}$ в расчете на одну C-F связь [1]. Используя величины $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$ нетрудно рассчитать также энтальпию реакции

$$C_{60}F_{48}\ (г) = C_{60}F_{36}\ (г) + 12\ F\ (г) \qquad (3)$$

$\Delta_r H_3$ = (3184 ± 261) кДж·моль$^{-1}$, или (265 ± 22) кДж·моль$^{-1}$ в расчете на одну C-F связь. Сравнение полученных величин показывает, что имеется тенденция к уменьшению энтальпии связи C-F с увеличением количества атомов фтора, присоединенных к фуллереновому каркасу.

Определение энергии сгорания гидрида фуллерена позволило рассчитать энтальпию образования $C_{60}H_{36}$ в кристаллическом и газообразном состоянии. Это дало возможность, аналогично изложенному выше для $C_{60}F_{36}$, рассчитать энтальпию связи C—H в гидриде $C_{60}H_{36}$, а также энтальпию реакции

$$C_{60}H_{36}\ (г) + 36\ F(г) = C_{60}H_{36}\ (г) + 36\ H\ (г).$$

Работа выполнена при поддержке следующих грантов: РФФИ (№ 00—03—32623), МНТП "Фуллерены и атомные кластеры" ("Сфера" 98064), ИНТАС97—30027.

Литература

1. Papina T. S., Kolesov V. P., Lukyanova V. A., Boltalina O. V., Galeva N. A., Sidorov L. N. The standard molar enthalpy of formation of fluorofullerene $C_{60}F_{48}$ // J. Chem. Thermodynamics. 1999. V. 31. P. 1321—1328.
2. Boltalina O. V., Borschevskii A. Ya., Sidorov L. N., Street L. N., Taylor R. // Chem. Soc., Chem. Commun. 1996. P. 529.
3. Лобач А. С., Перов А. А., Ребров А. И., Рощупкина О. С., Ткачева В. А., Степанов А. Н. Получение и исследование гидридов фуллеренов C_{60} и C_{70} // Известия АН, серия хим. 1997. P. 671—677.

The enthalpies of C—X bonds (X = F, H) in fluorofullerenes $C_{60}F_{48}$ AND $C_{60}F_{36}$ and in the hydride $C_{60}H_{36}$

Kolesov V. P., Mel'khanova S. V., Papina T. S., Lukyanova V. A., Pimenova S. M., Boltalina O. V., Lukonin A. Yu.
Chemistry Department, Moscow State University, Moscow
Lobach A. S.
Institute of Chemical Physics in Chernogolovka RAS

The energies of combustion of two fullerene derivatives, $C_{60}F_{36}$ and $C_{60}H_{36}$, were measured in a rotating-bomb and a static-bomb calorimeters, respectively. Benzoic acid was used as auxiliary material in both cases. It was found that rather large auxiliary energy was needed to produce a suitable temperature rise and to ensure complete combustion. Using above-mentioned calorimetric data, the standard molar enthalpy of formation of $C_{60}F_{36}$ and $C_{60}H_{36}$ were calculated. The enthalpies of formation were used to calculate the enthalpies of reactions: $C_{60}F_{36}$ (g) = C_{60} (g) + 36 F (g) and $C_{60}H_{36}$ (g) = C_{60}(g) + 36 H (g). The comparison of the enthalpy of C-F bond in $C_{60}F_{36}$ with that determined previously in $C_{60}F_{48}$ shows, that there is a tendency of C-F bond enthalpy decrease with the amount of F atoms attached to the fullerene cage.

УДК 535.422 + 536.758

ЭЛЕКТРОДИНАМИКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Максименко С. А., Слепян Г. Я.
Институт ядерных проблем Белгосуниверситета, Минск
Евтушенко О. М.
Институт радиофизики и электроники НАН Украины, Харьков

Развит базовый метод решения задач электродинамики углеродных нанотрубок — метод эффективных граничных условий импедансного типа. Рассмотрены электромагнитные свойства углеродных нанотрубок в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах длин волн. Введена концепция нанотрубки как нановолновода поверхностных волн. В рамках теории эффективной среды проанализированы свойства нанокомпозита на основе углеродных нанотрубок. сформулирован ряд актуальных проблем электродинамики нанотрубок.

Введение

Можно с уверенностью утверждать, что одним из магистральных направлений развития современной электродинамики становится электродинамическое моделирование наноструктур. Твердотельные наноструктуры представляют собой наноразмерные неоднородности различной природы и конфигурации внутри полупроводниковых и диэлектрических сред. В силу малости размеров, всего на 1-2 порядка превышающих межатомные расстояния в нанотрубках, в полной мере проявляется квантовая природа движения носителей тока, а традиционное для электродинамики введение материальных параметров посредством макроскопического усреднения становится невозможным или требует модификации. В однородных средах решениями дисперсионного уравнения являются собственные волны среды, квазичастицы, которые отличаются от свободных частиц сложным видом дисперсионной характеристики. Переход к наноразмерным неоднородностям создает условия для дифракции и рассеяния квазичастиц, их преобразования друг в друга, как это имеет место для электромагнитных волн в нерегулярных волноводах. Существенную роль при этом играют резонансные взаимодействия различных мод и соответствующие условия согласования. Первый шаг в описании такого рода явлений был сделан при рассмотрении квантовых полупроводниковых сверхрешеток. Процессы взаимодействия различных мод в наноструктурах оказываются еще более сложными ввиду большего разнообразия взаимодействующих мод и сложной трехмерной конфигурации неоднородностей.

В данной работе представлены, проанализированы и обобщены результаты [1-4] по линейной электродинамике нанотрубок —квази-одномерных кристаллических структур атомов углерода [5]. С момента открытия эти образования привлекают постоянный интерес исследователей благодаря своим уникальным физическим свойствам и огромному потенциалу прикладного использования.

Эффективные граничные условия для нанотрубок

При выводе эффективных граничных условий (ЭГУ) на поверхности нанотрубки нами использована модель проводимости, в рамках которой пренебрегается азимутальной составляющей тока. ЭГУ возникают в результате усреднения микроскопических полей по физически бесконечно малому элементу цилиндрической поверхности. Принимая непрерывность тангенциальной составляющей электрического поля на поверхности нанотрубки и аксиальной компоненты магнитного, мы получаем:

$$E_{\phi,z}\big|_{R+0} - E_{\phi,z}\big|_{R-0} = 0, \quad H_z\big|_{R+0} - H_z\big|_{R-0} = 0. \qquad (1)$$

Следующее условие вытекает из уравнения для аксиальной проводимости нанотрубки, полученного в работах [3, 4]:

$$\left(1+\frac{l_0}{k^2(1+i\nu/\omega)^2}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left(H_{\phi}\big|_{R+0}-H_{\phi}\big|_{R-0}\right)=\frac{4\pi}{c}\sigma_{zz}(\omega)E_z\big|_R . \quad (2)$$

Здесь $k=\omega/c$, $\sigma_{zz}(\omega)$ — аксиальная динамическая проводимость нанотрубки, R — ее радиус, $\nu\cong 3\cdot10^{12}$ 1/с — частота релаксации; величина $l_0\sim10^{-5}$ [3, 4] характеризует вклад пространственной неоднородности поля. Равенства (1) и (2) образуют полную систему ЭГУ для электромагнитного поля на поверхности нанотрубки. Их вид аналогичен эквивалентным граничным условиям Вайнштейна — Сивова для сетчатых структур в электродинамике СВЧ.

Поверхностные электромагнитные волны в нанотрубках

Нами рассмотрены собственные волны в нанотрубках, удовлетворяющие однородным уравнения Максвелла, граничным условиям (1)-(2) и условиям отсутствия сторонних источников на бесконечности. Данная постановка задачи аналогична задаче о собственных волнах спиральных замедляющих систем СВЧ-диапазона.

Нами показано [1, 3], что в инфракрасном диапазоне частот ($10^{-5}<kb<10^{-3}$, где b — межатомное расстояние в графитовом монослое) в нанотрубках возможно распространение слабозатухающих поверхностных волн. Весьма существенно, что в указанном частотном диапазоне фазовая скорость и коэффициент замедления волны $\beta=k/h$ (h — ее константа распространения) оказываются частотно-независимыми: см. рис. 1. Следовательно, волновой пакет будет распространяться в такой нанотрубке без всяких искажений. Таким образом, выполненный анализ приводит к концепции нанотрубки как нановолновода поверхностных волн, перспективного в качестве нового элемента наноэлектроники.

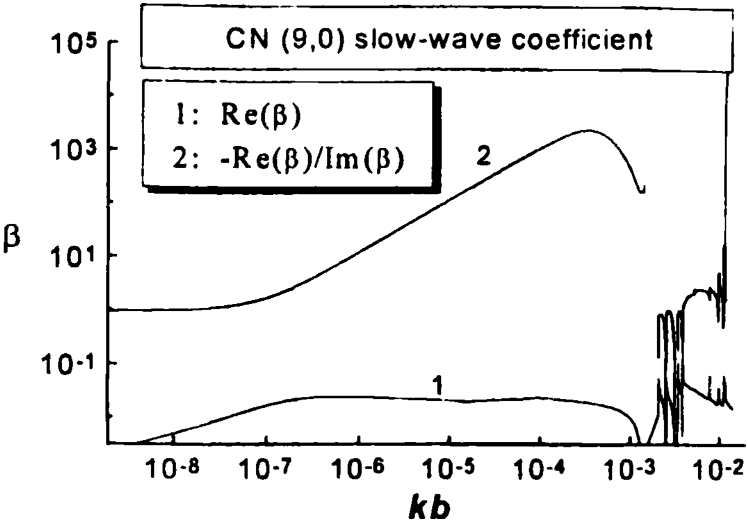


Рис. 1. Частотная зависимость комплексного коэффициента замедления в (9, 0) металлической zigzag-нанотрубке для полярно-симметричной поверхностной волны.

Композитные материалы на основе нанотрубок

Нами рассмотрены оптические свойства композитных материалов образованных нанотрубками, диспергированными в некотором однородном диэлектрике. Используя приближение Максвелла-Гарнета в теории эффективной среды, мы показали [2], что массив выстроенных некиральных электрически малых нанотрубок может рассматриваться как двулучепреломляющая однородная среда, описываемая следующим эффективным тензором диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{eff} = \mathbf{I} - \mathbf{u}_z\mathbf{u}_z + \varepsilon_c(\omega)\mathbf{u}_z\mathbf{u}_z,$$

где $\varepsilon_c(\omega) = \left[1 - \Omega_p^2/\omega^2\right]/\left[1 + \Omega_p^2/2\omega^2\right]$, Ω_p — числовой параметр с размерностью частоты, пропорциональный объемной концентрации нанотрубок и их поляризуемости [2]. Рис. 2 демонстрирует

$\varepsilon_z(\omega)$ для композита на основе zigzag нанотрубок. Отметим существенную разницу частот перехода прозрачность - непрозрачность в металлических и полупроводниковых нанотрубках. Это позволяет сделать вывод о возможности управления оптическими свойствами композита внешним аксиальным магнитным полем. Меняя величину приложенного поля можно осуществлять переход прозрачность — непрозрачность на любой заданной частоте.

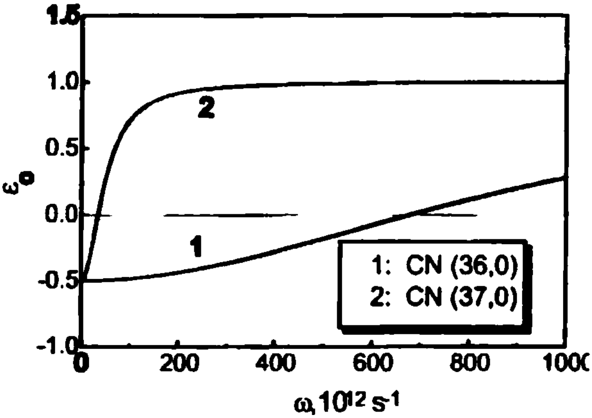


Рис. 2. Частотная зависимость аксиальной компоненты эффективного тензора диэлектрической проницаемости для металлической (1) и полупроводниковой (2) нанотрубок.

Заключение

В заключение сформулируем и кратко прокомментируем некоторые задачи электродинамики нанотрубок, решение которых имеет существенное значение для создания физических основ их применения в устройствах наноэлектроники. Не претендуя на полноту, нижеследующий перечень показывает, как традиционные для современной электродинамики схемы и методы могут быть с успехом адаптированы применительно к наноструктурам.

Роль поперечной проводимости. Выполненный нами анализ основывался на предположении об одномерном характере проводимости в нанотрубках. Поперечная проводимость возникает как результат непрямых межзонных переходов и может, например, играть существенную роль в киральных нанотрубках. Учет ее вклада требует соответствующего обобщения ЭГУ.

Краевые эффекты в нанотрубках. При рассмотрении поверхностных волн в нанотрубках была использована модель бесконечно длинной нанотрубки. Учет конечных размеров является принципиальным, так как может привести к резонансным дифракционным эффектам, подобным имеющим место в антенных вибраторах. Исследование таких резонансов весьма существенно с точки зрения расшифровки спектров поглощения нанотрубками волн инфракрасного диапазона. Для решения данной задачи может быть использован метода Винера-Хопфа.

Электродинамика нерегулярных нанотрубок. Развитие технологических методов синтеза наноструктур показало, что равновесные конфигурации нанотрубок не исчерпываются регулярными структурами. В частности, были синтезированы плавные переходы между нанотрубками различных радиусов. Распространение поверхностной волны через такой переход будет сопровождаться ее трансформацией в излучаемые волны. Известны нанотрубки с синусоидально гофрированным радиусом; периодически изогнутые и периодически скрученные трубки. Свойства собственных электромагнитных волн в периодически деформированных нанотрубках будут существенно зависеть от дифракционных эффектов, связанных с периодичностью.

Дифракция на периодических структурах из нанотрубок. Среди задач дифракции электромагнитных волн на периодических структурах из нанотрубок особый интерес представляет случай, когда период соизмерим с длиной волны. При этом в решетке из нанотрубок будут возникать резонансные дифракционные эффекты, характерные для периодических систем и изменения зонной структуры, характерные для фотонных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Slepyan Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia A., Yevtushenko O. M., Gusakov A. V. Electronic and electromagnetic properties of nanotubes // Phys. Rev. 1998. V. B57. P. 9485.
2. Lakhtakia A., Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Gusakov A. V., Yevtushenko O. M. Effective medium theory of the microwave and the infrared properties of composites with carbon nanotube inclusions // Carbon. 1998. V. 36. P. 1833.
3. Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia A., Yevtushenko O., Gusakov A. V. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions and surface wave propagation // Phys. Rev. 1999. V. B60. P. 17136.
4. Maksimenko S. A., Slepyan G. Ya. Electrodynamic properties of carbon nanotubes. In: "Electromagnetic fields in unconventional structures and materials" // Ed. O. N. Singh, A. Lakhtakia.- New York: Wiley and Sons,- 2000 (to be published).
5. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes.- London: Imperial College Press, 1998.

ELECTRODYNAMICS OF CARBON NANOTUBES

Maksimenko S. A., Slepyan G. Ya.
Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk
Yevtushenko O. M.
Institute of Radiophysics and Electronics, Nat. Ac. Sci. of Ukraine, Kharkov

Electromagnetic properties of carbon nanotubes (CNs), are considered in the microwave, the infrared and the visible regimes. Microscopic consideration of a CN's conductivity and Coulomb screening is undertaken both in the semi-classical approximation and on the basis of a rigorous quantum-mechanical model. Analytical expressions for the dynamic conductivity are derived and numerical results for different types of CNs are presented. Effective boundary conditions for the electromagnetic field and the electrostatic potential in CNs are stated on the nanotube surface providing thereby the most appropriate tool for solving electrodynamic problems involving CNs. A detailed analysis of the eigenwave problem in a single homogeneous CN is presented. The existence of surface TM-waves is pointed out and frequency ranges are shown to exist wherein these waves can propagate to distances essentially exceeding the CN length. That allows the concept of nanotubes as nanowaveguides. A composite medium comprising electrically small CNs dispersed in some host material is also considered. The Mossotti-Clausius homogenization procedure for estimating the effective permittivity of a dilute CN-based composite is described and some optical properties of such composites are discussed. A brief review of unsolved problems of electrodynamics of nanotubes, with the emphasis on potential applications, is presented.

УДК 620.197.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НАНОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

Евард Е. А., Габис И. Е.
НИИ Физики СПбГУ, 198904, Санкт-Петербург
Гордеев С. К.
ЦНИИ Материалов, 191014, Санкт-Петербург

Методом термодесорбционной спектрометрии проведено исследование сорбции водорода нанопористым углеродом (НПУ) при температурах 570...970 К. Термодесорбционные спектры состоят из нескольких фаз, которые связываются с хемосорбцией в независимые состояния на поверхности нанопористого углерода. Каждое из них охарактеризовано величинами энергии активации и предэкспоненциальных множителей констант скорости десорбции. Получены оценки эффективной энергии активации и теплоты сорбции.

Введение

Низкий атомный вес углерода по сравнению с металлами, способными к образованию гидридов, определяет огромный интерес к накоплению и хранению водорода в фуллеренах, нанотрубках, нановолокнах и других углеродных наноматериалах. Большинство исследований в этой области посвящено физической адсорбции водорода при комнатной или криогенной температурах [1]. Гидрирование при повышенных температурах, обычно, является активированным процессом и приводит к хемосорбированному состоянию связанного водорода. При этом водород диссоциирует на поверхности углеродного наноматериала с образованием химических связей с различными кинетическими и энергетическими параметрами десорбции. Как правило, десорбция также является сильноактивированной [2]. В работе приведены результаты исследования сорбции водорода при повышенных температурах 570...970 К и давлениях 0,1...6, 9,3 и 266 МПа, а также кинетики выделения водорода в диапазоне температур 370...1470 К.

Методика

Проводились два типа экспериментов:

насыщение НПУ при высоком давлении (9,3 и 266 МПа), его транспортировка к сверхвысоковакуумной установке с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, подробно описанной в [3], и термопрограммируемая десорбция водорода (ТПД) в закрытый вакуумированный объем для оценки количества сорбированного газа;

изучение кинетики сорбции и десорбции водорода при насыщении в условиях низких давлениий (0,1...6,65 кПа) непосредственно в этой установке.

Результаты и обсуждение

Сорбция при повышенных температурах идет с преодолением активационного барьера, и является диссоциативным процессом. Экспериментальным подтверждением диссоциативного характера адсорбции является температурная зависимость десорбционного потока J, приведенная на рис. 1. Хорошее совпадение с экспериментальной кривой дает ее разложение на четыре независимые фазы α, β, γ и δ, соответствующие десорбции второго порядка

$$J = N^2 b_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

где b_0 — предэкспонента и E_d — энергия активации десорбции, N — количество адсорбата в каждой фазе.

ТПД-спектры, полученные при различных температурах сорбции, хорошо аппроксимировались при помощи следующего набора параметров:

	α-фаза	β-фаза	γ-фаза	δ-фаза
E_d, кДж/моль	108 ± 10	112 ± 15	80 ± 40	124 ± 10
b_0, $с^{-1}$	$10^{-12}...10^{-10}$	$2\cdot10^{-15}...10^{-13}$	$2\cdot10^{-16}...4\cdot10^{-14}$	$10^{-15}...2\cdot10^{-14}$

Для исследования кинетики адсорбции была проведена серия экспозиций при 6,65 кПа в диапазоне температур 523...973 К. Количество адсорбированного водорода в δ-фазе постоянно при температурах сорбции от 523 до 973 К, а вклад γ-фазы относительно невелик. Это дает нам возможность оценить энергетику сорбции в первых двух (по температуре десорбции) фазах α и β.

Зависимость сорбции в α- и β-фазах от обратной температуры показана на рис. 2. Наклон прямой на рис. 2 дает усредненную по двум фазам энергию активации адсорбции E_a = 104 ± 12 кДж/моль. Предэкспонента скорости адсорбции k_0 оценивается величиной $k_0 \sim (10 \pm 5)\cdot10^{20}$ $с^{-1}\cdot кПа^{-1}$. Подробно процедура эксперимента описана в работе [4].

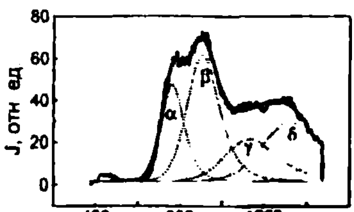


Рис. 1. ТПД-спектр НПТУ после насыщения при 6,65 кПа в течение 10800 с при 823 К.

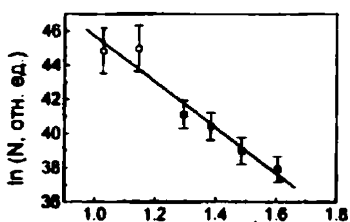


Рис. 2. Температурная зависимость сорбции в α- и β-фазах при насыщении, далеком от равновесного.

Величины энергий активации десорбции E_d с учетом погрешности незначительно превышают усредненную энергию активации сорбции E_a. Это означает, что теплота сорбции должна быть малой положительной величиной, а количество сорбированного водорода должно расти с уменьшением температуры сорбции. Это заключение подтвердилось экспериментально: зависимость равновесного накопления водорода в НПУ от температуры насыщения дает интегральную теплоту адсорбции $\Delta H = 13 \pm 4$ кДж/моль.

Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в НПУ графитоподобных фрагментов [5] с межплоскостным расстоянием 0,346 нм, что несколько превышает соответствующую величину для монокристалла графита (0,335 нм). Исследование НПУ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает, что значительная часть материала (60...80 %) характеризуется sp^2—гибридизированными С—С связями, что также подтверждает высокую степень графитизации образца.

Размеры и форма графитоподобных фрагментов исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния [6]. Параметры фрагментов, оцененные из данных МУРР, свидетельствуют о высокой однородности размеров рассеивающих частиц. При этом максимальную долю объема составляют наиболее мелкие частицы, линейный размер которых составляет ~1...1,5 нм, а толщина в полтора—два раза меньше, что может соответствовать “стопке” из трех графитоподобных плоскостей.

Мы полагаем, что наиболее вероятными местами для сорбции водорода в НПУ являются ненасыщенные углеродные связи на поверхности зерен [7] или описанных нанокластеров. Атомы углерода, расположенные на различных границах таких графитоподобных фрагментов, имеют ненасыщенные валентные связи и могут адсорбировать водород. Ориентация границы кристаллита определяет энергии активации и скорости адсорбции и десорбции водорода. Можно предположить, что α- и β-фазы в наших ТПД-спектрах связаны с адсорбцией водорода на таких различно ориентированных граничных атомах углерода. Максимальная возможная сорбция в этом случае ограничена концентрацией оборванных углеродных связей. Оценим эту величину в предположении, что в сорбции принимает участие 80 % материала, состоящего из графитоподобных прямоугольных фрагментов размером 1,5 х 1,5 нм. Число оборванных связей в этом случае составляет ~1/5 часть от числа атомов углерода, что приводит к $(max\ H/C) \sim 0{,}8 * 0{,}2 \sim 16$ ат. %. Эту оценку подтверждают результаты определения предельного количества водорода, которое может сорбировать НПУ, проведенного при 266 МПа и 773 К. Оно составляет 15,6 ат. % при 266 МПа и 773 К.

Заключение

Сложная картина термодесорбционных экспериментов может быть описана в рамках модели хемосорбции водорода в несколько независимых состояний на поверхности НПУ. Каждое из этих состояний охарактеризовано величинами энергии активации и константы скорости десорбции. Интегральная теплота сорбции, полученная из экспериментов при равновесном насыщении, оказывается малой величиной, что совпадает с оценками, полученными из экспериментальных энергий активации адсорбции и десорбции.

Получены величины констант скоростей адсорбции и десорбции.

Авторы благодарят за помощь в проведении работы Юхимчука А. А., Тарасова Б. П. и Клямкина С. Н.

Литература

1. Dresselhaus M. S., Williams K. A., Eklund P. C. Hydrogen adsorption in carbon materials // Material Research Society Bulletin. Nov 1999. P. 45—50.
2. Gabis I. E., Gordeev S. K. Carbon nanomaterial for hydrogen uptake and storage // Proc. of VI International Conference “Hydrogen Materials Science & Chemistry of Metal Hydrides”.— Katsiveli, Ukraine.— 1999. —300 p.

3. Габис И. Е., Курдюмов А. А., Тихонов Н. А. Установка для проведения комплексных исследований по взаимодействию газов с металлами // Вестник СПбГУ. Сер. 4: Физ.-Хим.–1993. Т. 2. № 11. С. 77—99.
4. Евард Е. А., Войт А. П., Гордеев С. К., Габис И. Е. Кинетика сорбции и выделения водорода нанопористым углеродом // ФХММ (в печати).
5. Kuznetsov V., Gordeev S., Ekstrom T. Super capacitors based on skeleton carbon materials // Proc. of VI Int. Seminar On Double Layer Capacitors and Similar Energy storage Devices. Deerfield Beach, Florida. 1996. P. 1—10.
6. Кютт Р. Н., Сморгонская Э. А., Гордеев С. К., Гречинская А. В., Данишевский А. М. Исследование структуры нанопористого углерода, полученного из поликристаллических карбидных материалов, методом малоуглового рентгеновского рассеяния // ФТТ. 1999. Т. 41. № 8. С. 1484—1488.
7. Chen J. P., Yang R. T. Chemisorption of hydrogen on different plains of graphite — a semi-empirical molecular orbital calculation // Surf. Sci. 1989. V. 216. P. 481—488.

INVESTIGATE OF HYDROGEN SORPTION BY NANOPOROUS CARBON

Evard E. A., Gabis I. E.
Research Institute of Saint-Petersburg University
Gordeev S. K.
Saint-Petersburg Central Research Institute of Materials

Hydrogen sorption by nanoporous carbon was investigated at temperature range from 570 to 970 K by TPD method. TPD spectra consist of several phases that are associated with chemisorption in independent states on carbon surface. All of these states are characterized by values of activation energy and preexponential factor of desorption

rate. Evaluation of the effective activation energy of adsorption and of the sorption heat was done.

Influence of microstructure of carbon material on possible adsorption sites is discussed. On the base of X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy data up-limit of hydrogen sorption is evaluated.

УДК 541.67

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ РАСПЫЛЕНИИ ГРАФИТ-КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Шульга Ю. М., Тарасов Б. П., Криничная Е. П., Мурадян В. Е.
Институт проблем химической физики Российской Академии наук, Черноголовка, Московская область

Морозов Ю. Г.
Институт структурной макрокинетики Российской Академии наук, Черноголовка

Шульга Н. Ю.
Московский физико-технический институт, Долгопрудный

Для наноматериалов, полученных при электродуговом распылении графит-кобальт-никелевых электродов, измерены кривые намагниченности в полях до 10 kÖe. Установлено, что магнитные свойства материалов существенным образом зависят от места их осаждения в камере распыления. Депозит, растущий на катоде, является диамагнетиком, тогда как остальные продукты распыления ферромагнитны. Их ферромагнетизм обусловлен Co-Ni наночастицами, некоторые из которых инкапсулированы в углеродную оболочку, которая предохраняет их от окисления воздухом (вплоть до 470 °C) и растворения в соляной кислоте (при 95 °C).

Метод получения углеродных нанотрубок путем распыления графитового стержня в атмосфере инертного газа достаточно хорошо известен [1], т.к. именно этот метод лежит в основе наиболее эффективной технологии получения фуллеренов [2]. Увеличение выхода нанотрубок в продуктах распыления можно достичь путем введения катализатора в графитовый стержень, а также при изменении режима распыления и давления инертного газа. Многочисленные работы по применению металлов в качестве катализаторов позволили установить, что одним из наиболее эффективных катализаторов являются смеси металлов группы железа (см., например, [3]).

Механизм каталитического действия и распределение металла в продуктах дугового распыления также активно исследовались. Установлено, что при использовании гадолиния в качестве катализатора в саже присутствуют частицы гадолиния, из которых вырастают пучки одностенных нанотрубок (ОСНТ) [4]. Помимо таких структур, которые прямо свидетельствуют о том, что металлсодержащие частицы являются каталитическим центром роста ОСНТ, атомы металла в некоторых случаях обнаруживаются непосредственно внутри нанотрубок или в углеродных оболочках другого типа. Естественно, соотношение между этими формами металлсодержащих частиц и их распределение в продуктах распыления зависит от многих параметров, в частности от типа и концентрации металлов, входящих в катализатор.

В настоящем сообщении мы приводим результаты изучения магнитных свойств продуктов электродугового распыления углеродных стержней, содержащих 10 масс. % смеси Co—Ni, где на три атома кобальта приходится 1 атом никеля. Исследовались также свойства этих продуктов после обработок, направленных на уменьшение в них содержания металла и увеличение содержания ОСНТ.

Особенности эксперимента

Метод получения изучаемых образцов близок тому, с помощью которого получали фуллерены [2]. Графитовый стержень, содержащий катализатор, использовали в качестве анода. Катализатором в нашем случае была смесь порошков кобальта и никеля. Распыление проводили в атмосфере гелия (p = 650 Torr). Ток разряда составлял 100 A при напряжении 28...30 V. При распылении промежуток между анодом и катодом поддерживался равным приблизительно 2 mm. Расстояние от электродов до стенок охлаждаемой водой камеры составляло 70 mm.

Углеродный материал, полученный в результате распыления, делили на четыре части в зависимости от места, где он находился при вскрытии охлажденной до комнатной температуры камеры. Первую (наибольшую по массе) часть собирали с боковых стенок камеры (так называемая пристеночная сажа). Вокруг катода в процессе распыления растет "воротник" (вторая часть), представляющий собой рыхлый материал, который, в отличие от пристеночной сажи, обладает определенной эластичностью. Непосредственно на катоде также растет довольно плотный налет или депозит (третья часть). На дне камеры собирается материал, состоящий из кусочков графита, который иногда "отстреливается" от распыляемого электрода, и некоторого количества сажи, которая по каким-то причинам не закрепилась на стенке камеры или в воротнике. Эта (четвертая) часть материала в дальнейшем не исследовалась, т.к. доля нанотрубок в ней очень мала.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Содержание катализатора в остатке электрода существенно меньше объемного содержания катализатора в электроде до распыления (табл.). Следовательно, металл испаряется в основном непосредственно из канала электрода, в который он был запрессован.

Намагниченность насыщения коррелирует прежде всего с содержанием металла (табл.). Оценка содержания металла по величине намагниченности насыщения (в предположении неизменности соотношения исходных величин в результате распыления) дает завышенные значения по сравнению с данными химического анализа (сумма Co + Ni, столбец 4). Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что в воротнике содержится металла приблизительно в 10 раз больше, чем в депозите.

Таблица. Результаты химического анализа и магнитных исследований продуктов электродугового распыления графитового стержня, содержащего 10 масс. % Co + Ni катализатора.

Образец	Co, масс. %	Ni, масс. %	(Co + Ni), масс. %	Удельная намагниченность, emu/g	Содержание металла (согласно намагниченности), масс. %	Коэрцитивная сила, Ơr
Депозит	0,7	0,3	1	2,35	1,86	173
Пр.сажа	4,65	1,42	6,07	14,82	11,75	259
Воротник	7,38	2,87	10,25	20,55	16,30	311
Электрод	Не изм.	Не изм.		0,17	0,13	248
Депозит *	Не изм.	Не изм		0,06	0,05	370
Пр.сажа *	Не изм.	Не изм.		12,55	9,95	312
Воротник *	Не изм	Не изм.		18,52	14,69	374
ОСНТ**	Менее 1,5	Менее 0,5	Менее 2	1,72	1,36	490
Катализатор	75	25	100	126,1	100	175

* — после обработки соляной кислотой при 85-95 °С

** — пристеночная сажа после второго этапа очистки (смотри текст).

Обработка в соляной кислоте приводит к уменьшению намагниченности насыщения исследуемых образцов. Коэрцитивная сила при этом также изменяется. Представленные данные позволяют считать, что в воротнике и в осадке на стенке камеры присутствуют как открытые металлические частицы, так и частицы металла, покрытые слоем углерода, который делает их недоступными для кислотного травления. Металл из депозита практически полностью удаляется при его обработке соляной кислотой. Во внешнем магнитном поле выше 3 kÖr ферромагнитная составляющая восприимчивости депозита практически выходит на насыщение, что позволяет легко оценить диамагнитную восприимчивость этого материала. Для рассматриваемого образца она составляет $-(8{,}2\pm 0{,}4)\times 10^{-6}$ emu/g. И поскольку доля ферромагнитного материала (металла) в образце не превышает несколько сотых процента, можно говорить, что диамагнетизм депозита, определяемый углеродными атомами, при комнатной температуре близок к таковому для депозита, полученного без использования катализатора (см. ниже). Отбор материала из центра депозита путем постепенного удаления внешних визуально неоднородных частей, уменьшает долю ферромагнетика в нем. Таким способом можно безо всякой кислотной обработки выделить практически полностью диамагнитный материал. Восприимчивость таких образцов также достаточно высока по абсолютной величине (около - $6{,}5 * 10^{-6}$ emu/g).

Дискуссия

Намагниченность насыщения образца после второго этапа очистки (обозначенный в табл. 1 как ОСНТ) тем не менее достаточно высока –1,7 emu/g, что соответствует содержанию кобальта приблизительно 1 масс. % (для никеля эта цифра будет несколько выше). Видимо, оставшийся металл инкапсулирован в углеродную оболочку, причем удельная плотность такой композиции меньше плотности графита, что и позволило таким композиционным частицам оставаться во взвеси при декантировании.

Необычным свойством инкапсулированных частиц металла является их высокая коэрцитивная сила H_c (490 Or). Оценка размера металлических частиц D по экспериментальной зависимости $H_c = H_c(D)$, описанной в [5], дает значение 5…7 nm. Оценку проводили в предположении, что магнитные свойства частиц определяются в основном кобальтом. Второе, существенно более высокое значение диаметра частиц кобальта (D = 100 nm), для которых H_c также равно 500 Or, исключили из рассмотрения, т.к. такие частицы выпадают в осадок при центрифугировании.

Имеющиеся в литературе данные о магнитных свойствах многостенных нанотрубок, составляющих основу депозита, образующегося при распылении чистого графитового электрода, не совпадают друг с другом. Минимальное значение удельной магнитной восприимчивости депозита при комнатной температуре ($-8{,}5*10^{-6}$ emu/g) было получено в работе [6] и позднее многократно цитированному в качестве значения магнитной восприимчивости углеродных нанотрубок. В работе [7] удалось измерить восприимчивость для многостенных нанотрубок, объединенных в пучки, которая оказалась равной $-10{,}75*10^{-6}$ emu/g для магнитного поля, параллельного оси пучка. При перпендикулярном направлении магнитного поля это значение приблизительно в 1,1 раза меньше по абсолютной величине.

Практическое отсутствие инкапсулированных в углеродную оболочку частиц металла в депозите, образующемся при распылении электрода с катализатором, обусловлено, прежде всего, тем, что конденсация депозита происходит при температурах, превышающих температуры плавления кобальта и никеля. Величина диамагнитной восприимчивости в этом случае остается такой же, как и в случае распыления чистого графитового стержня. Можно думать, что структура и состав депозита также не зависит (мало зависит) от присутствия металла в газовой фазе.

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что магнитные свойства продуктов электродугового распыления графит кобальт-никелевого электрода существенным образом различаются в зависимости от места их осаждения: если в пристеночной саже и в воротнике можно найти частицы металла, инкапсулированные в углеродную оболочку, то в депозите такие частицы отсутствуют. Некоторые из инкапсулированных частиц металла остаются ферромагнитными даже после окисления на воздухе при 470 °С и ки-

пячения в соляной кислоте. При такой обработке продукты распыления, входящие в состав воротника и собранные со стенок реактора, обогащаются одностенными нанотрубками. Материал депозита, образующегося при распылении графитового электрода с катализатором, по своим магнитным свойствам близок к таковому, полученному без использования катализатора, т.е. является диамагнетиком с восприимчивостью ~ $-8*10^{-6}$ emu/g при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 00—03—32106 и № 99—03—32647).

Литература

1. Iijima S.// Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffner D. R. // Nature. 1991. V. 347. P. 354.
3. Seraphin S., Zhou D. // Appl.Phys.Lett. 1994. V. 64. P. 2087.
4. Subramoney S., Ruoff R. C., Lorents D. C., Malhorta R. // Nature. 1993. V. 366. P. 637.
5. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука.— 1971.-1032 с.
6. Ramirez A. P., Haddon R. C., Zhou O., Fleming R. M., Zhang J., McClure S. M., Smalley R. E. // Science. 1994. V. 265. P. 84.
7. Wang X. K., Liu X. W., Song S. N., Dravid V. P., Ketterson J. B., Chang R. P. H. // Carbon. 1995. V. 33. P. 949.

MAGNETIC PROPERTIES OF NANOMATERIALS PRODUCED BY AN ELECTRIC ARC PULVERIZATION OF GRAPHITE-COBALT-NICKEL ELECTRODES

Shul'ga N. Yu.., Tarasov B. P., Krinichnaya E. P., Muradyan V. E.
Institute of Chemical Physics Problems of RAS, Chernogolovka, Russia
Morozov Yu. G.
Structural Macrokinetics Institute of RAS, Chernogolovka, Russia
Shul'ga N. Yu.
Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

Magnetization curves in fields up to 10 kÖ are measured for nanomaterials obtained at electric arc pulverization of graphite-cobalt-nickel electrodes. It was established, that the magnetic properties of materials significally depend on a place of their precipitation in jet chamber. The cathodic deposit is diamagnetic, whereas the remaining products of pulverization are ferromagnetic. Their ferromagnetism is related with Co-Ni nanoparticles, some of which are incapsulated in a carbon shell, which one safeguards them from oxidation in air up to 470 °C and dissolution in hydrochloric acid at 95 °C.

УДК 533.92 + 543.8:543.51

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Рябенко А. Г., Мурадян В. Е.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
Есипов С. Е., Черепанова Н. И., Титов М. И.
Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина и
Ю. А. Овчинникова РАН, Москва

В работе исследована трансформация масс-спектров испаряемых лазером образцов C_{60} и C_{70} при последовательном увеличении мощности лазера. Обнаружено, что в начале с ростом мощности лазера появляются признаки образования (C_{60} + C_2) и (C_{70} + C_2) метастабильных комплексов. Затем наблюдается появление пиков осколков C_{58}, C_{56}, C_{54} и C_{68}, C_{66}, C_{64} спадающей амплитуды. При дальнейшем росте мощности лазера появляются пики с массами 1440 (1680) и 2160 (2520), соответствующие двойным и тройным комплексам C_{60} (C_{70}) с сопутствующим набором подпиков частичного разрушения комплексов с выбросом C_2. Полученные данные свидетельствуют о склонности возбужденных молекул фуллеренов к слипанию с последующей стабилизацией за счет выброса небольшого осколка. Этот механизм роста кластеров углерода необходимо учитывать при моделировании процесса образования фуллеренов.

Введение

К настоящему времени опубликовано немало работ, посвященных как теоретическим, так и экспериментальным исследованиям механизма образования фуллеренов и нанотрубок в газовой фазе при конденсации углеродного пара. Однако до сих пор при анализе этого механизма не уделялось должного внимания бесспорному факту сильного неравновесного колебательного возбуждения образующихся в процессе рекомбинации продуктов [1, 2]. Законы миграции по внутренним степеням свободы, трансформации и релаксации этой внутренней энергии определяют время жизни образующихся промежуточных метастабильных частиц, каналы их распада и рекомбинации, поэтому без их учета невозможно правильно понять механизм образования фуллеренов и одностенных нанотрубок. В работах, посвященных теоретическому рассмотрению механизма роста фуллереновых кластеров обычно предполагается [3-5], что рост кластера, состоящего из как минимум 30 атомов, (в том числе и образование C_{70} из C_{60}) идет за счет последовательного присоединения к нему небольших молекул (в [3] в качестве такой частицы рассматривается C_3, в [4, 5] — C_2).

Авторы настоящей работы считают, что существует и другой механизм роста, а именно, просто слипание возбужденных кластеров с последующим развалом на два осколка с разной массой. Эта альтернатива образования C_{70} из C_{60} за счет слипания двух возбужденных C_{60}, кажется нам более вероятной, поскольку выделяющаяся энергия слипания распределяется по существенно большему числу связей, что увеличивает время жизни комплекса.

При лазерном испарении и ионизации образца с C_{60} в масс-спектрометре воссоздается один из этапов синтеза при испарении графита, а именно, тот момент, когда в факеле графитовых частиц уже образовался первый стабильный, но еще возбужденный фуллерен C_{60}. Увеличивая мощность лазера масс-спектрометра, можно получать в различной степени возбужденные молекулы и регистрировать продукты их взаимодействий при небольшом числе столкновений.

Методика

В работе использовался времяпролетный масс-спектрометр с лазерной десорбцией фирмы FINIGAN. Длительность лазерного импульса (337 nm) составляла 3 ns, максимальная энергия импульса 250 mkJ. Луч фокусировался на зеркальную металлическую мишень в пятно диаметром примерно 10 μm. Образцы наносились на мишень из толуольного раствора с последующим высушиванием микрокапли. Таким образом испарение и ионизация происходили из микрокристаллов C_{60} или C_{70} прямо в вакуум с последующим ускорением ионов. Столкновения частиц могли происходить только в факеле лазерной десорбции. Фуллерены получались в электродуговом реакторе с последующим хроматографическим разделением. Чистота образцов составляла не менее 99 %.

Результаты

Полученные масс-спектры приведены на рис. 1...3. Кривая 1 на рис. 1 получена при минимальной энергии, при которой появляется отчетливый пик 720 (C_{60}). Хорошо видна изотопная структура пика C_{60}. При увеличении энергии на 10 % (кривая 2) появляется дополнительный пик 731 массы справа. Этот пик можно было бы объяснить реакциями молекул фуллеренов с остатками растворителя, приводящими к присоединению 11 атомов водорода к C_{60}. Но замена растворителя (толуола) на дейтерированный бензол, CS_2 и очистка C_{60} сублимационной перегонкой в вакууме никак не повлияли на этот пик. При большем увеличении энергии лазера этот пик становится более выраженным, пики 720, 721, 722 масс сильно уширяются вправо и появляется некий пьедестал в районе 725...728 масс. Отчетливо проявляется также уширенный пик в районе 696 массы (C_{58}). Последнее есть следствие хорошо известного разрушения возбужденных фуллеренов с выбросом фрагмента C_2.

На рис. 2 показана трансформация спектра C_{60} при еще большей энергии испаряющего импульса лазера. Из него также видно, что доля разрушенных молекул C_{60} многократно возросла по сравнению с данными рис. 1, появились достаточно интенсивные пики, соответствующие молекулам C_{56}, C_{54} , и т.д. На нижнем спектре отчетливо видна система пиков частичного разрушения кластера C_{120} (пики 1480 — самый правый, 1456, 1432, и т.д).

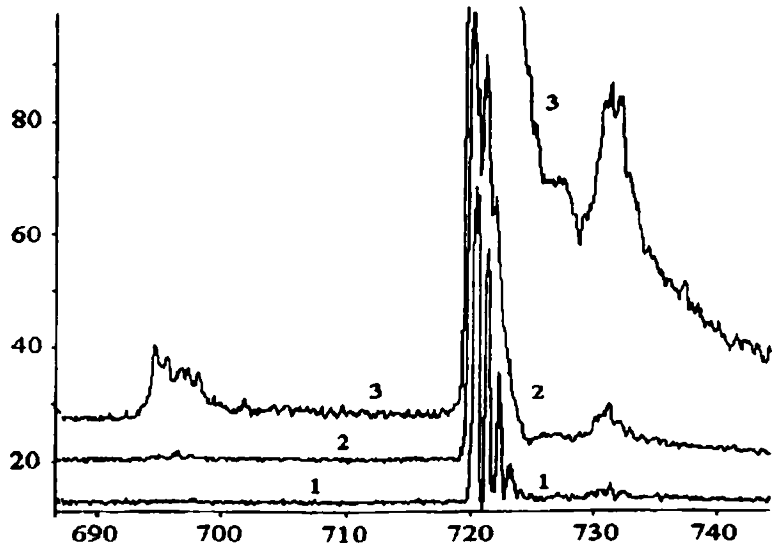


Рис. 1. Изменение формы масс-спектра C_{60} с ростом энергии лазерного импульса (по оси X массы, по Y — отн. единицы).

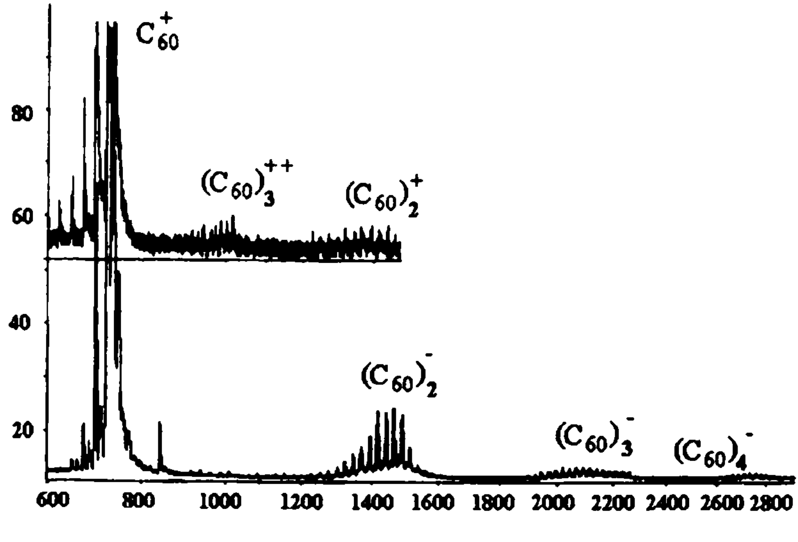


Рис. 2. Появление пиков димеров и тримеров C_{60}.Верхний спектр получен для положительных ионов, нижний для отрицательных.

Аналогичная картина наблюдается и для C_{70} (рис. 3). Молекула C_{70} тоже разрушается с последовательным выбросом C_2, и при достаточной энергии возбуждения молекулы появляются пики димеров и тримеров.

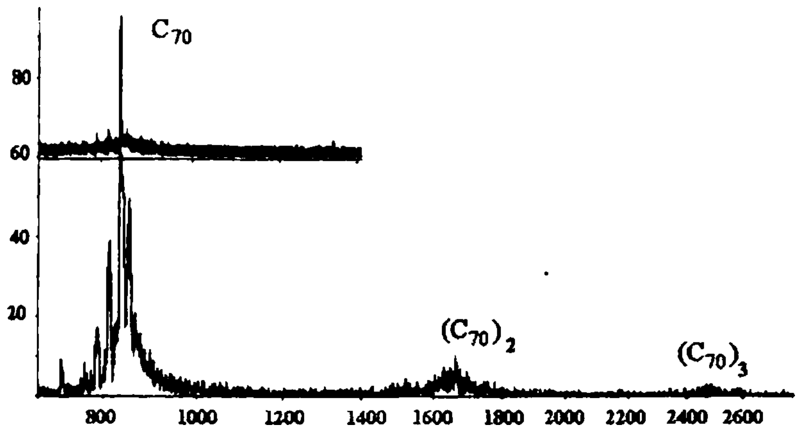


Рис. 3. Образование димеров и тримеров молекул C_{70}. На нижнем спектре энергия возбуждения больше.

Обсуждение результатов

Наблюдающееся уширение пиков вправо (рис. 1), которое наблюдается как для C_{60} так и для C_{70} , скорее всего, свидетельствует об образовании метастабильного комплекса с частицей C_2, которая образуется при развале части возбужденных молекул фуллеренов. Внедрение частицы C_2 вызывает деформацию каркаса фуллерена, волна возмущения распространяется по оболочке, что может либо вызвать выброс фрагмента C_2 в противоположной внедрению точке сферического фуллеренового каркаса, либо, что более вероятно, возвращению волны с фокусировкой возмущения в точке внедрения, что приведет к обратному выбросу внедрившейся частицы. Таким образом, пик 731, по- видимому, соответствует времени возвращения возмущения, а пьедестал в районе

725...727 — времени концентрации возмущения на противоположной стенке. Поскольку при лазерной десорбции происходит быстрое расширение продуктов в вакуум, число столкновений частиц в свободно расширяющемся факеле ограничено несколькими десятками. Поэтому присутствие заметных пиков димеров и тримеров говорит о весьма высокой эффективности процессов слипания возбужденных частиц.

Литература

1. Puretzky A. A., Geohegan D. B., Haufler R. E., Hettich R. L., Zheng X.-Y. and Compton R. N // "Laser Ablation of Graphite in Different Buffer Gases" II. Second International Conference, Knoxville, TN, April 1993. Editors: J. C. Miller and D. B. Geohegan, AIP Press. New York.
2. Arepalli S., Scott C. D. Spectral Measurements in Produ-ction of Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 139—145.
3. Крестинин А. В., Моравский А. П. Кинетика процесса образования фуллеренов C_{60} и C_{70} в реакторе с электродуговым испарением графитовых стержней // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 58—66.
4. Eiji Osawa, Mitsuho Yoshida, Hiroshi Ueno, Shin-ichi Sage and Emi Yoshida. Analysis of the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes by C_2 Ingestion // Fullerene Science and Technology. 1999. V. 7. № 2. P. 239-262.
5. Bernier, Journet C., Loiseau A., Lamy de la Chapelle, Lefrant S. A Scenario for the Growth of Carbon Single-Walled Nanotubes // XIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Science & Technology of Molecular Nanostructures 27.2. 6.3. 1999. Ausria.

MASS-SPECTRAL EXAMINATION OF REACTIONS EXCITED FULLERENES

Ryabenko A. G., Muradyan V. E.
Institute of problem of chemical physics RAS, Chernogolovka
Esipov S. E., Cherepanova N. I., Titov M. I.
Institute of bioorganic chemistry RAS, Moscow

Transformation of the mass spectrum of the laser desorption C_{60} and C_{70} by means of series magnification of a laser power was explored. It was found that the indications of formation ($C_{60} + C_2$) and ($C_{70} + C_2$) metastable complexes appear at first. Then the peaks of fragments C_{58}, C_{56}, C_{54} and C_{68}, C_{66}, C_{64} with diminished amplitude arise. It testifies to formation of activated fullerene molecules at their desorption by the laser. At further propagation of a laser power there are peaks with masses 1440 (1680) and 2160 (2520), corresponding to double and triple complexes C_{60} (C_{70}). These peaks always occur with a set of peaks of partial destruction of these complexes with an ejection of pieces C_2, C_4, ... The obtained data testify to predilection of activated fullerene molecules to coalescence with the subsequent stabilization by ejection of a small debris.

As the synthesis of carbon nanostructures at condensation of a carbon vapor runs by formation of excited clusters, it is necessary to allow for this mechanism of carbon cluster growth at the theoretical analysis of this process.

УДК S539.25

ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Бубель О. Н., Вырко С. А., Кисляков Е. Ф., Поклонский Н. А.
Белорусский государственный университет, Минск

Полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей исследуются полносимметричные колебания молекулы C_{60}. Расчеты равновесной геометрической конфигурации совпадают с прецизионными экспериментальными данными в пределах погрешности измерений. Вычисленное отношение жесткостей двух различных С-С связей в фуллерене равно 1,389. Сопоставление расчетов с данными по комбинационному рассеянию показывает возможность резонанса Ферми при полносимметричных колебаниях.

Введение

В силу высокой симметрии молекула C_{60} подвержена разного рода неустойчивостям, связанным как с взаимодействием электронных и ядерных степеней свободы (эффект Яна-Теллера [1]), так и с взаимодействием различных колебательных мод между собой (резонанс Ферми [2]). Такие неустойчивости определяют свойства материалов на основе фуллерена, в частности [3], температуру перехода в сверхпроводящее состояние фуллеритов M_3C_{60}, где M — атом щелочного металла.

В работе [4] приводятся результаты измерений спектра комбинационного рассеяния фуллерена C_{60}, выполненные с точностью, достаточной для количественного исследования тонкой структуры спектральных линий. Линия, соответствующая высокочастотной полносимметричной моде $A_g(2)$, обнаруживает тонкую структуру, происхождение которой остается не ясным авторам работы [4]. Полносимметричные колебания A_g являются ян-теллеровски активными в ионах C_{60}^{n-}, поэтому представляют интерес и с этой точки зрения.

Цель работы — выяснение качественных особенностей полносимметричных колебаний молекулы C_{60}. Используется метод молекулярных орбиталей (программа MOPAC 7,0 [5] с параметризацией PM3).

Нормальные координаты полносимметричных колебаний

На рис. 1 изображена молекула C_{60} в виде усеченного икосаэдра. Пунктиром показаны отсеченные части икосаэдра, кружками — атомы C.

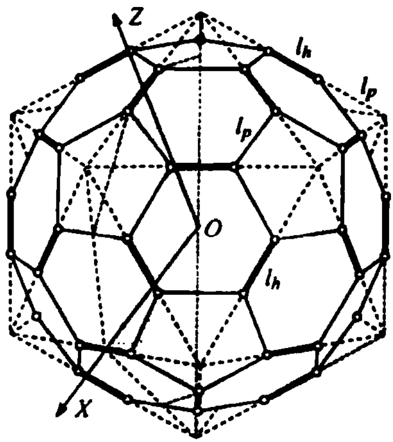


Рис. 1. Молекула фуллерена C_{60}. Светлые кружки — атомы углерода; сплошные линии — C–C связи: тонкие — l_p, жирные — l_h. Пунктир — отсеченные части икосаэдра. Затемнена одна из 30 полуплоскостей, в которых движутся атомы углерода при колебаниях, не нарушающих симметрии икосаэдра.

В молекуле C_{60} присутствуют связи двух типов [6]. Связи l_p являются сторонами пентагонов, лежащих в плоскостях усечения икосаэдра; l_h представляют собой связи между вершинами пентагонов и лежат на ребрах усекаемого икосаэдра. Считается [6], что связь l_h близка к двойной С–С связи, а l_p — к одинарной.

Проведем сечение икосаэдра плоскостью, проходящей через полярные вершины и ребро. В икосаэдре имеется всего 15 таких сечений. Половина одного из таких сечений подробно показана на рис. 2.

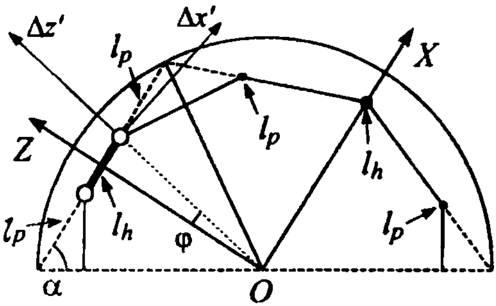


Рис. 2. Сечение икосаэдра. Точками указано пересечение плоскостью С–С связей; сплошными тонкими линиями — граней усеченного икосаэдра; $\Delta x'$, $\Delta z'$ — нормальные координаты полносимметричных колебаний (остальные обозначения — рис. 1 и текст).

Для описания колебаний фуллерена выберем в плоскости сечения прямоугольную систему координат с началом в центре молекулы. Ось OX направим параллельно связи l_h. Полносимметричные колебания молекулы описываются двумя независимыми параметрами, в качестве которых выберем декартовы координаты атома углерода x и z.

Кинетическая энергия 60 атомов углерода

$$K = 60\frac{m}{2}\left[(\Delta\dot{x})^2 + (\Delta\dot{z})^2\right], \qquad (1)$$

где Δx, Δz — проекции смещения атома углерода массой m из положения равновесия.

В гармоническом приближении сумма потенциальных энергий С–С связей:

$$U = 30\frac{k_h}{2}(\Delta l_h)^2 + 60\frac{k_p}{2}(\Delta l_p)^2, \qquad (2)$$

где k_h, k_p — жесткости связей; Δl_h, Δl_p — изменения длин связей при отклонении от положения равновесия.

Из рис. 1 и 2 видно, что условиями сохранения икосаэдрической симметрии при движении атомов углерода являются:

$$\Delta l_h = 2\Delta x\,, \ \Delta l_p = \Delta z \operatorname{ctg}\alpha - \Delta x, \qquad (3)$$

где $1/\cos\alpha = 2\cos 18°$ (см., например, [6]).

Складывая (1) и (2) с учетом соотношений (3), получим гамильтониан полносимметричных колебаний фуллерена:

$$H = 60\frac{m}{2}\left[(\Delta\dot{x})^2 + (\Delta\dot{z})^2\right] + 30\frac{k_h}{2}(2\Delta x)^2 + 60\frac{k_p}{2}(\Delta z \operatorname{ctg}\alpha - \Delta x)^2. \qquad (4)$$

Поворот координат Δx, Δz на угол

$$\varphi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\left(\frac{2}{\operatorname{ctg}\alpha - (2\gamma + 1)\operatorname{tg}\alpha}\right), \qquad (5)$$

где $\gamma = k_h/k$, приводит (4) к диагональному виду.

Выражение (5) показывает зависимость нормальных координат фуллерена — $\Delta x'$, $\Delta z'$ от отношения жесткостей связей γ.

Расчет фуллерена методом молекулярных орбиталей

Расчеты равновесной геометрической конфигурации C_{60} методом PM3 дают l_h = 1,384 Å и l_p = 1,458 Å, что совпадает с экспериментальными данными [7] (в пределах погрешности измерений при температуре жидкого гелия).

Отличие же наших расчетов в гармоническом приближении частот фундаментальных колебаний фуллерена от экспериментальных данных [8], как и расчетов [9] по методу MNDO, существенно. Особенно велико различие между рассчитанными частотами полносимметричных мод $A_g(1) = 623$ cm^{-1}, $A_g(2) = 1752$ cm^{-1} и измеренными значениями $A_g(1) = 497$ cm^{-1}, $A_g(2) = 1468$ cm^{-1} [4]. Для прояснения такого различия мы провели расчеты потенциальной поверхности полносимметричных мод в пределах отклонения от равновесных значений длин С–С связей на ± 0,04 Å. Исследование потенциальной поверхности с учетом (5) дает $k_h/k_p \approx 1{,}389$. Соответствующие этому значению γ нормальные координаты показаны на рис. 2. Видно, что одно из нормальных колебаний является дыхательной модой, второе приблизительно соответствует скольжению атомов углерода по ребрам усекаемого икосаэдра.

Результаты расчетов потенциальной поверхности в зависимости от нормальных координат приведены на рис. 3. Видна заметная асимметрия кривых, особенно в случае высокочастотной моды. При аппроксимации рассчитанных кривых полиномами вида $U(x) = \kappa x^2 + \beta x^3$ получаем параметры ангармоничности $\beta_1 = 0{,}427 \cdot 10^3$ eV·Å^{-3} для низкочастотной и $\beta_2 = -6{,}22 \cdot 10^3$ eV·Å^{-3} для высокочастотной моды.

Резонанс Ферми в фуллерене C_{60}

Выполненные в [4] измерения формы спектральной линии $A_g(2)$ в комбинационном рассеянии для изотопно чистых фуллеренов $^{12}C_{60}$ и $^{13}C_{60}$ при температуре 2 К обнаруживают в обоих случаях дублетную структуру линии с величиной расщепления 2 cm^{-1} и различающимися в 10 раз интенсивностями пиков дублета. Поскольку измеренная частота моды $A_g(2)$ приблизительно равна утроенному значению частоты $A_g(1)$, и результаты расчетов (рис. 3) показывают ангармоничность полносимметричных колебаний, можно предположить, что в этом случае наблюдается резонанс Ферми [2] между фундаментальным колебанием $A_g(2)$ и вторым обертоном $3A_g(1)$. Из наблюдаемого соотношения интенсивностей пиков дублета и величины расщепления линии в первом порядке теории возмущений для двух близко лежащих уровней получаем константу связи $0{,}55 \pm 0{,}08$ cm^{-1} между взаимодействующими колебаниями. Это экспериментальное значение константы связи, в предположении справедливости предлагаемого механизма расщепления линии, может быть использовано для усовершенствования существующих моделей молекулы C_{60}.

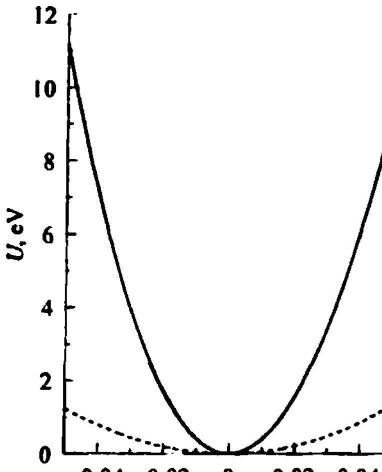


Рис. 3. Зависимость энергии фуллерена U от нормальных координат $\Delta x'$, $\Delta z'$. Сплошная линия соответствует высокоэнергетической моде $A_g(2)$, штриховая — дыхательной $A_g(1)$. За начало отсчета энергии U принята энергия равновесной геометрической конфигурации.

Литература

1. Jahn H. A., Teller E. // Proc. Roy. Soc. 1937. V. A161. P. 220—235.
2. Fermi E. // Zs. f. Physik. 1931. V. 71. P. 250—259.
3. Lanno M., Baraff G. A., Schlüter M., Tomanek D. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, № 21. P. 12106—12108.
4. Horoyski P. J., Thewalt M. L. W., Anthony T. R. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, № 2. P. 920—929.
5. Stewart J. J. P. MOPAC manual (7th ed.), 1993; // Journal of Computational Chemistry. 1989. V. 10, № 2. P. 209—220.
6. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // УФН. 1993. Т. 163, № 2. С. 33—60.
7. Leclercq F., Damay P., Foukani M., Chieux P., Bellissent-Funel M. C., Rassat A., Fabre C. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48, № 4. P. 2748—2758.
8. Дикий В. В., Кабо Г. Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 107—117.
9. Stanton E. S., Newton M. D. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92, № 8. P. 2141—2145.

FULLERENE C_{60} TOTALLY SYMMETRIC VIBRATIONS

Bubel O. N., Vyrko S. A., Kislyakov E. F., Poklonski N. A.
Belarusian State University, Minsk

The totally symmetric vibrations of C_{60} molecule are studied by the semi-empirical method PM3. Calculations of the equilibrium geometrical configuration agree with the precise experimental data within the error of the measurements. Raman-scattering data analysis of the fullerene C_{60} totally symmetric vibrations shows the possibility of Fermi resonance.

УДК 553.9:552.12

ФУЛЛЕРЕНЫ В ШУНГИТОВОМ УГЛЕРОДЕ

Рожкова Н. Н.
Институт геологии Кар. НЦ РАН, Петрозаводск, Россия
Андриевский Г. В.
Институт терапии АМН Украины, Харьков, Украина

Для экстракции фуллеренов из шунгитового углерода (ШУ) применен ранее предложенный метод получения стабильного молекулярно-коллоидного водного раствора C_{60}. Кроме нативных фуллеренов в водном экстракте ШУ обнаружены фуллереновые производные и молекулярные комплексы фуллеренов с полярными молекулами, образующими коллоидные дисперсии в воде. При выпаривании коллоида на воздухе формируется полимерная пленка, нерастворимая в воде и органических растворителях. Свойства водно-коллоидных растворов фуллеренов позволяют объяснить некоторые ранее наблюдаемые эффекты в системе ШУ-вода.

Введение

Углерод в различных некристаллических формах является основным элементом химических, физических и биологических явлений и процессов. Поэтому понятен более чем вековой интерес к углеродсодержащим шунгитовым породам Карелии, известным высоким содержание аморфного углерода [1]. Элементарный углерод шунгитовых пород представлен преимущественно нанометровыми полыми многослойными образованиями (глобулами) с признаками фуллереноподобных структур [2]. Источник активности шунгитового углерода (ШУ), по-видимому, связан с этими углеродными наноструктурами. Однако это удавалось проверить только косвенными методами, т.к. попытки выделения глобул пока оставались безрезультатными. При различном воздействии (термообработке и механическом диспергировании) наблюдается перестройка-модификация наноструктур, что связано с их метастабильностью [3].

Синтез фуллеренов, новой кластерной модификации углерода, вызвал очередную волну интереса к ШУ как возможному источнику фуллеренов. ШУ оказался в центре внимания и при постановке научной проблемы, связанной с условиями формирования и консервации фуллеренов и фуллереноподобных структур в природе [4].

На основании геологических данных образование шунгитового комплекса произошло в результате обширной гидротермальной деятельности, откуда следует, что полярные растворители и, прежде всего вода, должны обладать большим сродством к наноструктурам ШУ. Вода инкапсулирована в глобулах и межглобулярном пространстве ШУ, где, согласно предложенной нами физико-химической модели строения ШУ, могут находиться фуллерены [5].

Несмотря на то, что некоторые косвенные методы свидетельствовали о достаточно больших концентрациях фуллеренов в ШУ [6, 7], эксперименты по экстракции с использованием традиционных органических растворителей не дали ответа на вопрос о нахождении и концентрации фуллеренов в ШУ [8, 9]. Все эти эксперименты объединяет то, что они исходили из предположения о гидрофобном характере связи фуллеренов и ШУ. Однако в последнее время широко изучаются ковалентные и донорно-акцепторные соединения фуллеренов — результат взаимодействия с нуклеофильными молекулами, в том числе и с молекулами воды [10].

В этой связи особый интерес представляют водорастворимые формы фуллеренов. Метод получения высокостабильного молекулярно-коллоидного водного раствора химически немодифицированного фуллерена (C_{60}FWS), был предложен в работе [11]. Этот способ получения водорастворимых фуллеренов был взят за основу при проведении экстракции фуллеренов и наноструктур из ШУ. Анализ состава водных коллоидов, полученных из ШУ является целью данной работы.

Методика

Водные растворы фуллеренов (C_{60}FWS), (в виде гидратированных кластеров с размером 3...36 нм) использованы в качестве эталона в данном исследовании.

Для получения коллоидного раствора проводили ультразвуковую обработку порошка шунгита I разновидности (м. Шуньга) в воде с добавлением смеси толуол-изопропанол (4:1 по объему) до полного испарения толуольной фазы. Затем смесь фильтровали и центрифугировали при 5000 об. /мин. В результате был получен стабильный серо-коричневатый раствор, опалесцирующий в отраженном свете.

Для анализа коллоидного раствора использовали методы масс-спектрометрии (^{252}Cf метод плазменной десорбции, масс-спектрометр “Селми”), УВ- и ИК-спектрометрии (спектрофотометры “Specord M-40”, “Specord M-80”).

Обсуждение результатов

Масс-спектр полученного водного экстракта ШУ приведен на рис. На нем ясно виден пик, соответствующий нативному фуллерену C_{60} (720 m/z).

На УВ-спектре этого раствора против воды фиксируется широкая полоса поглощения при L_{max} = 265...267 нм, характерная для C_{60}FWS. В спектре осадка (упаренного без доступа воздуха) после перерастворения в гексане отмечаются хорошо выраженные полосы поглощения: 213, 256, 330 нм, совпадающие с данными для растворов в гексане синтетического фуллерена. При выпаривании экстракта в струе воздуха образуется темная пленка, нерастворимая в воде и органических растворителях.

На ИК-спектрах пленок, полученных на таблетках с КВг, были определены характеристические частоты поглощения: 576, 1183 и 1430 $см^{-1}$, которые позволяют предположить полимеризацию фуллеренсодержащего водного коллоида, полученного из ШУ [12].

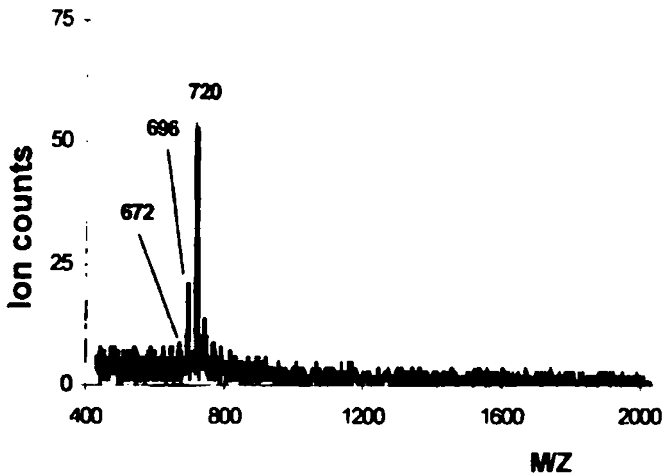


Рис. Масс-спектр капли коллоидного раствора ШУ.

Концентрация фуллеренов, выделенных из ШУ описанным способом, составляет 10^{-3} %. На нескольких партиях образцов ШУ получены воспроизводимые концентрации фуллеренов, что позволяет выделить и сконцентрировать фуллерены, их производные и наноструктуры ШУ для последующих исследований. Размеры частиц, составляющих коллоид, определенные с помощью просвечивающего электронного микроскопа в пленке, высушенной на кварцевой подложке, лежат в диапазоне 10...300 нм.

Сравнительный анализ экстрактов, полученных из ШУ, и свойств ранее описанных при детальном изучении C_{60}FWS - донорно-акцепторных комплексов фуллеренов и воды, позволяет высказать предположение, что фуллерены в ШУ преимущественно существуют в виде их химических производных и прочных молекулярных комплексов и стабилизированы скорее донорно-акцепторными связями, чем гидрофобными взаимодействиями. Разрушение таких донорно-акцепторных комплексов, и собственно экстракция фуллеренов из ШУ, должны происходить намного легче в полярных средах (толуольно-спиртовых, водно-спиртовых и водных) чем в неполярных. Это и было установлено в ходе проведенных исследований.

Заключение

Для экстракции фуллеренов из ШУ применен метод, использованный для получения высокостабильного молекулярно-коллоидного водного раствора химически немодифицированного фуллерена.

В коллоидном водном растворе ШУ идентифицированы:

- фуллереновые производные и молекулярные комплексы фуллеренов с полярными молекулами, образующими коллоидные дисперсии в воде и в полярных средах;
- нативные фуллерены и некоторые их производные, которые растворимы в неполярных системах.

При выпаривании коллоида на воздухе образуется полимерная пленка, нерастворимая в воде и органических растворителях. Размер частиц, идентифицированных в пленке составляет десятки — сотни нанометров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-03-32388).

Литература

1. Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Valley J. W., Zaidenberg A. Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. № 6. P. 1363—1378.
2. Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Yermo-

lin A. N. Fullerene-Like Structures in shungite and their physical properties // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 77—80.
3. Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevskii V. V., Lorents D. C., Chevallier J. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 107—110.
4. Osawa E. Natural fullerenes — will they offer a hint to the selective synthesis of fullerenes? // Fullerene Science and Technology. 1999. V. 7. № 4. P. 637—652.
5. Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Туполев А. Г. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // ЖФХ. 1996. Т. 70. С. 107—110.
6. Lemanov V. V., Balashova E. V., Sherman A. B., Zaidenberg À. Z., Rozhkova N. N. Are there fullerenes in pre-Cambrian rock shungite? // Mol. Mat. 1994.V. 4. P. 205—208.
7. Резников В. А., Полеховский Ю. С. К вопросу о концентрации и распределении фуллеренов в Заонежских шунгитах // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск: Кар.НЦ РАН. 2000. С. 124—12.
8. Ebbersen T. W., Hiura H., Hedenquist J. W., de Ronde C. E. J., Andersen A., Often M., Melezhik V. A. Origins of fullerenes in Rocks // Science. 1995. V. 268. P. 1634.
9. Холодкевич С. В., Бекренев А. В., Донченко В. К., Доморощенков В. И., Коньков О. И., Поботчи В. В., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н. Экстракция природных фуллеренов из Карельских шунгитов // ДАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 340—342.
10. Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Vovk O. M., Shelkovsky V. S. and Vashechenko L. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 13. P. 1281—1282.
11. Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Karyakina E. L. and Mchedlov-Petrossyan N. O. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C_{60} by electron microscopy // Chem. Phys. Let. 1999. 300.

P. 392—396.
12. Ma B., Milton A. M. and Sun Y.-P. Infrared spectroscopy of allocarbon poly[60]fullerene polymer and [60]fullerene dimer model // Chem.Phys.Let. 1998. V. 288. P. 854—860.

FULLERENES IN SHUNGITE CARBON

Rozhkova N. N.
Institute of Geology Karelian Research Center, RAS, Russia
Andrievsky G. V.
Institute of Therapy AMS of Ukraine, Kharkov, Ukraine

Attempts on extraction of fullerenes from shungite carbon (ShC) by conventional methods using organic solvents were not always successful. Thus occurrence of fullerenes in ShC has remained questionable until now.

The recent achievements in producing molecular-colloidal solution of fullerenes in water (FWS) and study of fullerenes donor-acceptor complexes promote revision of the initial approach to extraction of fullerenes from ShC. The difficulties in the extraction were supposed to be connected with interaction of fullerenes in ShC by donor-acceptor bonds rather than hydrophobic ones. In order to prove the supposition, method proposed for FWS production was tailored for extraction of fullerenes from ShC. The extracts produced were registered by mass-spectrometry and photoelectron spectroscopy. Concentration of C_{60} extracted is equal to 10^{-3} %. The results obtained are presented in the paper.

УДК 553.9

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60}-C_{70}, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ГЕКСАН-ТОЛУОЛЬНОГО РАСТВОРА

Вовк О. М., Исакина А. П., Газбуз А. С., Кравченко Ю. Г.
Физико-технический институт низких температур
им. Б. И. Веркина Национальной Академии наук Украины,
Харьков

Представлены результаты исследований твердых растворов $C_{60}(x)$-$C_{70}(1 - x)$, $(0 < x < 1)$ методами растровой электронной микроскопии, масс-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии. Образцы были получены методом высаливания гексаном из совместного толуольного раствора C_{60} и C_{70}. Из раствора вырастают кристаллы сложной формы, основания которых состоят из — смеси двух фаз твердых растворов C_{60}-C_{70} с составами $x_1 = 0{,}83$ и $x_2 = 0{,}23$, а выросты — из фазы чистого C_{60}. Первой фазе твердых растворов соответствует ПК структура с параметром решетки $a = 14{,}20$ Å, второй — ромбоэдрическая решетка с $a = 10{,}10$ Å., $c = 26{,}05$ Å. Предложен механизм роста таких кристаллов.

Введение

Твердые растворы C_{60}-C_{70} представляют значительный интерес, как модельные объекты для развития теории растворов молекулярных кристаллов, так и для поиска новых эффективных методов разделения этих соединений методами кристаллизации и сублимации.

Твердые растворы фуллеренов C_{60}-C_{70} получают тремя способами: 1) из жидких растворов [1], 2) методом совместной сублимации [1, 2] и 3) методом длительного отжига смеси заданного состава [3]. В зависимости от используемого метода получаются разные пределы взаимной растворимости: 16...30 мол. % для раствора C_{70} в C_{60} и 30...35 мол. % для C_{60} в C_{70} [1-3]. Все авторы всегда обнаруживают область расслоения при промежуточных составах. Только в работе [1] методом совместной сублимации на подложку с температурой 250 °С удалось получить ГЦК фазу состава C_{60}-C_{70} с отношением компонентов 1:1.

Настоящая работа посвящена установлению пределов взаимной растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} при комнатной температуре и выявлению особенностей роста кристаллов фуллеритов из их совместных гексантолуольных растворов.

Экспериментальная часть

Смесь порошка фуллеренов, состоящая в из C_{60} и C_{70} в соотношении 4:1, растворялась в толуоле при комнатной температуре. Раствор фильтровался и к фильтрату добавлялся н-гексан до соотношения толуол:гексан 1:20. Полученный раствор выстаивался при комнатной температуре в течение месяца, $\Delta T < 7$ °С. Выпавшие кристаллы имели размеры до 2 мм и сложную форму. При помощи растрового микроскопа (РЕМ-100, Selmi, Украина) получены изображения кристаллов на подложке из проводящей серебросодержащей пасты с 100-кратным увеличением. Состав разных частей кристаллов получали с использованием масс-спектрометра (МИ-1201, Selmi, Украина) с применением Кнудсеновского источника ионов для анализа твердотельных образцов. Образцы испарялись из танталового тигля при температуре 300...400 °С. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре (ДРОН-4.07) при комнатной температуре с использованием Fe-K_{α} излучения с длиной волны $\lambda_{срелн} = 1{,}9373$ Å. Для ослабления β излучения в первичном пучке использовались Ni фильтры. По рентгеновской диффрактограмме определялись микроструктура образцов, параметры решетки, проводился качественный и количественный фазовый анализ.

Результаты

Полученные кристаллы представляли собой полусферы размером от 1 до 2 мм и имели поликристаллическую структуру. На некоторых кристаллах наблюдались друзообразные выросты. Количество кристаллов с выростами составляло примерно 15 % от общего количества всех кристаллов. Анализ изображений, полученных при помощи растровой электронной микроскопии, показал, что как основание кристаллов, так и выросты состоят из пучков продолговатых кристалликов, вытянутых в радиальном направлении от центра полусферы, и имеют довольно хорошо ограненные грани. Исходя из структуры кристаллов, можно заключить, что выросты образуются после формирования сферических кристаллитов. Таким образом, в растворе, по каким-то причинам, в процессе роста кристаллов происходит смена механизма их роста.

Согласно масс-спектрометрическому анализу, основания кристаллов состоят из молекул C_{60} и C_{70} ($C_{60}/C_{70} = 1{,}05$) и обогащены C_{70} по сравнению с исходным раствором. В то же время выросты кристаллов состоят только из молекул C_{60}. Анализ сухого остатка, выделенного из остаточного раствора, дает отношение $C_{70}/C_{60} = 0{,}16$, что указывает на обеднение исходного раствора молекулами C_{70}. Из результатов масс-спектрометрических измерений нельзя однозначно сказать, состоят основания кристаллов из одной фазы или из смеси фаз.

Фазовый состав оснований определялся при помощи рентгеноструктурного анализа. Расшифровка дифрактограмм позволила установить, что образец состоит из двух фаз: 1) твердого раствора C_{70} в C_{60} с кубической решеткой, $a = 4{,}20$ Å и 2) твердого раствора C_{60} в C_{70} с ромбоэдрической решеткой, $a = 10{,}10$ Å, $c = 26{,}05$ Å. Следует отметить, что обогащенная C_{60} фаза имеет простую кубическую решетку в отличие от чистого фуллерита C_{60}, который имеет ГЦК структуру при комнатной температуре. В то же время для обогащенной C_{70} фазы не наблюдается заметных отклонений от ромбоэдрической структуры, характеризующей чистый фуллерит C_{70} при комнатной температуре.

В результате количественного фазового анализа, основанного на соотношении интегральных интенсивностей дифракционных линий, принадлежащих разным фазам, установлено, что C_{60} и C_{70} обогащенные фазы составляют 16 и 84 объемных % в образце соответственно.

Обсуждение результатов

Определение состава твердых растворов проводилось на основании модифицированного закона Вегарда для ГЦК кристаллов в предположении линейной концентрационной зависимости кратчайшего расстояния между соседними молекулами. В результате установлено, что C_{60}-обогащенный твердый раствор содержит 17 % C_{70}, а C_{70}-обогащенный тведый раствор — 23 % C_{60}.

Растворимость C_{60} и C_{70} в толуоле при комнатной температуре составляет 2,8 мг·мл$^{-1}$ и 1,4 мг·мл$^{-1}$, соответственно, а растворимость этих соединений в н-гексане — 0,043 мг·мл$^{-1}$ и 0,013 мг·мл$^{-1}$ [4]. Это дает возможность использовать гексан для высаливания фуллеренов из их толуольных растворов. По данным [4] в смешанных толуол-гексановых растворах не образуются кластеры фуллеренов при добавлении гексана к толуольным растворам фуллеренов, как это имеет место при добавлении полярных растворителей типа ацетонитрила. Образование кластеров может приводить к быстрому образованию зародышей и, следовательно, быстрому выпадению осадков, что в свою очередь приводит к образованию совместных твердых растворов C_{60}-C_{70} с низкой концентрацией второго компонента. Использование гексана позволяет избежать этого явления и получать более высокие пересыщения растворов и, следовательно, твердые растворы с высокой концентрацией второго компонента.

Появление кристаллов чистой фазы C_{60}, выросших на кристаллах твердых растворов C_{60}-C_{70} наблюдается впервые. При добавлении гексана к толуольному раствору фуллеренов C_{60} и C_{70} создается пересыщение компонентов в растворе, которое определяется растворимостью C_{60} и C_{70} в полученном составе гексан-толуольного раствора. Лишнее количество вещества должно со временем выпасть в осадок. Структура осадка, который может быть как чистыми фазами, так и совместными растворами, определяется соотношением многих факторов, например, наличием зародышей, центров кристаллизации, соотношением свободных энергий Гельмгольца чистых фаз и твердых растворов, соотношением коэффициентов диффузии компонентов и др. В нашем случае начинают формироваться твердые растворы C_{60}-C_{70}, обогащенные как C_{60}, так и C_{70}. При этом формируются фазы с брутто составом $C_{60}/C_{70} = 1$, поэтому пересыщение по компоненту C_{70} в растворе убывает быстрее, так как его концентрация меньше. Следует предположить, что выигрыш в свободной энергии при образовании твердых растворов настолько велик, что свободная фаза C_{70} не образуется вплоть до снятия пересыщения раствора по этому компоненту. После расходования всего “лишнего” C_{70}, раствор остается пересыщенным по отношению к C_{60}, который и кристаллизуется в виде чистой фазы. Такой механизм согласуется с расчетами свободной энергии Гельмгольца [1], из которых следует, что твердые растворы фуллеренов более устойчивы, чем смесь чистых фаз C_{60} и C_{70} соответствующего состава, и эта устойчивость определяется энтропийным вкладом.

Исходя из выше описанного механизма образования твердых растворов C_{60}-C_{70} методом высаливания, для получения максимальных значений растворимости компонентов в твердых растворах необходимо подбирать растворитель с большими коэффициентами диффузии компонент. Другое условие успешного получения твердых растворов с высокими значениями взаимной растворимости — это отсутствие кластеров фуллеренов в растворе, которые могут стать массовыми зародышами и приводить к быстрой кристаллизации.

Выводы

В работе методом высаливания гексаном из толуольного раствора получены твердые растворы C_{60}-C_{70} состава 17 % C_{70} в C_{60} и 23 % C_{60} в C_{70}. Определены зависимости параметров решетки от концентрации второго компонента. Впервые наблюдалось выделение чистой фазы C_{60} из гексан-толуольного раствора C_{60} и C_{70}. Предложенный механизм образования такой фазы может быть использован для очистки C_{60} от C_{70}.

Литература

1. Kniaz K., Fisher J. E., Girifalco L. A. et al. Fullerene alloys // Sol. State Comm. 1995. 96. 739—743.
2. Havlik D., Schranz W., Haluska M., Kuzmany H., Rogl P. Thermal expansion measurements of C_{60}-C_{70} mixed crystals // Sol. State Comm. 1997. 104. 775—779.
3. Baba M. S., T. S. L., Balasubramaian R. et al. Studies on the Thermodynamics of the C_{60}-C_{70} Binary System // J. Phys Chem. 1994. 98. 1333—1340.
4. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах // УФН. 1998. 168. 1195—1221.

SOLID ALLOYS OF C_{60}-C_{70} OBTAINED FROM HEXANE-TOLUENE SOLUTION

Vovk O., Isakina A., Garbuz A. and Kravchenko Yu.

Low Temperature Physics and Engineering Institute of Ukraine

National Academy of Sciences, Kharkov

Scanning electron microscopy, mass-spectrometry and X-ray diffractomerty investigations of solid alloys of $C_{60}(x)C_{70}(1 - x)$ are presented. The samples were prepared by addition of hexane to mutual toluene solution of C_{60} and C_{70}. The crystals of complex form are grown from solution. The base of crystals consists of mixture two phase of fullerene alloys with $x_1 = 83$ and $x_2 = 23$, respectively. The first phase has *fcc* structure $a = 14{,}20$ Å, the second one has rhombohedral lattice $a = 10{,}10$ Å, $c = 26{,}05$ Å. The second part of crystals is pure phase of C_{60}. The mechanism of growth of such crystals are offered.

УДК 541.67 + 541.142

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ К ОЦЕНКЕ ВЕСОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРОДУКТАХ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА

Зверева Г. И., Крестинин А. В., Мурадян В. Е., Тарасов Б. П., Фурсиков П. В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Захаров Д. Н.

Институт кристаллографии РАН, Москва

После очистки продуктов синтеза в электродуговом реакторе от ненанотрубного материала термогравиметрия показала потерю 95 % массы образца в интервале температур 550...850 °С с максимумом скорости окисления при Т = 30...740 °С. Это хорошо совпадает с характеристиками термогравиметрических кривых окисления чистых нанотрубок, полученных лазерным методом синтеза. Тем не менее, по данным электронной микроскопии содержание нанотрубок в образце не превышало 50...70% по массе. Таким образом, в продуктах конденсации электродугового метода имеется фракция микрочастиц, параметры кривых термогравиметрии которой близки к таковым для чистых ОНТ. В силу этого, данные ТГМ-анализа не удается однозначно связать с весовой долей ОНТ, присутствующей в образце.

Введение

Увеличивающийся спрос на одностенные углеродные нанотрубки (ОНТ) в исследовательских лабораториях требует разработки дешевых способов их синтеза и выделения из сопутствующих продуктов. Для оптимизации процессов синтеза ОНТ и расширения сфер их применения необходимо иметь надежный способ определения весовой доли ОНТ в продуктах синтеза. В настоящее время для оценки количества нанотрубок используется их прямой подсчет на растровых электронных микрофотографиях. Это трудоемкая и неточная процедура. Известны попытки полу- количественно оценить весовое содержание ОНТ в продуктах синтеза применением метода термогравиметрии (ТГМ). Наиболее интересна в этом отношении работа [1], в которой к продуктам лазерного синтеза применена простая методика очистки, после чего, по утверждению авторов, получен образец ОНТ с чистотой не хуже 98 % (по данным просвечивающей электронной микроскопии). Такой образец на дериватографе показал уменьшение веса на 98 % в интервале увеличения температуры от 550 до 850 °C с максимумом скорости окисления при 735 °C. Таким образом, данные ТГМ с хорошей точностью характеризуют качество образца и в совокупности с процедурой очистки (после оценки потерь ОНТ в ней) могут дать весовую методику определения количества ОНТ в исходных продуктах синтеза. Хотя прямое применение разработанной процедуры очистки к продуктам электродугового синтеза оказалось безуспешным [1], интересно понять, как далеко можно продвинуться в использовании ТГМ для сертификации образцов с ОНТ. Для решения этой задачи была разработана методика удаления не-нанотрубного материала из дисперсных продуктов электродугового синтеза и полученные образцы исследованы методом термогравиметрии.

Экспериментальные методики

Каталитический синтез ОНТ проводился в “стандартном” электродуговом реакторе с вертикальным расположением цилиндрических графитовых электродов [2, 3]. Анод представлял собой графитовый цилиндр, заполненный смесью заданного состава дисперсных металлов (Co:Ni = 3:1) и графитового порошка так, что содержание металла в графите анода составляло 2,1...2,3 ат. %. Эти условия были найдены оптимальными для синтеза ОНТ [4]. Дисперсные продукты синтеза собирали и подвергали экстракции толуолом для выделения фуллеренов по стандартным методикам. Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе Philips EM-430ST с ускоряющим напряжением 200 кэВ.

Кривые изменения веса и ее производная по времени в процессе окисления образца при программируемом нагреве снимались на дериватографе Q-1000 (Венгрия). Использовались образцы массой ~ 20 мг при постоянной скорости нагрева 10 °С/мин и скорости продувки воздухом 100 см^3/мин.

Очистка ОНТ от каталитических частиц и не-нанотрубного углеродного материала проводилась промывкой в кислоте и окислением кислородом воздуха.

Результаты и обсуждение

Продукты гомогенной конденсации в электродуговом реакторе представляют собой смесь наночастиц, различающихся по химическому составу и морфологии. Это кристаллы фуллеренов C_{60} и C_{70} (до 10 % по массе), однослойные углеродные нанотрубки (до 10...20 %), сажевые частицы (до 60...70 %), каталитические частицы (до 20 %). В зависимости от условий конденсации углеродного пара, материал сажевых частиц имеет различную степень структурирования, которую качественно характеризуют в литературе терминами аморфный, квазикристаллический (графитированный) или кристаллический углерод. Различия между аморфными и квазикристаллическими сажевыми частицами ясно проявляются на картине электронной дифракции. В случае аморфной сажи наблюдаются сильно размытые кольца рефлексов графита 120 и 110, в то время как у квазикристаллической сажи эти кольца более четкие и дополнительно к ним появляются кольца 002 и слабые кольца 221, $1\bar{1}2$, ответственные за 3-х мерную периодичность решетки. Таким образом, углеродные наночастицы в дисперсных продуктах конденсации электродугового реактора сильно различаются по морфологии и микроструктуре образующего их материала. Это объясняется различными условиями формирования дисперсных продуктов, которые реализуются в разных частях турбулентной струи, и в этом обнаруживается существенное отличие электродугового метода синтеза от лазерного.

Примененная нами методика очистки позволила полностью убрать из исходного образца аморфный углерод и металл, остаточное содержание которого в образце по данным химического анализа не превышало 1 %. Типичные ТГМ-кривые для образца, прошедшего такую обработку, показывают уменьшение массы образца на 95 % при росте температуры в интервале от 550 до 850 °С (см. рис. кривая 1). При этом, максимум скорости изменения веса достигается при температуре 740 °С (кривая 1'). Таким образом, из результатов ТГМ-анализа и опираясь на данные [1] мы могли бы заключить, что массовая доля ОНТ в материале порядка 95 %. Однако, просвечивающая электронная микроскопия показала, что реальное содержание ОНТ в нем не превышает 50...70 % . Таким образом, данные ТГМ и ПЭМ ясно указывают на то, что среди продуктов конденсации в электродуговом реакторе присутствует заметная доля наночастиц, материал которых по своей химической активности в реакции окисления кислородом практически идентичен одностенным нанотрубкам. Вследствие этого, оценить его долю точно по данным ТГМ-анализа не удается. Для того, чтобы убедиться в этом, мы частично отделили не-нанотрубный материал методом центрифугирования и получили образец с очень малым содержанием ОНТ. Тем не менее, ТГМ-кривые для него (см. рис. кривые 2, 2') близки к соответствующим кривым для чистых нанотрубок из работы [1].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 99-03-32081 и Российской научно-технической программой "Фуллерены и атомные кластеры", грант № 99025.

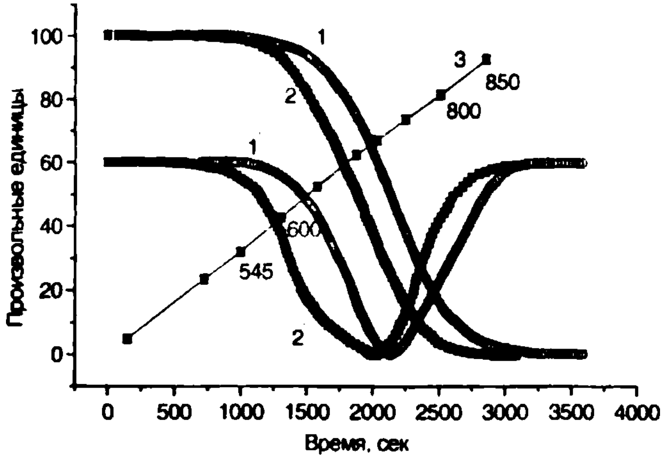


Рис. Термогравиметрия образцов с ОНТ. Кривые потери веса — 1, 2 и их производные по времени — 1', 2'. Минимум на кривой 1' соответствует температуре 740 °C и на кривой 2' - 725 °C. Продувка воздухом 100 см^3/мин. Увеличение температуры (кривая 3) со скоростью 10 °С/мин.

Литература

1. Dillon A. C., Gennett T., Jones K. M., Alleman J. L., Parilla P. A. and Heben M. J. A single and complite purification of single-walled carbon nanotube materials // Adv. Mater. 1999. V. 11(16). P. 1354—1358.
2. Krestinin A. V., Moravsky A. P. Mechanism of fullerene synthesis in the arc reactor // Chem. Phys. Letters. 1998. V. 286, P. 479—484.
3. Крестинин А. В., Моравский А. П. Кинетика образования фуллеренов C_{60} и C_{70} в реакторе с электродуговым испарением графитовых стержней // Хим. Физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 58—66.

4. Loutfy R. O., Lowe T. P., Hutchison J. L., Kiselev N. A., Zakharov D. N., Krinichnaya E. P., Muradyan V. E., Tarasov B. P. and Moravsky A. P. A parametric study of Co/Ni catalist for SWNT synthesis // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers, 4th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'99).- St.Petersburg, 1999.- P. 117.

APPLIED THERMOGRAVIMETRIC ANALIS TO WEIGHT CONTAINMENT ESTIMATION OF SINGLE-WALL NANOTUBES (SWNT) IN THE SAMPLES SYNTHESIZED BY AN ELECTRIC ARC

Zvereva G. I., Krestinin A. V., Muradyan V. E., Tarasov B. P., Fursikov P. V.

Institute of chemical physics problems of RAS, Chernogolovka

Zakharov D. N.

Cristallography Institute of RAS, Moscow

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to characterize the samples of SWNTs synthesized by an arc discharge method with Co/Ni catalyst and purified by acid reflux and oxidation in air. TGA in flowing air (100 sccm) showed more than 95 % weight loss in the temperature interval of 550...850 °C with the decomposition temperature is equal to 740 °C. These values are very close to those which are characteristic of the thoroughly purified SWNTs synthesized by a laser vaporization method. Nevertheless transmission electron microscopic analysis revealed only 50...70 wt. % content of SWNTs in the sample. Thus, condensed products of an arc discharged method has a non-nanotube carbon fraction which is characterized by the same TGA-features as the completely purified SWNTs. This is a reason which does not allow to use TGA in a simple way for estimation of SWNTs weight percent in condensed materials produced by an arc discharged method.

УДК 621.357.7

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФУЛЛЕРЕН, ОСАЖДЁННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Хмыль А. А., Достанко А. П., Емельянов В. А., Шапчиц А. В.
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

Шпилевский М. Э.
Белорусский государственный университет, Минск

Изучены физико-механические свойства композиционных фуллеренсодержащих электрохимических покрытий $Ni\text{-}C_{60}$. Показано, что введение в никелевую матрицу фуллерена C_{60} в количестве 0,5...0,7 масс. % приводит к увеличению микротвёрдости до 5,5 ГПа, удельного электрического сопротивления — до 13...46 мкОм·см. При этом улучшаются трибологические характеристики: коэффициент трения снижается от 0,74 для никелевых покрытий до 0,49...0,59 для покрытий $Ni\text{-}C_{60}$. Полученные результаты обсуждаются с позиций изменения структуры при включении фуллерена в никелевую матрицу.

Введение

Постоянное повышение требований к применяемым в технике материалам вызывает необходимость улучшения их физико-механических характеристик. Фуллерены, благодаря своим уникальным свойствам, могут открыть новые возможности при модификации материалов. Исследование фуллеренсодержащих тонких плёнок на основе металлов, полученных вакуумным осаждением [1-3] показало существенную зависимость их свойств от концентрации фуллеренов. В литературе отсутствуют данные об исследовании фуллеренсодержащих материалов, полученных электрохимическим путём. Настоящая работа является одной и первых в изучении таких материалов. Изучение закономерносте процесса электрохимического осаждения позволит расшири возможности будущих применений композиционных систем тако го класса для создания электронных устройств.

Методика

Электрохимическое осаждение композиционных покрыти «металл–фуллерен» проводилось в электролите никелировани следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 225 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 40 г/л, Na_2SO_4 — 115 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, NaCl — 10 г/л, $_{60}$ - 2 г/л. Фуллеренсодержащий порошок добавляли в электроли который тщательно перемешивался магнитной мешалкой для рав номерного его распределения в ванне. Плёнки Ni и Ni-C_{60} толщи ной 5 и 20 мкм осаждали на стеклянную подложку, которая пред варительно в вакуумной камере покрывалась слоем нержавеюще стали толщиной 0,1 мкм. Подложки перед электрохимически осаждением обезжиривались в ацетоне. Плотность тока и врем протекания процесса варьировались таким образом, чтобы полу чить плёнки одинаковой толщины. Исследованы микротвёрдость удельное и контактное электросопротивления, а также трибологи ческие характеристики композиционных покрытий Ni-C_{60}, полу ченных при разных режимах осаждения. Методики измерени указанных свойств приведены в специальной литературе [4-6] Результаты усреднялись по 10 измерениям на каждом образце.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены средние значения микротвёрдости Hv по крытий Ni и Ni-C_{60} в зависимости от плотности тока *i* при осажде нии. При малых плотностях тока микротвёрдость плёнок никел невысока вследствие крупнокристаллической структуры слоя и составляет 3,5 ГПа. Увеличение плотности тока приводит к уменьшению размера зёрен плёнок и увеличению микротвёрдо сти. При плотности тока 0,7 А/дм^2 наблюдается максимум микротвёрдости. Снижение микротвёрдости при больших плотностях тока объясняется выделением водорода на поверхности катода. Выделение водорода снижает качество покрытия вследствие питтингообразования и образования пористой рыхлой структуры [7].

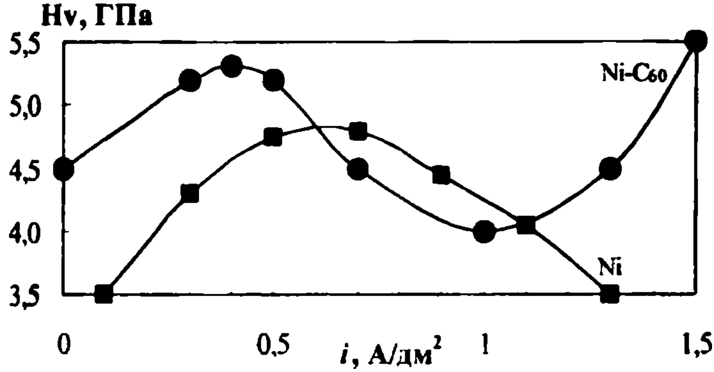


Рис. 1. Зависимость микротвёрдости покрытий от плотности тока при их осаждении.

Изменение микротвёрдости плёнок Ni-C_{60} от плотности тока имеет аналогичную зависимость в диапазоне 0,1...1 А/дм^2. Максимум микротвёрдости наблюдается при плотности тока 0,4...0,5 А/дм^2, и микротвёрдость на 25...30 % больше, чем у плёнок никеля. Добавление фуллеренов в плёнку способствует, по-видимому, измельчению структуры, как и в случае других видов композиционных электрохимических покрытий [8]. Существенное расхождение зависимостей наблюдается при плотностях тока более 1 А/дм^2. По нашему мнению, в этих условиях происходит взаимодействие C_{60} с интенсивно выделяющимся водородом и образование новых фаз, в результате чего микротвёрдость плёнок Ni-C_{60} резко увеличивается.

Зависимость удельного электрического сопротивления ρ плё-

нок $Ni\text{-}C_{60}$ от плотности тока при их осаждении (рис. 2) коррел
рует с зависимостью микротвёрдости, что косвенно подтвержда
общность причин, вызывающих изменения микротвёрдости и
удельного электосопротивления. Удельное электросопротивлен
фуллеренсодержащих плёнок на 6...10 % больше электросопро
тивления плёнок никеля, что может быть объяснено включение
фуллеренов в покрытие.

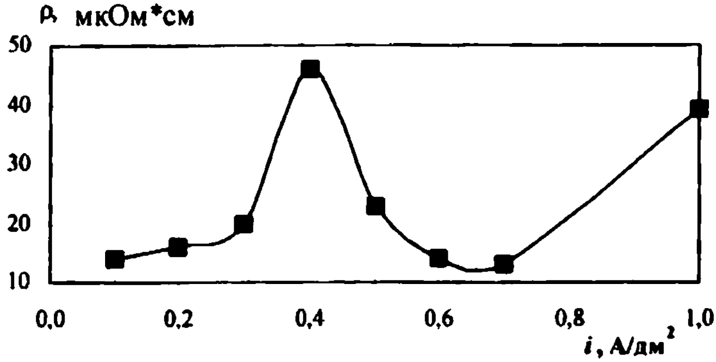


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления покрыт $Ni\text{-}C_{60}$ от плотности тока при осаждении.

На экспериментально определяемые значения удельного эле трические сопротивления материалов покрытий существенн влияние оказывает состояние поверхности (адсобционные, ок ные слои и др.), которое определяет контактное электросопроти ление $R_к$. Зависимость контактного электросопротивления о плотности тока при осаждении для плёнок никеля имеет ярко в раженный минимум при 0,5 А/дм^2 (рис. 3). Отклонение от это значения плотности тока приводит к увеличению контактно электросопротивления, так как в этих условиях снижается като ный выход металла по току, и увеличивается кристаллическая ш роховатость наносимых плёнок [9]. Плёнки $Ni\text{-}C_{60}$ имеют анал гичную зависимость контактного электросопротивления от пло ности тока при осаждении, однако минимум достигается при плотности тока 0,3 А/дм^2. При больших плотностях тока при осаждении по сравнению с никелевыми покрытиями наблюдается более быстрый рост контактного электросопротивления с плотностью тока. Это можно объяснить включением фуллеренов в металлическую матрицу и увеличением удельного электрического сопротивления покрытия. Так как основной механизм доставки молекул C_{60} к катоду обусловлен электрофорезом, то можно предположить, что при плотности тока более 0,3 А/дм^2 ускоряются процессы доставки фуллеренов к катоду.

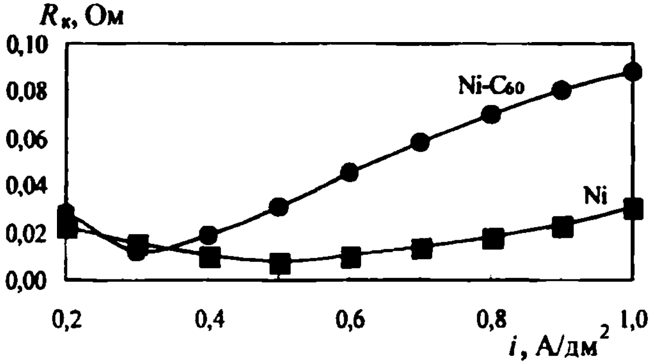


Рис. 3. Зависимость контактного электросопротивления плёнок от плотности тока при осаждении.

Изменение структуры покрытия, включение в него новой фазы отразилось и на трибологических свойствах материала. Коэффициент трения μ для тестовых образцов, покрытых слоем никелем толщиной 1 мкм, быстро увеличивается с количеством циклов n и достигает установившегося значения 0,74 (рис. 4). За 100...150 циклов происходит приработка контртела к поверхности плёнки. Введение в плёнку частиц фуллеренов несколько увеличивает период приработки и снижает коэффициент трения до 0,49...0,59. По нашему мнению снижение коэффициента трения повышение износостойкости покрытий происходит вследствие того, что C_{60} выступает в качестве сухой смазки.

Заключение

В результате проведеной работы установлено, что фуллерены C_{60} включаются в металлическую матрицу, сформированную в процессе электрохимического никелирования. Образование композиционных покрытий «никель–фуллерен» приводит к увеличению микротвёрдости плёнок и их износостойкости. При этом плёнки характеризуются определённым снижением удельной электрической проводимости и увеличением контактного электросопротивления.

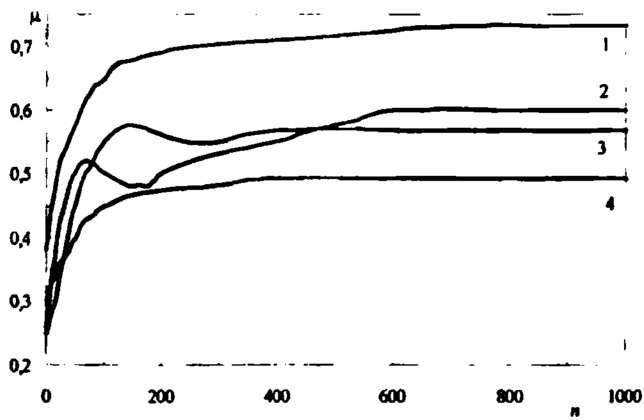


Рис. 4. Зависимости коэффициента трения от количества циклов. Нагрузка на контртело — 2 Н, скорость движения контртела — 4 мм/с. 1 — плёнка Ni; 2, 3, 4 — плёнки Ni-C_{60}; 2 — i = 0,7 А/дм^2; 3 — i = 0,75 А/дм^2; 4 — i = 0,65 А/дм^2.

Литература

1. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33—38.

2. Kouichi Rikitake. Relationships between crystallinity and conductivity in evaporated C_{60} films // Synth. Mat. 1997. V. 86. № 1—3. P. 2357—2358.
3. Дворина Л. А., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Хмыль А. А. Фуллеренсодержащие материалы в науке и технике // Материалы, технология, инструменты. 1998. Т. 3. № 2. С. 129.
4. Ваграмян А. Т., Петрова Ю. С. Физико-механические свойства электролитических осадков.— М.: АН СССР, 1960.— 386 с.
5. Брайнин М. И., Брайнин Э. И. Определение удельной электропроводимости металлов на образцах в форме дисков и листов // Заводская лаборатория. 1967. Т. 33. № 1. С.47—48.
6. Amtler Morton, Ratliff Earl. Sliding wear of inlay clad metals and electrodeposited cobalt-gold // IEEE Trans. Comp. Hybrids and Manuf. Technol. 1983. V. 6. № 1. P. 3—7.
7. Кушнер Л. К., Сурков В. В., Хмыль А. А. Исследование влияния периодических токов на тонкую структуру никелевых покрытий // Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов: Тез. докл. зонал. конф.— Пенза, 1989.— С. 65—66.
8. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы.— М.: Химия, 1983.— 300 с.
9. Кушнер Л. К., Достанко А. П., Хмыль А. А. Гальваническое никелирование изделий электронной техники в нестационарных режимах электролиза // Радиотехника и электроника. 1988. С. 47—49.

PROPERTIES OF THE COMPOSED NICKEL-FULLEREN PLATINGS

Khmyl A. A., Dostanko A. P., Emel'yanov V. A., Shapchitz A .V.
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Shpilevsky M. E.
Belarusian State University, Minsk

Microhardness, conductivity, contact resistance and tribological properties of $Ni\text{-}C_{60}$ platings have been researched. Inclusion of 0,5...0,7 mass percent buckminsterfulleren into nickel matrix increase microhardness up to 5,5 GPa and specific resistance up to 13...46 μOhm·sm. Friction coefficient was decreased from 0,74 for Ni plating to 0,49...0,59 for $Ni\text{-}C_{60}$ plating. The results are considered from a stand point of structural changes caused by fullerenes.

УДК 543.422.27:539.216:546.26.162

ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА (ОБЗОР)

Адашкевич С. В., Вариченко В. С., Зайцев А. М., Лапчук Н. М., Стельмах В. Ф.
Белорусский государственный университет, Минск

На основе обобщения экспериментальных данных по влиянию высокоэнергетичной ионной имплантации на парамагнитные и структурные свойства алмазов предложена модель трека высокоэнергетичного иона в матрице алмаза как одномерного тубуленоподобного элемента в твердотельной матрице.

Среди направлений исследований в современной физике конденсированного состояния в научном и в практическом плане представляется важным изучение низкоразмерных (НР), т. е. нуль-, одно- и двумерных элементов и систем, физические свойства которых принципиально отличаются не только от свойств изолированных атомов и молекул, но и от свойств трехмерных кристаллов, размеры l_i ($i = 1, 2, 3$) которых во всех трех измерениях превышают ~10^{-7} м. Снятие ограничений по одному, двум или трем измерениям определяется размерами, при которых физические свойства элементов и систем начинают удовлетворять условиям трансляционной инвариантности. Величина l_i является параметром материала и может различаться для нуль-, одно- и двумерных образований с одинаковым атомным составом вследствие того, что сами физические свойства этих систем существенно отличаются друг от друга. В определении нижней границы одного из размеров НР элементов целесообразно выделить два класса элементов: класс объектов нанотехнологии ($10^{-8}...10^{-10}$ м) и промежуточный класс ($10^{-7}...10^{-8}$ м) между объектами субмикротехнологии и нанотехнологии. Ясно, что с учетом взаимодействия индивидуальные свойства отдельных НР элементов неизбежно меняются. Заметим, что нуль-, одно- и двумерные элементы, находящиеся, помещенные либо созданные в упорядоченной твердотельной матрице, могут проявлять свойства более высокой размерности вследствие взаимодействия как между собой, так и с матрицей.

Экспериментальные исследования свойств НР элементов успешно проводятся на их ансамблях интегральными методами, к которым относятся и радиоспектроскопические. При этом наиболее полную информацию об индивидуальных свойствах отдельного элемента можно получить путем изучения свойств ансамбля элементов в зависимости от их концентрации, либо изучением отклика свойств ансамбля на меняющееся по интенсивности внешнее воздействие. Ряд характеристик элемента, например геометрия, может быть достаточно просто и надежно установлен радиоспектроскопическими методами из свойств ансамбля.

В работе рассмотрен новый класс одномерных систем и способ их формирования, развиты методы диагностики их свойств. Новизна класса состоит в том, что одномерные элементы, обладая собственным пространственным упорядочением атомов, представляют собой объемную сверхрешетку в трехмерной кристаллической матрице из тех же атомов. Новизна способов формирования НР структур обусловлена тем, что НР элементы создаются при ионной имплантации, в том числе высокоэнергетичных ионов, что актуально для современной физики взаимодействия высокоэнергетичных частиц с веществом.

Одномерные фуллереноподобные (типа тубуленов) структуры нового класса были сформированы в алмазах, имплантированных высокоэнергетичными ионами ~1...6 МэВ/а.е.м. Алмаз наиболее подходит для решения данной задачи вследствие метастабильности и простоты решетки. Представленные результаты показывают, что с помощью ионно-лучевой технологии может быть получена объемная сверхрешетка одномерных элементов с $10^{-7}...10^{-9}$ м размерами и обладающих свойствами, перспективными для создания приборов новых типов.

Исследовались образцы Ia и IIa природного алмаза, имплантированные ионами меди (63 МэВ, $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$), неона (26,7 МэВ, $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$) и никеля (335 МэВ, $5 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{13}$, $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$) вдоль кристаллографических направлений <111>, <100>, <110>. Основные результаты по идентификации одномерных структур, а также их физические характеристики получены методом ЭПР [1]. Было установлено, что ряд радиоспектроскопических свойств данных объектов принципиально новый, основные из них: суперлинейная кинетика резонансного поглощения, появление дополнительного сдвига фазы регистрируемого сигнала поглощения по отношению к высокочастотной модуляции в отсутствии насыщения, аномальное возрастание интенсивности поглощения с увеличением частоты модуляции статического поля (в отсутствие насыщения), суперлоренцева форма линий резонансного поглощения. Кроме того, анализировались также анизотропия g - фактора превалирующей линии ЭПР и линий точечных центров, входящих в дефектную структуру имплантированного слоя, особенности пространственно-временной делокализации зарядов и др.

Результаты исследований позволяют конкретизировать модель треков в алмазе, высказанную в [2-5], уточнить модель самого процесса трекообразования в твердых телах, развиваемую в [6-9].

Возможность создания в результате ионного воздействия разнообразных структур отмечалась в [10-12]. Установлено, что треки, образующиеся в одном и том же материале, могут отличаться по форме и размерам поперечного сечения и другим физическим характеристикам, могут быть непрерывными либо дискретными. В [3] высказано предположение, что в алмазе имеет место одновременное протекание механизмов "кулоновского взрыва" и теплового. Все модели трекообразования вызывают затруднения при объяснении механизма образования дискретных треков.

Нам представляется более вероятной следующая модель дискретного трекообразования. Трансформация ближнего порядка и электронных связей совокупности атомов, участвующих в формировании трека, является осциллирующей функцией энергии вторичных. Роль вторичных δ-электронов сводится к стимуляции вдоль пути иона процессов конденсации такой атомной структуры, которая "соответствует" энергии вторичных δ-электронов. При этом будет иметь место резонансный захват δ-электронов при совпадении их энергии с энергетическими уровнями совокупности атомов как нульмерных динамических элементов —зародышей новой фазы. Само образование δ-электронов может быть результатом резонансной перезарядки с осцилляционным механизмом. При высокоэнергетичной имплантации достигается высокая степень ионизации и самих имплантируемых атомов, заряд которых в начале пробега практически равен заряду ядра. Данное обстоятельство обеспечивает ряд вариантов резонансной перезарядки. Во-первых, возможен захват высокоэнергетичным ионом электрона на внутреннюю оболочку непосредственно из внутренней оболочки (δ-электроны образуются в результате оже-процесса на атоме матрицы). Во-вторых, существуют возможности резонансного захвата электронов из более высоких энергетических состояний атома матрицы первоначально на возбужденное состояние иона с последующей рекомбинацией. Процесс резонансной перезарядки реализуется с наибольшей вероятностью, когда проекция импульса соответствующих атомов среды совпадает или близка к импульсу иона. В данной модели объясняется направленность потока вторичных δ-электронов вдоль пути.

Следует подчеркнуть, что именно многообразие устойчивых форм углерода обеспечивает условия для создания новых структур методом ионной имплантации.

Основой для установления структуры треков могут служить углеродные элементы, подобные остову транс-полиацетилена. Существенным моментом здесь является совпадение g-факторов солитонов в транс-полиацетилене [13-15] с g-факторами доминирующих ПЦ в имплантированном алмазе [11]. Такие элементы могут выделяться и в основе конструкции фуллеренов и тубуленов. Это дает возможность интерпретировать данные по ЭПР треков как одномерных структур при имплантации вдоль <111> в виде полой трубки с поперечными размерами нанодиапазона, поскольку ее образование в алмазе более выгодно при имплантации ионами с энергией ~1...6 МэВ/а.е.м., чем рекристаллизация. Данная модель согласуется с результатами работы [16], в которой методом туннельной спектроскопии в алмазе, имплантированном высокоэнергетичными ионами криптона, обнаружены аксиально-симметричные участки поверхности диаметром 3...20 нм, соответствующие треку отдельного иона или нескольких ионов.

Отметим, что если при имплантации вдоль <111> одномерный элемент представляет собой тубулен, имеющий осевую симметрию, то при <100>-имплантации трек имеет гофрированную форму с лепестками, оси которых перпендикулярны направлению имплантации и принадлежат совокупности осей <100> исходной матрицы. На возможность существования углерода в форме нанотубуленов указывает ряд авторов [17], что дополнительно свидетельствует в пользу предлагаемой модели одномерных структур нового класса. Хотя сообщение о модели нановолоконной фазы углерода появилось сравнительно недавно, в настоящее время в данной области продолжаются интенсивные исследования. Как известно, нанотубулены были получены различными методами: электронно-лучевымого испарения в вакууме [18], в дуговом разряде [19], испарением в атмосфере инертных газов с металлокатализаторами [20].

Литература

1. Ерчак Д. П., Ефимов В. Г., Стельмах В. Ф. // ЖПС. 1997. № 4. С. 421.
2. Вариченко В. С., Дидык А. Ю., Зайцев А. М., Мельников А. А., Скуратов В. А., Стельмах В. Ф., Шестаков В. Д., Ткачев В. В. Способ легирования твердых тел // а.с. СССР 1603858 А (1990).
3. Zaitsev A. M. // Materials Science and Engineering. 1992. 11. P. 179—190.
4. Didyk A. Y., Varichenko V. S. // Radiation Measurements. 1995. 25. P. 119—124.
5. Вариченко В. С., Зайцев А. М., Стельмах В. Ф., Ткачев В. В., Челядинский А. Р. Камера высокого давления // а.с. СССР 1391696 А1 (1988).
6. Dobelli M., Jones T. J., Lee A., Livi R. P., Tombrello T. A. // Brown Bag Preprint Series in Basic and Applied Science. 1990. 96. P. 30.
7. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. Nuclear Tracks in Solids // Principles and Application, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London. 1975.
8. Katz R. //Nuclear Track Detection. 1978. 2. P. 1.
9. Давыдов А. А., Калиниченко А. И. В сб.: “Вопросы атомной науки и техники”, Харьков. 1985. 3 (36). С. 27—30.
10. Erchak D. P., Penina N. M., Stelmakh V. F., Tolstykh V. P., Zaitsev A. M., The 7th International Conference “IBMM-90”, Abstracts, Knoxville, USA, 1990. P. 313.
11. Erchak D. P., Efimov V. G., Zaitsev A. M., Stelmakh V. F., Penina N. M., Varichenko V. S., Tolstykh V. P. // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. 1992. 69. P. 443—451.
12. Вариченко В. С., Дидык А. Ю., Мартинович В. А., Ерчак Д. П., Пенина Н. М., Зайцев А. М., Стельмах В. Ф., Фарнер В. Р. Парамагнитные свойства алмаза, модифицированного

облучением высокоэнергетичными ионами // Препринт ОИЯИ РАН, Дубна, P14-95-181 (1995).
13. Erchak D. P., Ulyashin A. G., Gelfand R. B., Penina N. M., Zaitsev A. M., Varichenko V. S., Efimov V. G., Stelmakh V. F. // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. 1992. 69. P. 271.
14. Heimann R. B. // Diamond & Related Materials, 1994. 3. P. 1151—1157.
15. MacDiarmid A. G., Heeger A. J. // Molecular Electronic Devices. 1982. P 259—271. New York and Basel.
16. Ertchak D. P., Efimov V. G., Varichenko V. S., Stelmakh V. F., Zaitsev A. M., Alexander H., Wattenbach M., Conference "Diamond — 1996", Tours, France, Abstracts.
17. Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R. // Review of Modern Physics. 1988. V. 60. № 3. P. 781—850.
18. Chernosatonskii L. A., Kosakovskaja Z. Ja., Fedorov E. A. // Physics Letters A. 1995. 197. P. 40.
19. Kosaka M., Ebbesen T. W., Hiura H., Tanigaki K.// Chemical Physics Letters. 1995. 233. № 1, 2. P. 47—51.
20. Hare P., Hsu K., Kroto H. W., Lappas A., Maser W., Pierik A. J., K. Prassides, Taylor R., Terrones M., D. R. M. // Extended Abstracts of 187th Meeting of Electrochemical Society, Reno, Nevada. 1995. P. 191.

FULLERENELIKE STRUCTURES IN A DIAMOND MATRIX

Adashckevich S. V., Varichenko V. S., Zaitsev A. M., Lapchuk N. M., Stelmakh V. F.

Belarusian State University, Minsk

Using generalization of experimental data on influence of high-energy ion implantation upon paramagnetic and structural diamonds properties the model of a high-energy ion track in a diamond matrix as one-dimensional tubulenelike element in a solid-state matrix has been suggested.

УДК 543.422.27:546.26

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В., Шпилевский Э. М.
Белорусский государственный университет, Минск
Жуковский П. , Карват Ч.
Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В рамках модели системы ПМЦ с различающимися временами релаксации обсуждается влияние молекулярного кислорода на парамагнитные свойства углеродных материалов, которые содержат одномерные фуллереноподобные (тубуленоподобные) структуры, формирующиеся на конечной стадии пиролиза исходных волокнистых углеродсодержащих материалов и их аналогов. Показана возможность формирования линии суперлоренцевой формы спектров ЭПР, характеризующейся более пологим спадом крыльев по сравнению с лоренцевой формой, при сорбции фуллереноподобными структурами парамагнитных молекул кислорода. Введены количественные параметры для ее анализа. Разработаны физические основы оценки сорбционных свойств карбонизованных веществ и идентификации наличия в них фуллереноподобных структур.

Практически с самого открытия метод ЭПР стал применяться для исследования структурных особенностей природных углей и термообработанных углеродсодержащих материалов, являющихся промежуточными продуктами при получении активных углей. Принципиальные проблемы, возникшие при изучении данных объектов, сформулированы еще в [1]. В частности, было обнаружено аномальное уменьшение сигнала ЭПР парамагнитных центров (ПМЦ) в ряде углеродных веществ при адсорбции кислорода на величину, соответствующую нескольким десяткам ПМЦ на одну молекулу кислорода. При этом концентрацию ПМЦ определяли по формуле [1]

$$N = aI_{max} (\Delta H_{max})^2, \qquad (1)$$

где I_{max} — амплитуда производной сигналов поглощения, ΔH_{max} — ширина линии, a — постоянный коэффициент.

Также наблюдалось уменьшение насыщения, амплитуды при некотором уширении линий спектра ЭПР после напуска воздуха по сравнению с вакуумом. Несмотря на многочисленные работы, проведенные в течение нескольких десятков лет, не было предложено ни модели спинового взаимодействия, ни структурных моделей углеродных веществ для интерпретации совокупности данных явлений [2].

Для объяснения указанных фактов, предлагается учесть воздействие парамагнитных молекул кислорода на время продольной релаксации T_1 ПМЦ. Рассматривая молекулу кислорода как трехуровневую систему, можно показать, что время T_1 локализованного углеродного центра, обусловленное непосредственным ее действием как центра с малым временем релаксации, определяется из отношения [3]

$$T_1 = (2/3)R^6(1 + \omega^2(\tau_O)^2)/(\hbar^2\gamma^4\tau_O\sin^2 2\theta), \qquad (2)$$

где R — расстояние между молекулой кислорода и углеродным ПМЦ, ω — резонансная циклическая частота, τ_O — время продольной релаксации спина молекулы кислорода, $\hbar$ — постоянная Планка, γ — гиромагнитное отношение, θ — угол между направлением постоянного магнитного поля и линией, соединяющей указанные центры.

В случае делокализации неспаренного электрона углеродного ПМЦ по системе π-связей одномерной фуллереноподобной (тубуленовой) структуры имеет место уменьшение эффективного значения $R_{эфф}$ по сравнению с R. Для оценки $R_{эфф}$ можно рассмотреть ситуацию взаимодействия молекулы кислорода и делокализованного по отрезку неспаренного электрона (молекула, представляемая как точка, и отрезок находятся на одной прямой). Тогда

$$(R_{эфф})^{-6} = \int_{a_{min}}^{a_{max}} (a_{max}-a_{min})^{-1} R^{-6} dR = ((a_{min})^{-5}-(a_{max})^{-5}) / (5(a_{max}-a_{min})), \quad (3)$$

где a_{min} и a_{max} - минимальное и максимальное расстояния между молекулой и областью делокализации.

С учетом соотношения неопределенности имеем для естественной ширины спин-пакета, определяемой продольным временем релаксации

$$\Delta H_{max} = 1/(\gamma T_1). \quad (4)$$

В [4] было показано, что $\tau_O \sim 10^{-11}$ с, т.е. $\omega\tau_O \sim 1$, что соответствует минимуму функции $T_1(\tau_O)$. Таким образом, при достаточно малых расстояниях молекула кислорода существенно, на несколько порядков, уменьшает времена релаксации ближайших углеродных центров. Тогда при относительно больших локальных концентрациях ($10^{19}...10^{21}$спин/г) углеродных центров, делокализованных по фуллереноподобным структурам, вступает в действие "эстафетный механизм", суть которого состоит в следующем. Парамагнитные молекулы кислорода существенно уменьшают времена релаксации ближайших углеродных ПМЦ. В свою очередь, эти центры сами становятся центрами с короткими временами релаксации и уменьшают времена релаксации своих собственных соседей, более удаленных от молекул кислорода. Те, в свою очередь, уменьшают времена релаксации еще более удаленных ПМЦ и т.д. Таким образом, углеродные ПМЦ "по эстафете" передают друг другу первичное воздействие молекул кислорода. Можно показать, что углеродные ПМЦ с короткими временами релаксации уменьшают времена релаксации других углеродных центров в соответствии с выражением [3]

$$T_1{}' = 16/9(R_{эфф})^6(1 + \omega^2T_1{}^2)/(\hbar^2\gamma^4T_1\sin^2 2\theta). \qquad (5)$$

Для спектров ЭПР углеродных материалов с делокализованными по тубуленоподобным структурам ПМЦ, находящимися под влиянием адсорбированных молекул кислорода, было проведено машинное моделирование. Эффективное расстояние взаимодействия $R_{эфф}$ оценивалось с помощью формулы (3).

В результате моделирования установлено: насыщение линии спектров ЭПР углеродных ПМЦ, находящихся под влиянием молекул кислорода уменьшается; наблюдается уширение данной линии; истинная интегральная интенсивность не отличается от исходной, в то время как амплитуда сигнала I_{max} и интегральная интенсивность, определяемая с помощью (1) существенно уменьшается. Линия характеризуется при этом значительно более пологим спадом крыльев по сравнению с линией лоренцевой формы. Логично назвать такую форму линии — суперлоренцевой.

С целью введения количественного параметра для анализа формы линии обратимся к методу линейных анаморфоз для лоренцевой формы линии [1]. При лоренцевой форме получается прямая. Если исследуемая линия имеет более крутой спад (гауссова или лоренц-гауссова форма), то кривая линейной анаморфозы будет удаляться вверх от прямой линии, т.е. она будет иметь положительную вторую производную. При более пологом спаде (суперлоренцевая форма) вторая производная будет отрицательной. Назовем *основной степенью суперлоренцевости* (bsl) значение второй производной кривой линейной анаморфозы лоренцевой формы линии, взятой со знаком минус. Тогда, если bsl > 0, линия имеет суперлоренцевую форму, если bsl = 0 — лоренцевую форму линии, если bsl < 0, линия обладает гауссовой или промежуточной лоренц-гауссовой формой. На рис. изображен график bsl (x) линии суперлоренцевой формы.

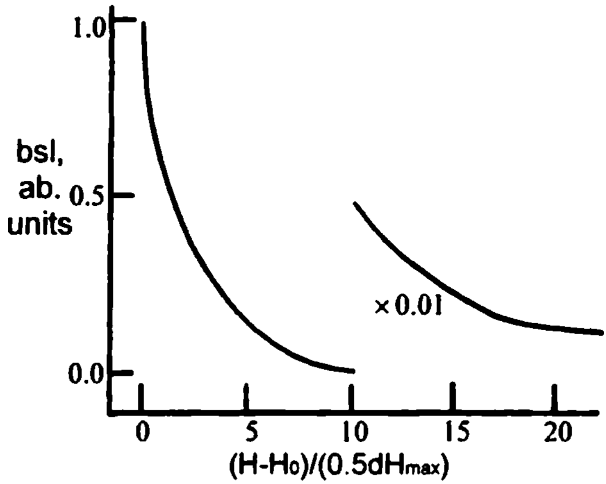


Рис. График нормированной функции bsl (x) для линии ЭПР невакуумированного образца монокарбоксилцеллюлозы, термообработанного при 600 °C.

Фибриллярная структура волокон целлюлозы предопределяет формирование одномерных фуллереноподобных структур при 600...800 °C отжиге. Линия ЭПР вакуумированных образцов имеет ширину ~1 Гс. При напуске воздуха они уширяются более чем в 10 раз (при одновременном формировании суперлоренцевой формы линии). Следует заметить, что данное поведение спектров ЭПР можно объяснить только наличием в образцах фуллереноподобных структур. Действительно предложенная модель, хорошо описывающая экспериментальные факты, требует делокализации ПМЦ по системе π-связей структурных фрагментов. В то же время узкая линия вакуумированного образца указывает на отсутствие анизотропии g-фактора, что делает неудовлетворительным предположение о делокализации ПМЦ по фрагменту графитовой структуры и должно иметь место при делокализации по фуллереноподобным структурам. Спектры ЭПР фюзенов природных углей также характеризуются подобным поведением [5]. Кроме того, фюзены, являющиеся продуктами обуглероживания древесных материалов, имеют общие генетические корни с исходной целлюлозой. Можно сделать вывод, что фюзены природных углей также имеют одномерные фуллереноподобные структуры. Аналогичное со спектрами карбонизованной целлюлозы поведение спектров ЭПР термообработанных сахарных коксов и других искусственных углеродсодержащих материалов [1] позволяет предположить, что и они содержат фуллереноподобные структуры.

Пользуясь результатами модели "кислородного эффекта" и его связи со структурой [3], можно предложить физические основы метода оценки сорбционных свойств углеродных материалов и наличия в них фуллереноподобных структур путем сравнения линии ЭПР вакуумированных и невакуумированных образцов. При малой сорбционной способности и отсутствии фуллереноподобных структур параметры спектров в обоих случаях практически не различаются. При формировании фуллереноподобных структур, способствующих вступлению в действие эстафетного механизма, и все еще малой сорбционной способности форма линии вакуумированного образца не будет суперлоренцевой. Амплитуда сигнала невакуумированного образца будет в несколько раз меньше, а ширина в несколько десятков раз больше по сравнению с вакуумированным образцом. Именно в этом случае для невакуумированных образцов характерны максимальные значения bsl. При высокой сорбционной способности и наличии фуллереноподобных структур наблюдается суперлоренцевая форма линии даже у вакуумированных образцов из-за наличия в порах остаточных молекул кислорода. Ширина линии ~1 Гс. При напуске кислорода происходит падение в несколько десятков-сотен раз амплитуды и ширины линии.

Литература

1. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов Л. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: изд.-во СО АН СССР.— 1962.— С. 216—220.
2. Stankowski J. EPR of grafite and fullerene // Abstracts of Specialized Colloque AMPERE/RAMIS'97, XVII Conference on Radio- and Microwave Spectroscopy. 1997. L-4.
3. Стригуцкий Л. В. Влияние магнитных центров с короткими временами релаксации на спектры ЭПР углеродных материалов // Автореферат днс... канд. ф.-м. наук. Минск: Технопринт, 1999. С. 21.
4. Юдин Е. П. Электронный парамагнитный резонанс газообразного кислорода в смесях с различными газами // Журнал прикладной спектроскопии, 1974. Т. XX. Вып. 5. С. 866—870.
5. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев: Наукова думка.— 1988. —192 с.

THE OXYGEN EFFECT INFLUENCE ON PARAMAGNETIC PROPERTIES OF FULLERENE-LIKE STRUCTURES

Stelmakh V. F, Stryhutski L. V., Shpilevsky E. M.
Belarusian State University, Minsk
Zukowski P., Karwat Cz.
Lublin Technical University, Lublin, Poland

A model of the interaction between oxygen molecules and carbon paramagnetic centres as centres with various relaxation times has been proposed. "Relay-race mechanism" concept has been introduced in which the transmission of initial effect of oxygen molecule with carbon centres are considered. This model explains the anomaly decrease of registered intensity during oxygen molecules admission. Possibility

for the formation of a superlorentz form, characterised by shallower slope of the wings as compared with the lorentz form has been demonstrated. Quantitative parameters for the line form analysis have been introduced. It has been proved that heated cellulose samples and fusain of natural coals contain tubulene-like structures. The physical bases of methods for evaluation of adsorption properties and fullerene-like structure existence have been worked out.

УДК 543.422.27:539.216:546.26.162

ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАМЕННЫХ УГЛЯХ

Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф.
Белорусский государственный университет, Минск
Михнов С. А.
Институт молекулярной и атомной физики НАНБ, Минск
Фролков Г. Д.
МакНИИ, г. Шахты, Россия
Партыка Я., Венгерэк П.
Люблинский технический университет, Польша

Антрациты рассматриваются в качестве сырья для получения фуллеренов, а метод радиоспектроскопии как способ экспресс-диагностики углеродного сырья. Анализируются особенности влияния размеров, формы и структуры образцов антрацитов на сигналы ЭПР. Показано, что совокупность особенностей регистрируемых спектров ЭПР углей высоких степеней метаморфизма связана с влиянием высоких концентраций локализованных спинов на условия регистрации, а также с особенностями их пространственно-временной делокализации в фуллереноподобных структурах углей.

Атомы углерода способны образовывать целый ряд аллотропных форм, значительно различающихся структурой и физико-химическими свойствами — от монокристаллов алмаза и графита до структур менее упорядоченных, квазиаморфных. Для ряда направлений фундаментальной науки и технических приложений аллотропные формы углерода стали модельными объектами. Термины "алмазоподобные", "графитоподобные" вошли в арсенал понятий и концепций, широко используемых при описании свойств структурно- и химически различных твердых тел.

Открытие еще одной аллотропной формы углерода-фуллерена-не только принципиально для технологий и материаловедения, но и является стимулом для дальнейшего развития, уточнения и даже пересмотра концепций, понятий, моделей строения веществ. Другими словами, можно ожидать, что термины "фуллереноподобные элементы, структуры" станут такими же привычными, как и понятия "алмазоподобные, графитоподобные"... Понятие "фуллереноподобный" даже более предпочтительно для описания микроскопических (наноскопических) особенностей структуры вещества в связи со своими размерами и формой (0-, 1-размерностью).

К фуллереноподобным элементам, структурам можно отнести не только замкнутые однослойные и многоатомные 0-мерные углеродные образования с $n \gg 60$, но и одно- и многослойные 1-мерные тубелены, многослойные ультрадисперсные кластеры с различным упорядочением, их сростки и агрегаты. Подчеркнем, что в отличие от 2-мерных графитоподобных структур, фуллереноподобные элементы имеют более низкую размерность. Идеальные фуллереноподобные элементы имеют замкнутую систему σ-связей и способны к агрегатированию через π–сопряжения.

Модели фуллереноподобных структур различных видов стали широко обсуждаться в научных публикациях в связи с особенностями физического структурирования углеродных атомов в процессе пиролиза органических волокон и сеток, трекообразования в монокристаллах алмаза при высокоэнергетичной ионной имплантации, при сопоставлении моделей структуры каменных углей, их метаморфизма, установлении роли структурно-физических факторов в формировании критических состояний в углях, проявляющихся в опасных газодинамических явлениях.

В промышленной технологии получения фуллеренов в качестве исходного сырья, как правило, используется технический графит. Поиск более дешевых источников сырья для синтеза фуллеренов продолжается. Исследования антрацита необходимы для уточнения его структуры и возможности использования в качестве сырья для получения фуллеренов.

Исследования ЭПР в каменных углях традиционно проводятся на порошках [1, 2]. Естественно, при измельчении угля можно ожидать нарушения его структуры, усиления адсорбционных процессов и, возможно, химических реакций. В связи с этим параметры парамагнитного поглощения порошка и монолитных образцов могут различаться. В данной работе изучены свойства парамагнитного поглощения в основном монолитных образцов на спектрометре SE/X-2544 (RadioPAN).

Снижение добротности резонатора при помещении образца зависело от его ориентации и достигало наибольшего значения при ориентации $\mathbf{X} \perp \mathbf{H}_1$, где $\mathbf{H}_1$ — вектор магнитной компоненты поля СВЧ, а **X** — длинное ребро образца.

Спектры ЭПР образца с размерами 7x3x3 мм^3 представлены на рис. 1. Кривые 2 и 3 зарегистрированы в номинальном режиме, т.е. при включенной автоподстройке частоты (АПЧ) клистрона по частоте рабочего резонатора при прямом (с возрастанием магнитного поля, кривая 2) и обратном сканировании (кривая 3). В обоих случаях наблюдаются скачки интенсивности, а форма спектров различна. Скачки интенсивности отсутствуют при регистрации без АПЧ (кривая 1). Наблюдаемая при этом асимметричная линия имеет ширину $\Delta H = 0{,}025$ мТл.

На величину спектрального интервала между скачками интенсивности (ширину гистерезиса) влияют мощность СВЧ-излучения P_1 и добротность резонатора. При увеличении P_1 ширина гистерезиса уменьшается, а при снижении добротности (например, при увеличении объема образца или при внесении поглотителя) — растет. Наибольшее значение ширины гистерезиса (0,55 мТл) получено при $\mathbf{X} \perp \mathbf{H}_1$.

При объеме образца < 20 мм^3 гистерезис отсутствует. Он не наблюдается и для больших образцов, у которых ширина линии

ЭПР > 0,1 мТл. Для образца объемом 50 $мм^3$ в зависимости от его ориентации наблюдаются три формы линии ЭПР: в виде сигнала дисперсии и с отношением низкополевой А к высокополевой В частей ее амплитуды как А/В>>1, так и А/В<<1.

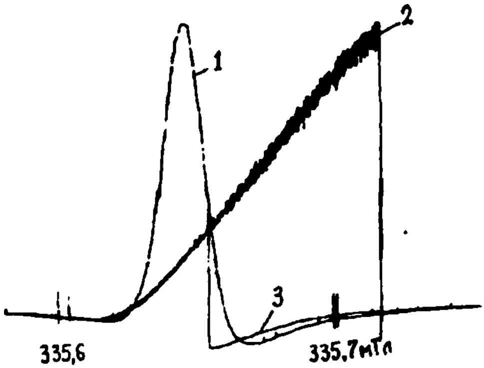


Рис. 1. Спектры первой производной сигнала ЭПР образца антрацита 7х3х3 $мм^3$, $X \perp H_1$ без АПЧ (1) и с АПЧ при увеличении H_0 (2) и уменьшении H_0 (3); P_1 = 3 мВт, метки —через 0,1 мТл.

Ширина линии ЭПР коррелирует с проводимостью образца. Так, для образцов объемом ~0,5 $мм^3$, выколотых из одного куска, величина ΔH колебалась в пределах от 0,018 по 0,11 мТл, а проводимость, измеренная для образцов длиной 7 мм — от 0,09 по 0,25 $Ом^{-1}см^{-1}$. После отжига в вакууме при 950 °С в течение 30 мин проводимость составила 28 $Ом^{-1}см^{-1}$, а ΔH — 2,2 мТл. Ширина практически симметричной линии порошка антрацита на воздухе составила 15 мТл; после откачки воздуха (до давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.) — 0,145 мТл, а после заполнения ампулы толуолом — 0,45 мТл.

Результаты исследований интенсивности парамагнитного поглощения в зависимости от мощности СВЧ-излучения $P_1^{1/2}$ представлены на рис. 2. Кривая 2 на рис. 2 отражает изменение интенсивности поглощения рубина, размещенного в центре резонатора, от $P_1^{1/2}$. Зависимость имеет слабо выраженную тенденцию к насыщению. В случае монолитного образца объемом 0,5 мм^3, для которого наблюдается симметричная линия ЭПР, зависимость от $P_1^{1/2}$ представляет собой колоколообразную кривую с максимумом при $P_1 = 34$ мВт (рис. 2, кривая 1). Аналогичный вид зависимости получен для монолитных образцов объемом 8, 27, 32 и 63 мм^3, для которых линия поглощения имеет асимметрию типа Дайсона [3] или форму сигнала дисперсии.

Суперлинейная зависимость, подобная зависимости для имплантированного алмаза [4], наблюдается для порошков антрацита (кривая 5) и углеродного стержня для спектрального анализа (кривая 4). Кривая 5 измерена для порошка антрацита, смоченного толуолом. Аналогичный вид зависимости имеет место для порошка, размещенного в вакуумированной ампуле.

Таким образом, явление гистерезиса в спектрах ЭПР антрацитов, скачкообразные изменения их интенсивности проявляются при одновременном сочетании трех условий: высокая абсолютная концентрация парамагнитных центров в образце; малая ширина спектральных линий; существенные диэлектрические потери, вносимые образцом в рабочий резонатор.

Такое сочетание свойств образца приводит к формированию сложной СВЧ-системы "рабочий резонатор — образец", которая и обеспечивает нестандартный режим работы блока АПЧ: захват частоты генератора СВЧ не рабочим резонатором, а "высокодобротным резонатором образца", частота которого изменяется магнитным полем.

В свою очередь, необычное сочетание характерных для антрацита парамагнитных свойств (аномально узкая ширина линии ЭПР, ее форма и значение g-фактора при заметной электропроводности и гетерогенной структуре вещества) требует привлечения для их интерпретации механизмов пространственно-временной делокализации электронов в особом структурном окружении —наличия в антраците фуллереноподобных элементов и структур. Формирование таких структур предопределяется процессами метаморфизма преимущественно одномерных исходных углеводородных систем. Петрографические исследования каменных углей согласуются с такой моделью [5].

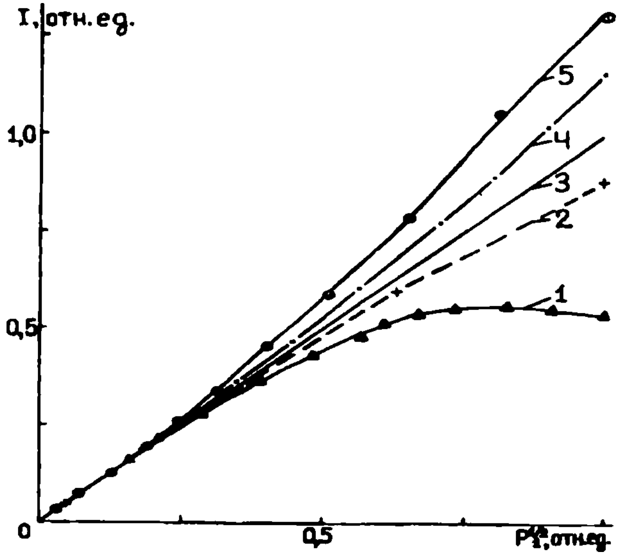


Рис. 2. Зависимость интенсивности I линии ЭПР от мощности СВЧ-излучения $P_1^{1/2}$ для образца антрацита объемом 0,5 мм^3 (1), рубина (2), линейная зависимость I от $P_1^{1/2}$ (3), порошка спектрального углерода (4), порошка антрацита в толуоле (5).

Литература

1. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс // Москва. 1961.
2. Власова М. В., Каказей Н. Г. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах // Киев. 1979.

3. Dyson F. J. // Phys. Rev. 1955. 98. P. 349—359.
4. Ерчак Д. П., Ефимов В. Г., Стельмах В. Ф. // Журн. Прикл. Спектр. 1997. № 4. С. 421—447.
5. Еремин И. В., Лебедев В. В., Шикарев Д. А. Петрография и физические свойства углей.— Москва: Недра. —1980. 183 с.

FULLERENELIKE STRUCTURES IN A COAL

Adashckevich S. V., Stelmakh V. F.
Belarusian State University, Minsk
Mikhnov S. A.
Institute of Molecular and Atomic Physics of NASB, Minsk
Frolkov G. D.
MakSI, Shakhty, Russia
Partyka Ja., Wegierec P.
Lublin Technical University, Poland

The features of influencing of the anthracites sizes, shape and structure on signals EPR are analyzed. The anthracites esteem as materials for obtaining fullerenes, and method of radiospectroscopy as a express — diagnostic way of carbon raw. It is showed, that the combination of registered spectra EPR features of metamorphism high degree coal is connected to influencing of high concentrations of the localized spins on conditions of registration, and also with features of their time-space delocalization in coal fullerenelike structures.

УДК 541.67 + 541.142

АККУМУЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Тарасов Б. П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Представлен обзор данных по сорбции водорода углеродными наноматериалами — фуллеренами, одностенными нанотрубками и графитовыми нановолокнами.

Прогресс в массовом использовании водорода в качестве экологически чистого источника энергии, во многом, зависит от решения проблемы эффективного способа его хранения и транспортировки. Однако, ни один из применяемых в настоящее время методов хранения водорода (под высоким давлением, в жидком состоянии, в гидридах металлов и интерметаллических соединений, в адсорбированном состоянии при пониженных температурах) (табл. 1) не удовлетворяет предъявляемым требованиям, например, Департамента энергетики США (нужны мобильные системы хранения, содержащие водород по массе - более 6,5 %, по объему — более 63 кг/м^3) или Международного энергетического агентства (системы хранения должны содержать не менее 5 масс. % водорода и выделять его при температуре не выше 373 К).

Для использования в качестве водородаккумулирующих матриц в настоящее время наиболее перспективными представляются углеродные материалы, особенно в связи с открытием фуллеренов, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7,7 масс. % водорода.

В этом сообщении представлен обзор данных по сорбции водорода углеродными наноматериалами — фуллеренами, нанотрубками и нановолокнами.

Таблица 1. Традиционные методы хранения водорода

Методы хранения водорода	**Содержание водорода в сорбенте, масс. %**	**Объемное содержание водорода, кг/м³**	Примечания
Газообразный H_2 (300 K, 10 МПа)	100	7,7	Большая масса тары, малая объемная емкость
Жидкий H_2 (20 K)	100	71	Большие потери, высокая стоимость
Металлогидридный			Недостаточная емкость, Необходимость подогрева, Чувствительность к примесям
TiH_2	4,0	150	
MgH_2	7,6	120	
$LaNi_5H_{6,7}$	1,4	85	
$TiFeH_2$	1,9	96	
Mg_2NiH_4	4,0	81	
Криоадсорбционный			
Активированный уголь (155 K, 6,9 МПа)	0,05...2	~1...2	Необходимость охлаждения и компримирования

Ранее нами были подробно изучены химические превращения в системах фуллерен-металлическая фаза-водород в широком интервале давлений и температур [1-5]. Гидрирование при давлениях 1,0...5,0 МПа и температурах 573...673 K приводит к образованию смеси гидридов металлов и гидридофуллеренов $C_{60}H_x$ (максимальный состав $C_{60}H_{36}$):

$$\{C_{60} + M\} + H_2 \xrightarrow{1\ldots5\ \text{MPa},\ 570\ldots670\text{K}} \{C_{60}H_x + MH_y\}.$$

При нагревании полученной смеси до 800 К происходит дегидрирование с образованием фуллерен-металлических композиций:

$$\{C_{60}H_x + MH_y\} \xrightarrow{<600\ \text{K}} \{C_{60}H_x + M\} \xrightarrow{\sim800\ \text{K}} \{C_{60} + M\}.$$

Нагревание выше 950 К приводит в ряде случаев к реакции образования карбидов металлов.

При взаимодействии специально синтезированных фуллеридов $C_{60}Pt$ и $C_{60}Pd_{4,9}$ с водородом в зависимости от условий гидрирования образуются или водородные соединения металлофуллеридов или смесь гидрофуллеренов и Pt или PdH_y:

$$C_{60}Pt + H_2 \xrightarrow{1\ldots3\ \text{MPa},\ 400\ldots550\text{K}} \langle C_{60}PtH_x\rangle$$

$$C_{60}Pt + H_2 \xrightarrow{1\ldots3\ \text{MPa},\ 600\ldots700\text{K}} C_{60}H_x + Pt$$

$$C_{60}Pd_{4,9} + H_2 \xrightarrow{1\ldots3\ \text{MPa},\ 400\ldots550\text{K}} \langle C_{60}Pd_{4,9}H_x\rangle$$

$$C_{60}Pd_{4,9} + H_2 \xrightarrow{1\ldots3\ \text{MPa},\ 600\ldots700\text{K}} C_{60}H_x + PdH_y.$$

При нагревании до 800 К весь водород выделяется из гидрофуллерена, а образующаяся смесь фуллерита с металлом (Pd, Pt) может быть повторно прогидрирована с образованием смеси гидрофуллерена с PdH_y или Pt [6, 7].

При взаимодействии фуллерита C_{60} с водородом, выделяемым из металлогидридов, при давлении 1,5...5 МПа и проведении нескольких циклов "нагрев до 673 К $\Leftrightarrow$ охлаждение до 300 К" образуются кристаллические гидрофуллерены $C_{60}H_x$ ($x = 2\ldots30$) [8, 9]. В образующихся С-Н связях электронная пара смещена в сторону углерода. Параметр *гцк* решетки $C_{60}H_x$ монотонно увеличивается с ростом содержания водорода — от 1,417 нм для C_{60} до 1,455 нм для $C_{60}H_{24}$. При нагревании гидрофуллеренов $C_{60}H_x$ до 800 К происходит выделение водорода с образованием фуллерита C_{60} с "растянутой" решеткой, который можно повторно прогидрировать. Таким образом, можно говорить об обратимости реакции: $C_{60} + xH_2 \Leftrightarrow C_{60}H_{2x}$. Однако при проведении циклов "гидрирование $\Leftrightarrow$ дегидрирование" начинает проявляться побочная реакция полимеризации. Добавление к водороду 5...10 масс. % NH_3, HJ, C_2H_5J существенно повышает скорость гидрирования фуллерита, однако при этом промотируется и реакция полимеризации.

Таким образом, наши исследования показали, что для использования фуллеренов и их металлопроизводных, как сорбентов водорода, необходимо повысить сорбционную емкость (в гидрофуллерене $C_{60}H_{36}$ содержится 4,5 масс. % водорода), увеличить скорость гидрирования, снизить температуру дегидрирования и устранить побочные реакции [10].

Намного более перспективными для хранения водорода кажутся другие углеродные наноструктуры — графитовые нановолокна, углеродные нанотрубки и их допированные металлами модификации, поскольку по имеющимся данным их водородсорбционные возможности намного превышают известные для других способов хранения водорода и близки к необходимым требованиям. Углеродные нанотрубки представляют собой свернутые в длинные цилиндры графеновые листы. Они могут быть одно- или многослойными, закрытыми или открытыми. Для сорбции водорода наиболее интересны открытые одностенные нанотрубки (ОНТ), диаметр и длина которых составляют ~1...3 нм и 1...100 микрон, соответственно. Графитовое нановолокно (ГНВ) представляет собой мелкие пластинки графита (3...100 нм), расположенные параллельно, перпендикулярно или под углом к оси волокна, с увеличенным по сравнению с обычным графитом расстоянием между графеновыми листами.

В таблице 2 представлены данные о водородсорбционной способности ОНТ и ГНВ. Емкость по водороду ОНТ, полученных лазерным испарением графита в присутствии металлического катализатора, при 80 К и 7 МПа составляет более 8 масс. % [11]. В работах [12-14] показано, что водородсорбционная емкость одностенных нанотрубок, полученных электродуговым испарением металлсодержащих графитовых стержней, составляет 4…10 масс. % при экспозиции углеродного материала при 133…300 К и давлении водорода в 7…11 МПа. В работе [15] сообщается о содержании водорода в ОНТ в количестве 6,5…7 масс. % при комнатной температуре и 0,1 МПа. Наши исследования водородсорбционных свойств углеродного материала, полученного электродуговым методом и содержащего около 70 масс. % одностенных нанотрубок, показали, что такой материал адсорбирует около 3,5 масс. % водорода при 10 МПа и повторении циклов "охлаждение до 77 К ⇔ нагрев до 300 К" (табл. 2).

Наиболее сенсационные результаты по накоплению водорода в графитовых нановолокнах, полученных пиролизом углеводородов, сообщаются в работе [16] — 11…66 масс. %. Авторы полагают, что водород при давлениях 11 МПа и комнатной температуре сорбируется в плоских порах ГНВ шириной 0,337 нм. В работе [17] описана высокая водородсорбционная емкость ГНВ, допированных Li и K, — до 20 масс. %. Следует отметить, что попытки многих исследователей воспроизвести результаты [16, 17] не увенчались успехом. Наши исследования водородсорбционных свойств сажи, содержащей ГНВ и полученной каталитическим пиролизом этилена на никеле при 900 К, показали, что она способна адсорбировать около 2,5 масс. % водорода при 5…7 МПа и повторении циклов "охлаждение до 77 К ⇔ нагрев до 300 К" (табл. 2).

Таблица 2. Сорбционные характеристики углеродных наноматериалов

Материал	Максимальная емкость, масс.%	T, K	P_{H2}, МПа	Ссылка
ОНТ	8,25	80	7,18	[11]
ОНТ	5...10	133	0,04	[12]
ОНТ	4,2	300	10...12	[13, 14]
ОНТ	6,5...7	300	0,1	[15]
ОНТ	3,5	300⇔77	5...10	
ГНВ	11...66	300	11	[16]
ГНВ	0,4	298...773	0,1	[17]
ГНВ	2,5	300⇔77	5...10	
Li-ГНВ	20	473...673	0,1	[17]
K-ГНВ	14	473...673	0,1	[17]

Как видно из таблицы 2, полученные разными авторами данные о количестве водорода, аккумулируемого углеродными наноматериалами, существенно различаются. Причинами расхождений является отсутствие надежных способов получения чистых ОНТ и ГНВ, а также общепринятых методик их аттестации, например, в случае ОНТ — по чистоте, степени их "открытости", по диаметру, количеству металлических катализаторов, которые существенно влияют на сорбцию водорода. Вследствие этого результаты, получаемые при исследовании сорбции водорода, характеризуют только конкретный материал и пока не могут быть использованы для сравнения эффективности углеродных наноматериалов различного типа. Неясен также механизм уникально высокой водородной сорбции углеродными наноматериалами, рассматриваются разные механизмы: физическая адсорбция и хемосорбция молекул H_2 на поверхности графенового листа; размещение более одного слоя молекул H_2 между графеновыми плоскостями; капиллярная конденсация водорода внутри нанотрубок и в пространстве между графеновыми листами при аномально высоких температурах (выше $T_{кр} = 33$ К); заряженное состояние водорода в углеродных наноматериалах.

Таким образом, необходимо продолжать исследования водородсорбционных свойств углеродных наноструктур и как фундаментальную научную задачу, и как прикладную проблему разработки мобильных систем хранения водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 99-03-32647) и РНТП (проект 99005).

Литература

1. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Моравский А. П., Шульга Ю. М. // Известия АН. Сер. химич. 1997. С. 679.
2. Tarasov B. P., Fokin V. N., Moravsky A. P., Shul'ga Yu. M., Yartys' V.A. // J. Alloys and Comp. 1997. 253-254. 25.
3. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Моравский А. П., Шульга Ю. М. // Журнал неорган. химии. 1997. 42. 920.
4. Тарасов Б. П. // Журнал общей химии. 1998. 68. 1245.
5. Tarasov B. P., Fokin V. N., Moravsky A. P., Shul'ga Yu. M., Yartys' V. A., Schur D. V. Proc. 12th Word Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina. 1998. 2. 1221.
6. Лобач А. С., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Перов А. А., Степанов А. Н. // Известия АН. Сер. химич. 1996. 483.
7. Гольдшлегер Н. Ф., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Перов А. А., Рощупкина О. С., Моравский А. П. // Известия АН. Сер. химич. 1999. 999.
8. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Моравский А. П., Шульга Ю. М. // Известия АН. Сер. химич. 1998. 2093.
9. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Шульга Н. Ю., Василец В. Н. // ФТТ. 1999. 41. 1520.
10. Tarasov B. P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2000, (in press).
11. Dilon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Be-

thune D. S., Heben M. J. // Nature. 1997. 386. 377.
12. Ye Y., Ahn C. C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A. G., Colbert D., Smith K. A., Smalley R. E. // App. Phys. Lett. 1999. 74. 2307.
13. Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S. // Science. 1999. 286. 1127.
14. Dresselhaus M. S., Williams K. A., Eklund P. C. // MRS Bulletin. 1999. 45.
15. Hiben M. J., Dillon A. C., Genett T., Alleman J. L., Jones K. M., Parilla P. K. // Kirchberg School on Molecular Nanostructures. 2000.
16. Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriges N. M. // J. Phys. Chem. 1998. B102. 4253.
17. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. // Sience. 1999. 285. 91.

ACCUMULATION OF HYDROGEN IN CARBON NANOSTRUCTURES

Tarasov B. P.

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS

The review of results of the investigations of hydrogen interaction with carbon nanostructures — the fullerenes, the carbon nanotubes and the graphite nanofibres — is presented. The causes of contradiction of the information on hydrogensorbing capacity are discussed. The possible mechanisms of the interaction of hydrogen with carbon nanomaterials are noted.

The comparison of carbon nanomaterials as possible accumulators of hydrogen with traditional methods of hydrogen storage is conducted. The conclusion about a perspectivity of indicated nanostructures for hydrogen accumulation is made.

УДК 539.213

КОРРЕЛЯЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ А-С:Н ПЛЕНОК В ОБЛАСТИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ГРАФИТОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

Васин А. В., Матвеева Л. А.
Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

Приводятся результаты исследования структуры и оптических свойств пленок гидрогенизированного углерода с различной степенью гидрогенизации. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны в а-С:Н пленках обратно пропорциональна размеру графитоподобных кластеров. Крутизна края поглощения, определяемая как наклон спектральной зависимости в координатах Тауца, пропорциональна размеру графитоподобных кластеров и обратно пропорциональна степени их дефектности. Дефектность кластеров определяется радиационным воздействием ионов плазмы, бомбардирующих растущую пленку в процессе конденсации.

Введение

Пленки аморфного углерода привлекают к себе внимание исследователей и технологов благодаря широкому диапазону физических свойств, которыми они могут обладать в зависимости от метода и условий осаждения. Так микротвердость пленок достигает 20 ГПа и выше, удельное сопротивление изменяется от десятков до 10^{12} Ом·см, оптическая ширина запрещенной зоны изменяется от долей электронвольта до 4 эВ. Кроме того углеродные пленки устойчивы к различным химически агрессивным средам и могут иметь низкий коэффициент трения. Кроме относительного фазового состава (удельного содержания атомов углерода в sp^2- или sp^3-гибридизации) не менее важным параметром является степень гидрогенизации (содержание водорода) и степень упорядоченности графитообразной структуры.

Методика

Пленки гидрогенизированного углерода получались методом газофазного осаждения из активированной ВЧ-разрядом (13,5 МГц) газовой смеси метана и водорода при давлении около 10 Па. Измерения комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с помощью спектрометра ДФС-24, используя для регистрации сигнала охлаждаемый ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ЛГИ-404 с длиной волны излучения $\lambda = 514{,}5$ нм. Для анализа спектральной зависимости $\alpha(h\nu)$ в области края фундаментального поглощения в энергетической области 1,4...4,5 эВ использовался спектрофотометр SPECORD M 400. Содержание водорода определялось согласно стандартной методике [1] по интенсивности суммарной полосы поглощения в спектрах поглощения в инфракрасной области, соответствующей колебаниям связей С-Н. Содержание водорода в пленках варьировалось путем изменения параметров осаждения, таких как относительное содержание метана и водорода в рабочей газовой смеси и мощность разряда. В качестве параметра, эквивалентного мощности разряда, использовалась величина отрицательного потенциала автосмещения на рабочем электроде $V_{асм}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость содержания связанного водорода в пленках от концентрации метана и величины $V_{асм}$. Как видно, степень гидрогенизации, то есть содержание водорода, может изменяться монотонно двумя путями: изменением соотношения метан/водород в газовой смеси и мощностью разряда. Причем во втором случае зависимость более сильная.

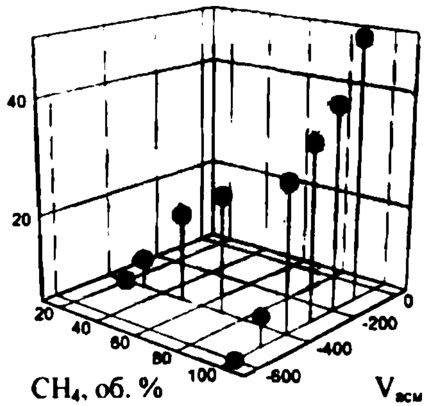


Рис. 1. Содержание ИК-активного водорода в a-C:H пленках в зависимости от условий осаждения.

Нами был проведен анализ параметров спектров КРС пленок гидрогенизированного углерода с различным содержанием водорода. Спектры КРС пленок представляли собой широкую асимметричную полосу в диапазоне 1000...1600 см$^{-1}$, характерную для аморфного углерода. Эта полоса достаточно хорошо воспроизводилась комбинацией двух линий с гауссовым контуром с центром в области 1350 и 1540 см$^{-1}$ (D- и G-линии соответственно). Параметры этих линий, такие как относительная интенсивность, частотное положение и полуширина были предметом анализа. На рис. 2 представлены спектры КРС пленок, полученных при раличных значениях потенциала автосмещения $V_{асм}$ (а) и составах газовой смеси (б). Компьютерное разложение спектров на две линии позволило сделать следующие выводы: при увеличении потенциала автосмещения, равно как и при уменьшении парциального давления метана в газовой смеси происходит: 1) рост относительной интенсивности D-линии; 2) уменьшение полуширины G-линии. Аналогичное изменение параметров спектров КРС пленок происходило в условиях вакуумного отжига пленок при температуре выше 450 °C. Известно, что при отжиге пленок происходит эффузия водорода из объема пленок [2, 3], что сопровождается уменьшением интенсивности соответствующих полос в ИК-спектрах [4]. Кроме того имеет место процесс рекристаллизации графитообразной структуры [5]. Поэтому рост величины I_D/I_G (равно как и уменьшение ширины G-полосы) можно связать с увеличением размеров графитообразно упорядоченных нанообластей (кластеров). С этой точки зрения полученные результаты можно сформулировать следующим образом: уменьшение степени гидрогенизации пленок аморфного углерода, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы, способствует росту размеров sp^2-координированных кластеров.

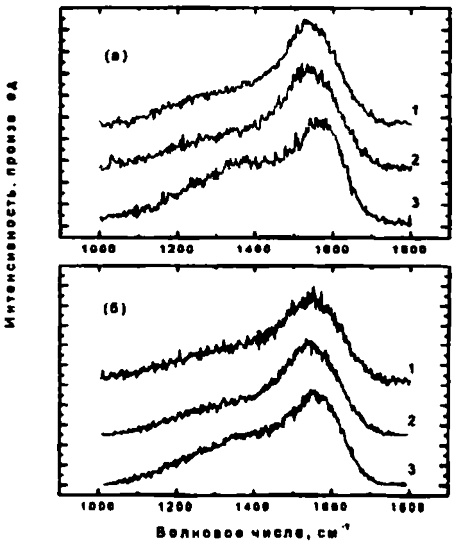


Рис. 2. Спектры КРС пленок, полученных при различных условиях. а) фиксированный состав газовой смеси 50 % метана, изменяется $V_{асм}$: 1 — 100 В, 2 — 300 В, 3 — 500 В; б) фиксированный потенциал автосмещения –300 В, изменяется содержание метана: 1 — 100 %; 2 — 70 %; 3 — 30 %.

Такая интерпретация вполне последовательна, так как очевидно, что атомы водорода, связанные на границе растущего sp^2-кластера, препятствуют дальнейшему увеличению его размеров. Кроме того, углеводородные радикалы, адсорбированные на поверхности подложки, менее подвижны, чем свободные атомы углерода. Поэтому избыток связанного водорода способствует формированию более разупорядоченной структуры. В предельном случае высокого содержания водорода (≥40 ат. %) формируется полимероподобная структура с относительно "мягким" каркасом.

Как известно, массивный графит является полуметаллом с нулевой шириной запрещенной зоны. С другой стороны, спектры пропускания пленок аморфного углерода характеризуются наличием сильного роста коэффициента поглощения в видимой области. Это свидетельствует о наличии края поглощения, характерного для полупроводниковых материалов. Оптическая ширина запрещенной зоны аморфных полупроводниковых пленок E_0 обычно определяется с помощью линейной экстраполяции зависимости Тауца

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2, \qquad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия квантов света, E_0 — ширина запрещенной зоны, B — коэффициент, пропорциональный матричным элементам дипольных переходов и характеризующий крутизну края поглощения [11]:

$$B \sim \frac{[N(E_c)]^2}{n_0 \Delta E_c}; \qquad (2)$$

здесь n_0 — показатель преломления; ΔE_c — ширина хвоста плотности состояний зоны проводимости; $N(E_c)$ — плотность состояний на краю зоны проводимости.

На рис. 3 (левая шкала зависимость 1) представлены значения оптической ширины запрещенной зоны a-C:H пленок, осажденных при различных потенциалах автосмещения $V_{асм}$. Видно, что с ростом потенциала автосмещения оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается. Аналогичная, но более слабая, тенденция наблюдается при увеличении концентрации метана в газовой смеси. Таким образом, имеется прямая корреляция оптической ширины запрещенной зоны и параметров спектров КРС пленок.

До сих пор нет общепринятого объяснения росту интенсивности D-полосы, связанному с упорядочением графитообразного ближнего порядка (например при термическом отжиге). Некоторые авторы объясняют этот факт увеличением плотности фононных состояний в соответствующем частотном диапазоне, который связывается с ростом степени упорядочения графитообразной фазы. Однако наблюдаемое смещение положения D-полосы при изменении длины волны возбуждающего излучения ставит под сомнение такую интерпретацию [6].

В последние годы была предложена альтернативная модель резонансной природы D-полосы [6]. Эта модель была построена на основании экспериментально наблюдаемого увеличения интенсивности и высокочастотного сдвига D-полосы в микрокристаллическом графите и пленках гидрогенизированного углерода, при приближении энергии фотонов возбуждающего излучения к величине оптической ширины запрещенной зоны материала. Согласно этой модели фононы, ответственные за проявление D-линии, принадлежат моде E_{2g}, то есть той же моде, которая имеется в точке Г зоны Бриллюена и проявляется в виде G-линии.

В разупорядоченных графитообразных структурах правило отбора по волновому вектору $\Delta \mathbf{к} = 0$ не выполняется вследствие нарушения трансляционной симметрии. Вместо этого правила авторы вводят другое правило, согласно которому в резонансном рассеянии участвуют фононы с тем же волновым вектором, что и электронные переходы, ответственные за резонанс. Авторами [6] было установлено, что введение такого правила дает хорошее согласование теоретически построенных дисперсионных зависимостей для фононов и электронов с экспериментально измеренными значениями частотного положения линий КРС и энергий электронных переходов.

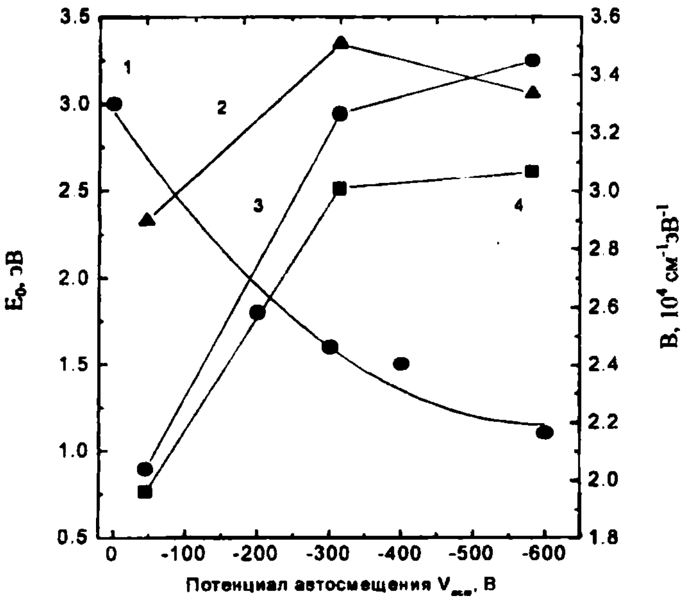


Рис. 3. Оптическая ширина запрещенной зоны E_0 (левая шкала, 1) и коэффициент *B* (правая шкала) как функции потенциала автосмещения $V_{асм}$ для пленок, осажденных при различных составах газовой смеси: 2 — CH_4 30 %+$H_2$70 %; 3 — CH_4 50 % + H_2 50 %; 4 — CH_4 70 % + H_2 30 %.

Учитывая это, можно предположить, что в нашем случае имеет место картина, обратная по отношению к измерениям КРС с различной энергией квантов возбуждающего излучения. Измеряя образцы с различным размером графитообразных кластеров (а значит и различной шириной запрещенной зоны) при фиксированной длине волны возбуждающего излучения (514 нм, ~0,6 эВ) мы наблюдаем резонансное изменение интенсивности D-полосы.

На рис. 3 (правая шкала, кривые 2, 3, 4) представлены зависимости значения коэффициента *B* из уравнения Тауца от параметров осаждения. Характер зависимости *B* от потенциала автосмещения, в общем, одинаков для различных составов газовой смеси. При значениях $V_{асм}$ больших −100 В происходит резкое увеличение крутизны края поглощения. Дальнейший рост автосмещения слабо влияет на значение *B*. Одинаковый общий характер зависимостей величины *B*, как функции $V_{асм}$, для различных составов рабочей газовой смеси позволяет сделать вывод, что именно потенциал автосмещения, в основном, влияет на структурные особенности, определяющие крутизну края поглощения.

Оптические свойства пленок гидрогенизированного углерода в области края фундаментального поглощения определяются электронными переходами π-π^* в графитообразной фракции. Переходы между σ-зонами, как в алмазоподобной, так и в графитообразной структуре, лежат в высокоэнергетической области (выше 5 эВ). С этой точки зрения можно предположить, что крутизна края поглощения определяется плотностью π-электронных состояний, которые участвуют в оптическом поглощении в исследуемой области энергий. Тогда полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках следующих представлений. При малых мощностях разряда ($V_{асм}$ < -100 В) из-за малой степени диссоциации молекул метана в пленку инкорпорируется большое количество связанного водорода. Связанный водород препятствует росту графитообразных нанокристаллитов, поэтому размер упорядоченных областей остается малым (< 1 нм) [7]. Малые размеры кластеров определяют низкую плотность состояний электронов и, соответственно, размытый край поглощения. При больших мощностях разряда происходит рост степени диссоциации молекул метана, что способствует укрупнению графитообразных нанокристаллитов. Связанный с этим рост плотности электронных состояний обуславливает более резкий край поглощения.

Известно, что величина отрицательного потенциала автосмещения $V_{асм}$ определяет энергию ионов и интенсивность ионной бомбардировки растущей пленки. Поэтому отсутствие монотонного роста плотности состояний при росте размеров графитообразных кластеров (данные КРС), может быть связано с ростом скорости радиационного дефектобразования внутри кластеров (вакансии, пяти- и семичленные кольца). Из формулы (2) следует, что значение B пропорционально квадрату плотности состояний на краю зоны проводимости и обратно пропорционально ширине хвоста зоны проводимости ΔE_c. Уширение хвоста зоны проводимости за счет роста дефектности углеродных кластеров может определять отсутствие роста B при увеличении размеров нанокристаллитов.

Заключение

На основании анализа данных, полученных с помощью комбинационного рассеяния света и оптической спектроскопии установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны в пленках гидрогенизированного углерода обратно пропорциональна размеру графитоподобных кластеров. Крутизна края поглощения, характеризуемая наклоном зависимости Тауца, определяется такими структурными факторами, как размер и степень дефектности графитоподобных кластеров. Размер графитообразных кластеров в a-C:H пленках; определяется содержанием связанного водорода, а степень их дефектности — радиационным воздействием потока частиц, бомбардирующих конденсат во время роста.

Литература

1. Дорошенко А. А., Семенович В. А., Хандожко С. И. и др. Характер колебательных спектров алмазоподобных пленок // Сверхтвердые материалы. 1993. № 4, С. 15—20.
2. Wild Ch., Koidl P. Thermal gas effusion from hydrogenated amor-

phous carbon films // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51, № 19. P. 1506—1508.

3. Коньков О. И., Капитонов И. Н., Трапезникова И. Н., Теруков Е. И. Измерение количества свободного и связанного водорода в аморфном углероде // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 1. С. 3—8.
4. Tang X.-M., Weber J., Mikhailov J. , Muller C. Structure stability of hydrogenated amorphous carbon films during thermal annealing // Jornal of non-crystalline solids. 1995. № 185. P. 145—150.
5. Бойко Б. Т., Палатник Л. С., Деревянченко Ф. С. Механизм графитизации тонких пленок углерода // ФТТ. 1971. Т. 13, № 2. С. 611—613.
6. Pocsik I., Hundhousen M., Koos. M. et. al. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite // Jornal of non-crystalline solids. 1998. V. 227—230. P. 1083—1086.
7. Tsai H., Bogy D. B. Characterization of diamond carbon films and their application as overcoatings on thin-film media for magnetic recording // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5, № 6. P. 3287—3312.

CORRELATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF A-C:H FILMS NEAR FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE AND GRAPHITELIKE CLUSTERS PARAMETERS

Vasin A. V., Matveeva L.A.

Institute of semiconductor physics, Kiev

The correlation of the optical properties of the hydrogenated amorphous carbon films near the fundamental absorption edge and graphitelike clusters (GLC) parameters were analyzed by means of Raman scattering and optical spectroscopy. It was found that optical band gap inversely proportional to GLC dimension. Slop of the absorption edge determined bey tow competing factors: GLC dimension

and their imperfections. Dimension of the GLC determined by hydrogenation level and inversely proportional to hydrogen content while imperfection of the GLC determined by intensity of the ion bombardment during deposition process.

УДК 541.11 + 577.3

ВЛИЯНИЕ C_{60} И УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНУЛОЦИТОВ

Зорин В. П., Кравченко И. Е., Савицкий В. П., Шпилевский М. Э., Шункевич Т. М.

Белорусский государственный университет, Минск

Исследованы процессы взаимодействия фуллерена C_{60} и ультрадисперсных углеродных кластеров с гранулоцитами периферической крови. Показано, что связывание агрегатов молекул фуллерена и углеродных кластеров приводит к стимуляции кислородактивирующей функции гранулоцитов. Предполагается, что данные эффекты обусловлены, преимущественно, действием фуллеренов на плазматическую мембрану клеток.

Введение

Целью работы являлось исследование влияния фуллерена C_{60} и ультрадисперсных агрегатов углерода (УДАУ) на кислородактивирующую способность гранулоцитов периферической крови. Генерация кислородных радикалов гранулоцитами является одной из основных функциональных особенностей данных клеток, причем интенсивность данного процесса, согласно данным литературы, коррелирует с уровнем активности фагоцитоза, клеточной адгезии и другими процессами, вовлеченными в реализацию неспецифического иммунитета организма, в том числе при реакции на различные материалы [1, 2].

Методика

В работе использовали ультрадисперсные агрегаты углерода и препарат фуллерена C_{60} производства ГНПП “КБТМ-ОМО”. C_{60}

растворяли в толуоле в концентрации 10^{-3} М и затем вводили в фосфатно-солевой раствор в соотношении 1:100. УДАУ готовили в водном растворе в концентрации 1,5 мг/мл.

Гранулоциты выделяли из крови здоровых доноров в градиенте плотности фиколл-верографин по стандартной методике и помещали в раствор Эрла. Регистрацию активных форм кислорода клетками осуществляли методом люминолзависимой хемилюминесценции аналогично [3], образование перекиси водорода в цитоплазме клеток регистрировали в тесте с 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетом [4]. В методе проточной цитометрии определяли интенсивность света, рассеянного под малыми (1...10°) углами (FSC) и под большими (70...90°) углами (SSC). При исследовании изменений степени жизнеспособности клеток крови, а также процессов образования перекиси водорода в единичных клетках регистрировали интенсивность флуоресценции клеток в спектральных интервалах, соответствующим полосам испускания флуоресцеина или этидиум бромида [5].

Результаты

Исследование кислородактивирующей функции гранулоцитов при действии фуллеренов. На рис. 1 представлены результаты исследования кинетики изменения интенсивности люминолзависимой хемилюминесценции гранулоцитов при стимуляции фуллеренами. В среде без исследуемых препаратов уровень хемилюминесцентного свечения невысок и обусловлен, по-видимому, спонтанной адгезией клеток к стеклу. Введение в среду инкубации клеток препаратов фуллерена и УДАУ приводит к значительному увеличению образования активных форм кислорода гранулоцитами, причем индекс стимуляции клеток УДАУ значительно выше в сравнении с C_{60}. Характер кинетики развития хемилюминесцентного ответа для исследуемых препаратов существенно различается. Если в случае фуллерена скорость генерации кислородных радикалов достигает стационарного уровня через

1...2 минуты после введения препарата, то кинетика ответа клеток на действие УДАУ характеризуется наличием двух фаз — после быстрого роста интенсивности хемилюминесценции наблюдается длительное медленное увеличение свечения стимулированных клеток.

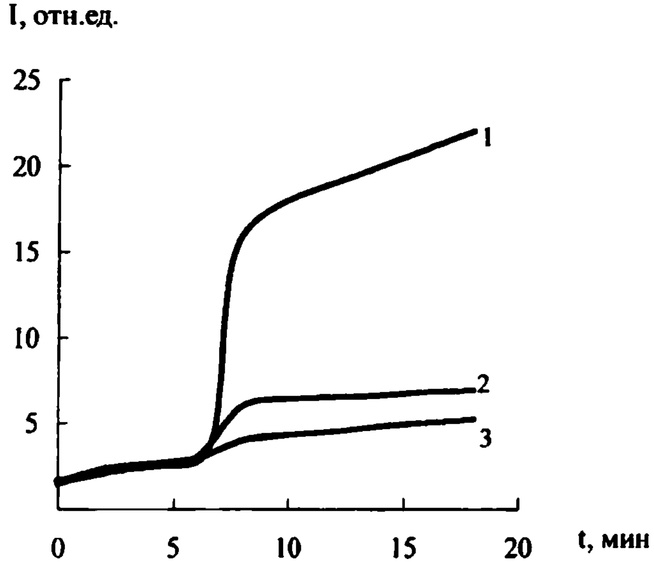


Рис. 1. Зависимость интенсивности хемилюминесценции гранулоцитов от времени после добавления латекса (1), УДАУ (2), C_{60} (3). Препараты добавляли в момент времени 5 мин.

С использованием техники проточной цитометрии было проанализировано влияние УДАУ и фуллерена на образование перекиси водорода в цитоплазме гранулоцитов. С этой целью клетки крови инкубировали в присутствии 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетата, являющимся химическим индикатором перекиси водорода. Образование перекиси водорода в стимулированных клетках ведет к накоплению в цитоплазме флуоресцирующего продукта, уровень концентрации которого является показателем продукции пероксида. Сравнение частотных распределений интактных и стимулированных препаратами клеток по величине интенсивности флуоресценции показало, что действие фуллерена и УДАУ сопровождается лишь незначительными (20...30 %) увеличением скорости образования перекиси водорода в гранулоцитах (рис. 2). Принимая во внимание значительные различия в степени активирования суммарного производства активных форм кислорода, определяемых в тесте с люминол-зависимой хемилюминесценцией, и в цитоплазме, можно предположить, что модификация кислородактивирующей функции гранулоцитов при действии фуллеренов связана с активированием редокс систем плазматической мембраны клеток.

Анализ степени гетерогенности водных дисперсий УДАУ и C_{60}. Введение раствора C_{60} в водную среду приводит к агрегации молекул фуллерена. Для характеристики дисперсных свойств фуллерена в водной среде, а также препарата УДАУ мы использовали технику измерения светорассеяния под различными углами.

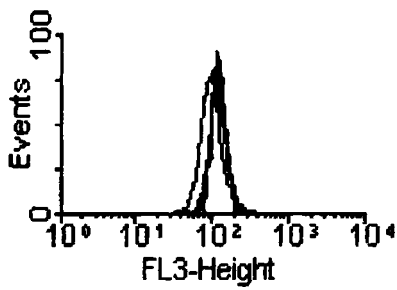


Рис. 2. Исследование частотного распределения гранулоцитов периферической крови по интенсивности флуоресценции в полосе 530 нм до (левая гистограмма) и после 20 минут инкубации с 10^{-5} М C_{60} (правая гистограмма). Клетки предварительно окрашены 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетатом.

Как видно из результатов исследования распределения по величинам FSC и SSC (рис. 3) частицы УДАУ и агрегаты молекул C_{60} характеризуются высокой степенью гетерогенности. Использование для калибровки стандартных частиц латекса позволило заключить, что в составе препарата УДАУ, так и в составе водной дисперсии фуллерена C_{60} преобладают преимущественно частицы с линейными размерами 0,2...0,5 мкм. Средние размеры частиц УДАУ в 1,5...2,0 раза превышают размеры агрегатов молекул C_{60}.

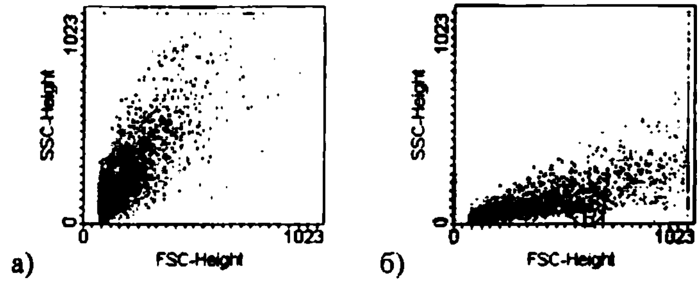


Рис. 3. Распределение частиц C_{60} и УДАУ по величинам прямого и бокового светорассеяния. а — C_{60}; б — УДАУ. В препарат УДАУ для калибровки добавлены частицы латекса 2 мкм (регион R).

Исследование связывания C_{60} и УДАУ с клетками крови методом проточной цитометрии. Как видно из данных, представленных на рис. 4, в составе суммарной фракции белых клеток крови на основании измерений величин FSC и SSC могут быть выделены фракции лимфоцитов (регион R1) и гранулоцитов (регион R2). Введение в суспензию клеток периферической крови фуллерена приводит к значительному изменению их светорассеивающих свойств. Для всех клеток крови происходит увеличение интенсивности бокового светорассеяния, что свидетельствует о значительном увеличении степени их гранулированности. Величина прямого рассеяния, характеризующая линейные размеры клеток, при этом практически не изменяется. Аналогичные результаты получены и при исследовании взаимодействия клеток крови с УДАУ.

Столь значительные изменения структурных характеристик клеток крови при действии исследуемых препаратов не связаны с повреждением клеток. Анализ изменений степени жизнеспособности клеток с использованием красителя этидиум бромид показал, что действие C_{60} и УДАУ практически не влияет на целостность плазматической мембраны клеток.

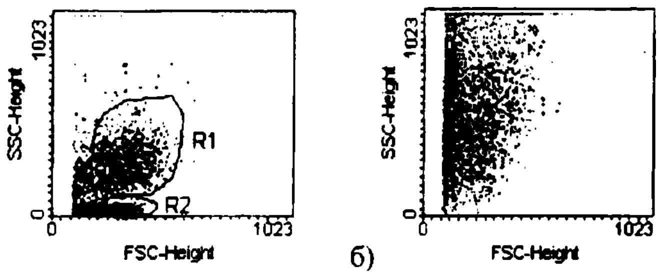


Рис. 4. Распределение клеток крови по величинам прямого и бокового светорассеяния до (а) и после (б) добавления C_{60} в концентрации 10^{-5} М. Регион R2 — лимфоцитам.

Увеличение степени гранулированности клеток крови при действии фуллеренов, по-видимому, является следствием интенсивного связывания клетками частиц препаратов. Появление в составе клеток большого числа низкоразмерных частиц с отличным от среды коэффициентом преломления может интерпретироваться аналогично увеличению степени гранулированности цитоплазмы клеток. Полученные результаты недостаточны для анализа расположения частиц препаратов в объеме клетки. Одинаково значительные по амплитуде изменения величины SSC для лимфоцитов и гранулоцитов позволяют предположить, что процессы клеточного фагоцитоза не играют решающей роли в процессах накопления препаратов в клетках. Вероятно, частицы фуллерена и УДАУ неспецифически связываются на поверхности клеток, либо проникают через клеточную мембрану посредством диффузии или пиноцитоза.

Заключение

Полученные результаты показывают, что C_{60} и УДАУ в водной среде способны изменять кислородактивирующую функцию фагоцитирующих клеток крови. Данный эффект обусловлен стимуляцией редокс-систем плазматической мембраны фагоцитирующих клеток при связывании C_{60} и УДАУ и существенно зависит от размера дисперсных частиц.

Литература

1. Гриневич Ю. А., Барабой В. А., Орёл В. Э. Хемилюминесцентный метод в иммунологии // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 1986. № 1. С. 91—97.
2. Маянский А. Н., Невметулин А. И., Чеботарь И. В. Реактивная хемилюминесценция в системе фагоцитоза // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 1987. № 7. С. 109—115.
3. Погирницкая А. В., Семенкова Г. Н., Зорин В. П., Муравская Г. В., Крутилина Н. И., Черенкевич С. Н. Генерация активных форм кислорода нейтрофилами периферической крови больных лимфогранулематозом // Эксперим. онкология. 1991. Т. 13. № 4. С. 51—54.
4. Burow S., Valet G. Flow-cytometric characterization of stimulation, free radical formation, peroxidase activity and phagocytosis of human granulocytes with 2,7-dichlorofluoorescein // Eur. J. Cell Biol. 1987. V. 43. P. 43.
5. Melamed M. R., Mullancy P. F., Mendelson M. L. Flow cytometry and cell sorting.— New York: John Wiley and Sons, 1979.— 576 p.

INFLUENCE C_{60} AND CARBON CLUSTERS ON THE FUNCTION PERFORMANCES OF GRANULOCYTES

Zorin V. P., Kravchenko I. E., Savitsky V. P., Shpilevsky M. E., Shunkevich T. M.
Belarusian State University, Minsk

The mechanism of C_{60} and carbon clasters interaction with granulocytes was analysed using luminol-dependent chemiluminescence and flow cytometry techniques. It was shown that C_{60} aggregates and ultra-dispersed carbon clusters displayed unspecific binding to blood cells. Interaction of C_{60} and carbone clasters with granulocytes results in increasing of active oxygen species generation by these cells. The effect was more pronounced when granulocytes were stimulated by carbone clasters. The results show that C_{60} and small carbone clasters are able to change structural and functional properties of granulocytes.

УДК 577.322:552.12

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ БИОПОЛИМЕРОВ

Рожков С. П., Горюнов А. С., Суханова Г. А.
Институт биологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, Россия
Рожкова Н. Н.
Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, Россия
Андриевский Г. В.
Институт терапии АМН Украины, Харьков, Украина

Методами ЭПР спин-метки и микрокалориметрии исследованы механизмы влияния нативных гидратированных фуллеренов C_{60} на структурно-конформационные свойства молекул сывороточного альбумина. Особенности гидратации белков и фуллеренов обуславливают взаимодействие, которое ведет к надмолекулярной (кластерной) организации их растворов. Конкретные механизмы активности фуллеренов зависят от концентрации компонентов, особенно электролита. В бессолевых растворах вероятна солюбилизация гидратированных C_{60} белковыми кластерами без изменения конформации белка. При умеренных концентрациях NaCl фуллерены стимулируют взаимодействие ионов электролита с регуляторными центрами их сорбции в белковой глобуле. При превышении солью порога коагуляции гидратированных C_{60} возможна сорбция молекул белков с изменением их конформации на фрактальных кластерах частично дегидратированных C_{60}.

Введение

Фуллерены и их производные обладают высокой биологической активностью “in vivo”. Вместе с тем ее механизмы слабо исследованы на модельных системах из-за низкой растворимости фуллеренов в воде. Эту проблему решают путем солюбилизации фуллернов детергентами, формирования супрамолекулярных комплексов типа гость- хозяин, синтеза водорастворимых производных. Очевидно, что модификация способна изменять физическую, химическую и биологическую активность фуллеренов, особенно по отношению к взаимодействию с водой. Недавно был разработан метод получения стабильных высокодисперсных растворов нативных гидратированных фуллеренов в воде (C_{60}FWS) с концентрацией до 2,2 мМ, со свойствами лиофобно-коллоидных систем путем перевода фуллеренов из толуола в водную фазу под действием ультразвука [1]. Установлены основные аспекты структурной организации C_{60}FWS [2], состоящей из мономеров и регулярных полидисперсных сферических частиц (кластеров) с размерами от 3,4 до 36 нм, изменяющимися дискретно с шагом в 3,6...3,8 нм. Наименьший кластер содержит 13 гидратированных молекул C_{60} со средней степенью гидратации 0,6 г воды на 1 г C_{60} Взаимодействие с водой обусловлено электронно-акцепторными свойствами фуллерена и электронно-донорными свойствами атома кислорода воды. В свою очередь, ослабление ОН связи облегчает диссоциацию протона и придает поверхности коллоидных частиц фуллеренов отрицательный заряд. Сферические агрегаты могут рассматриваться как кристаллогидраты с фрактальной размерностью 2,1. Определены основные закономерности и установлены пороги коагуляции лиофобных коллоидов фуллеренов электролитами.

Для растворов белков также характерна кластерная организация. Подобные концентрационные гетерогенности могут рассматриваться как стабилизированные флуктуации концентрации или зародыши "скрытой" фазы [3]. Они имеют важное значение в регуляции осмотического гомеостаза и функций биополимеров. Возникающие в ряде случаев белковые агрегаты также характеризуют фрактальной размерностью, показатель которой (1,75) указывает на диффузионно- ограниченную кластер- кластерную ассоциацию. При тепловой денатурации этот показатель увеличивается до 2,1...2,6. Увеличение концентрации электролита разрушает кластеры белка [3]. Изменение свойств гидратной оболочки при этом можно рассматривать как фазовый переход типа жидкость-жидкость.

Результаты и обсуждение

Нами исследовано влияние C_{60}FWS на изменения конформации молекул сывороточного альбумина (САЧ) и структурных свойств раствора белка при разных температурах и концентрациях белка , фуллерена и электролита методами ЭПР спиновой метки (РЭ-1306 и EMX (Bruker)) и микрокалориметрии (ДАСМ-4). Спиновая метка (СМ) на основе малеимида модифицирует молекулу белка (САЧ-СМ) и дает информацию о реакции белка на присутствие C_{60}FWS по изменению структурной динамики САЧ-СМ. Соотношение интенсивностей компонент спектра ЭПР является чувствительным тестом на изменение конформации белка. Анализ спектров ЭПР показал, что в бессолевых растворах фуллерены в концентрации до 100 мкМ не влияют на исходную белковую конформацию в диапазоне температур 25...55 °С и при концентрациях белка до 1 мМ. При этом, судя по изменению ширин компонентов спектров, снятых при 77 К и свидетельствующих о диполь- дипольных взаимодействиях меток соседних молекул белков [3], сохраняется кластерная организация молекул САЧ-СМ, характерная для бессолевых растворов. В солевых растворах картина взаимодействия белка с фуллеренами усложняется и зависит от концентрации C_{60}. Вблизи порога коагуляции C_{60}FWS (35 мкМ C_{60} в присутствии 0,15 М NaCl и белка от 0,2 до 2 мМ) обнаруживается значительное перераспределение интенсивностей компонент спектра ЭПР, указывающее на пластифицирующее действие фуллеренов на белок , и которое растет с течением времени (20 суток). Эти изменения вероятно связаны с возникновением фрактальных кластеров $C_{60}FWS$ в процессе их постепенной коагуляции, которые по своей природе более гидрофобны и способны сорбировать на своей поверхности молекулы белков с изменением их конформации.

При концентрации C_{60} 6 мкМ, что ниже порога коагуляции, фуллерены также стимулируют более гибкую конформацию белка однако масштаб изменений существенно меньше при отсутствии кинетики. Это свидетельствует об относительной стабильности системы. Ранее такого типа изменения в спектрах ЭПР САЧ-СМ наблюдали при индуцируемых солью фазовых переходах воды гидратации, что сопровождалось усилением взаимодействия анионов соли с регуляторными центрами сорбции в интерьере белка [3]. Поскольку соль уменьшает растворимость фуллеренов в воде (увеличивает их коэффициент активности), то, согласно теореме взаимности Гиббса, добавление C_{60} также должно увеличивать коэффициент активности соли, что приведет к усилению сорбции ионов на белке. Чтобы обнаружить этот эффект, проводили ступенчатое (через 4 °С) нагревание мгновенно замороженного до –60 °С раствора САЧ-СМ в концентрации 1,6 мМ в 0,001 М фосфатном буфере, pH 7,3 в присутствии 0,3 М NaCl без фуллеренов и с 5 мкМ C_{60} (эта концентрация соли разрушала кластеры белка, но не приводила к коагуляции $C_{60}FWS$). Далее следили за появлением подвижности СМ по уменьшению расстояния между крайними компонентами иммобилизованного спектра ЭПР. Как известно, первой проявляется динамика, связанная с мобилизацией молекул воды вокруг заряженных групп, затем при -40…-45 °С -вокруг полярных групп и при температурах выше -20 °С — вокруг неполярных групп. Оказалось, что в присутствии фуллеренов вода, связанная с заряженными группами, вымораживается при более низких температурах. В остальном же кривые совпадают. По нашему мнению, в присутствии фуллеренов в структуре белка появляются новые заряженные гидратированные центры, которые ответственны за повышенную мобильность молекул воды при низких температурах.

В серии микрокалориметрических измерений было обнаружено стабилизирующее влияние фуллеренов (концентрация C_{60} от 4 до 40 мкМ и белка 60 мкМ) на нативную конформацию белка , поскольку температура денатурации его в присутствии C_{60} повышалась на 1...4 °С в зависимости от pH раствора, типа буфера и концентрации электролита (без соли и с 0,15 М NaCl). Наибольший эффект ($\Delta T = 4$ °С) был в 0,01 М фосфатном буфере, pH 7,3 + 0,15 М NaCl + 40 мкМ C_{60} .Стабилизация, вероятно, была обусловлена сорбцией молекул САЧ на фрактальных кластерах фуллеренов, солью частично дегидратированных, а потому более гидрофобных. В бессолевых растворах, а также в солевых с меньшей концентрацией C_{60} механизм стабилизации может быть иным. Стабилизаторы структуры белка предпочтительно исключаются из гидратной оболочки белка в силу различных механизмов. Предпочтительное исключение обычно ведет к росту поверхностного натяжения растворителя в водно- белковой матрице. На базе метода спиновой метки был предложен подход [4], позволяющий с помощью вязкостных изотерм оценивать изменения поверхностного натяжения σ , индуцируемые присутствием гостевых молекул (таблица).

Видно, что в бессолевых растворах присутствие фуллеренов не сказывается на значениях σ. При этом кластерная организация раствора белка сохраняется. Введение в раствор САЧ спинового зонда ТЕМПОН, способного концентрироваться в объеме воды раствора с ненарушенной взаимодействием с поверхностью белков или C_{60}FWS структурой, позволяет регистрировать концентрационное уширение линий спектра ЭПР зонда при уменьшении объема свободной воды вследствие гидратациии белков и C_{60}. Однако в присутствии в растворе белка C_{60}FWS дополнительного уширения линий спектра зонда обнаружено не было. Эти факты можно объяснить солюбилизацией гидратированных фуллеренов белковыми кластерами, что приводит к их взаимной стабилизации и устойчивости белков к денатурации. В присутствии соли в концентрациях, превышающих критическую, сказывается эффект предпочтительной гидратации, приводящий к увеличению σ. Однако под влиянием C_{60}FWS σ становится меньше. Это уменьшение σ можно объяснить индуцированной C_{60}FWS сорбцией ионов электролита на белке. При этом возникает осмотический поток воды в водно- белковую матрицу, приводящий к уменьшению удельной поверхностной энергии.

Таблица. Влияние концентрации белка, соли и фуллеренов на величину удельной поверхностной энергии σ водно-белковой матрицы САЧ-СМ в области локализации спиновой метки [a] 0,01 M фосфатный буфер, pH 7,3; [b] вода, pH 5,6; [c] - 0,04 M ацетатный буфер, pH 5,0 САЧ фирмы "Реанал", (*) - обезжиренный САЧ фирмы "Биотон".

σ, (мДж/м^2)	Концентрация белка (мкМ)	Добавочные компоненты	состояние раствора белка
26[a]	210	0,6 M of NaCl	мономеры
11[a]	140	0,15 M of NaCl	мономеры
7,5[a]	1140	0,15 M of NaCl	кластеры
8,5[b]	710		кластеры
8,5[b]	710	20 мкМ C_{60}	кластеры
8,5[b]	710	10 мкМ C_{60}	кластеры
14,9[c]	600*		не исследовано
14,9[c]	600*	5 мкМ C_{60}	не исследовано
18,8[c]	600*	0,15 M NaCl	не исследовано
11,5[c]	600*	5 мкМ C_{60} + + 0,15 M NaCl	не исследовано

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-03-32388 и № 00-04-49315)

Литература

1. Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Vovk O. M. et al. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281—1282.
2. Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I. FWS-molecular-colloid systems of hydrated fullerenes and their fractal clusters in water solutions // The Electrochemical Society Interface, 195-th Meeting, Seattle, Washington. 1999. № 710.
3. Rozhkov S. P., Goryunov A. S. Effects of inorganic salts on the structural heterogeneity of serum albumin solutions // Eur. Biophys. J. 2000. V. 28. № 8. P. 639—647.
4. Рожков С. П., Горюнов А. С. Удельная поверхностная энергия и кластерная организация молекул сывороточного альбумина // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. Вып. VI / Ред. Скирда В. Д. и др.— Казань: УНИПРЕСС, — 1999.— С. 197—200.

MOLECULAR ASPECTS OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF MOLECULAR- COLLOID SYSTEM OF HYDRATED FULLERENES IN MODEL BIOPOLYMER SOLUTION

Rozhkov S. P., Goruynov A. S., Sukhanova G. A.
Institute of Biology, Karelian Res. Center RAS, Petrozavodsk, Russia
Rozhkova N. N.
Institute of Geology, Karelian Res. Center RAS, Petrozavodsk, Russia
Andrievsky G. V.
Institute for Therapy AMS of Ukraine, Kharkov, Ukraine

ESR spin-labelling and scanning microcalorimetry techniques have been employed to elucidate the mechanisms of the effects of molecular- colloid systems of natural hydrated fullerenes over the structural conformational properties of serum albumin molecules. The specific patterns of protein and fullerene hydration along with the protein-protein, protein- fullerene, protein- salt interactions causes formation of supramolecular (cluster) solution organization. The concentrations of solution components, primarily salt, influence the specific mechanisms of fullerenes biological activity. The effect of fullerenes over the protein conformational dynamics has not been revealed in salt- free solutions using ESR spin- labelling. In presence of physiological salt concentrations (0,15 M NaCl) a weakly pronounced plastifying effect of fullerene over the structure of albumin has been observed. An approach of controlled freezing of mobility of different water fractions in water- protein matrix has been used. The results indicate that the conformational changes can be related to the formation of additional charged sites at protein globule thus being induced by electrolyte ions sorption induced by fullerenes. A slow kinetic process is registered in ESR spectra at the salt concentration exceeding the hydrated fullerenes coagulation threshold. This effect can be interpreted by the protein conformational change accompanying the sorption of protein molecules on the fractal clusters of partially hydrated fullerenes. As measured using scanning microcalorimetry fullerenes produce the stabilizing effect on the protein structure with respect to thermodenaturation process.

УДК 548.12-071.1

ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Михайлова Л. В., Лиопо В. А., Струк В. А.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
Гродно

На поверхности политетрафторэтилена методом АСМ обнаружены сферолитовые системы, которые рассматриваются как фуллереноподобные структуры, созданные молекулами полимера вокруг ультрадисперсной углеродной частицы.

За последние два десятилетия были обнаружены новые вещества с необычными структурными характеристиками, среди которых наибольший интерес, на наш взгляд, представляют квазикристаллы, фракталы, кластеры и фуллерены. Квазикристаллы могут быть получены при резком охлаждении расплавов некоторых металлов. На дифракционных картинах этих образцов видны отчетливые максимумы, расположенные в соответсвии с некристаллографической (пентагональной или декагональной) симметрией [1]. Решетка и ось пятого порядка в рамках классической кристаллографии несовместимы, но существование этих веществ в настоящее время ни у кого не вызывает сомнения. Фракталы как молекулярные системы могут быть представлены как регулярные структуры вдоль ломаных и ветвящихся прямолинейных отрезков. Кластеры — это вещество с более высоким упорядочением молекул, по сравнению со средним упорядочением по всему объему вещества. В пределах отдельного кластера локальная симметрия молекулярной конфигурации также может характеризоваться некристаллографической симметрией [2]. Именно поэтому полученная новая форма углерода при резком охлаждении паров графита некоторое время рассматривалась как микромолекулярный кластер. Эта новая углеродная фаза получила название фуллерена. Атомы углерода в ней образуют молекулы с замкнутыми поверхностями, которые образуют либо сферы, либо сфероцилиндрические нанотрубки, на которые "натянуты" углеродные (графитовые) гексагональные сетки. При этом часть углеродных гексагонов преобразуются в пентагоны (рис. 1). Установлено, что атомный состав углеродных фуллеренов может изменяться в широких пределах [3].

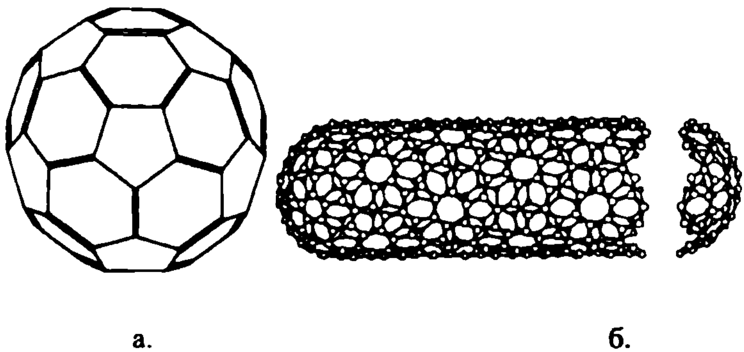


Рис. 1. а). Фуллерен C_{60}; б). Пример углеродной нанотрубки.

В фуллеренах молекулы C_n образуют своеобразные структурные единицы и посредством различных химических агентов могут создавать крупные молекулы с последующим формированием регулярных структур (рис. 3).

Внутри фуллерена могут размещаться отдельные атомы или группа атомов различных химических элементов, структура такого типа получила название эндоэдральных (рис. 4) [3].

В работе [4] приведены снимки поверхностей, полученные методом сканирующей тунельной микроскопии (рис. 5) и утверждается, что обнаруженные на рисунке сферолитоподобные структуры и есть фуллерены.

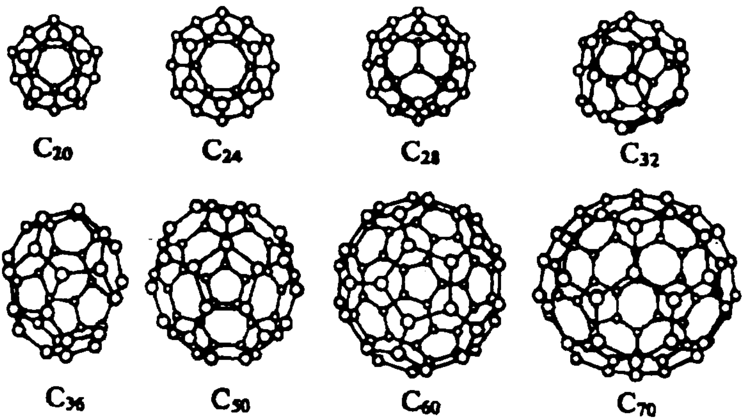


Рис. 2. Примеры фуллеренов C_n.

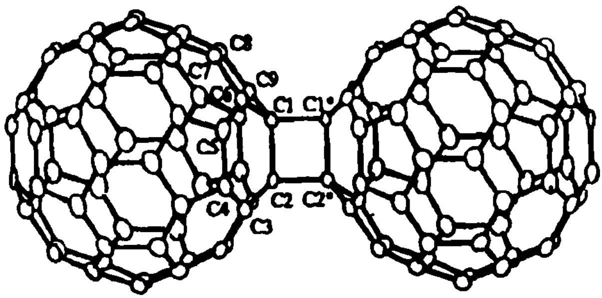


Рис. 3. Фуллерены C_{70} связаны в димер через атомы хлора с образованием регулярной структуры.

Известно, что незначительные добавки ультрадисперсного углерода существенно изменяют физико-химические свойства полимера [5]. Это легко объясняется, если предположить, что поверхность углеродной наночастицы влияет на конфигурацию молекул полимера всего в двух приповерхностных слоях [6]. Известно, что влияние поверхности кристалла в ряде случаев распространяется на десятки и даже сотни поверхностных слоев вещества [7].

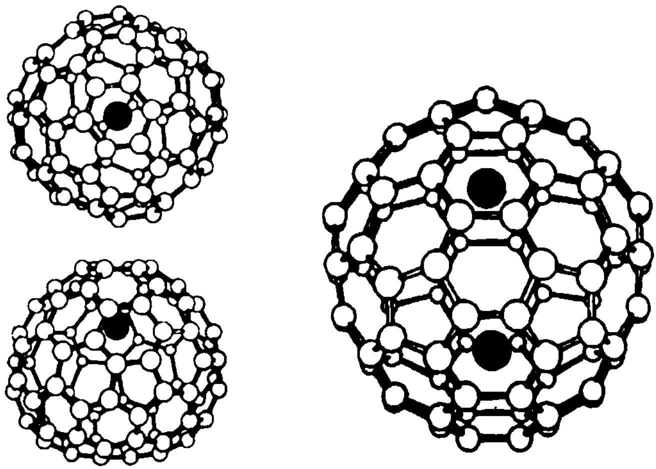


Рис. 4. Структура молекул CaC_{82} и S_2C_{82}.

Рис. 5. СТМ-изображения первого слоя C_{60} на поверхности Si(100)-2x1 [4].

Нами методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены исследования полимеров с ультрадисперсными углеродными добавками. На рис. 6 приведены АСМ-снимки электронно-вакуумного напыления фторопласта с указанными добавками на монокристаллы кремния. На поверхности композита отчетливо видны частицы сферической формы, подобные тем, что приведены на рис. 5. Эти частицы можно интерпритировать как фуллереноподобные системы, сформированные из полимерных молекул вокруг ультрадисперсной углеродной частицы. Подобное предположение объясняет, почему даже малая добавка ультрадисперсного наполнителя существенно влияет на свойства полимера.

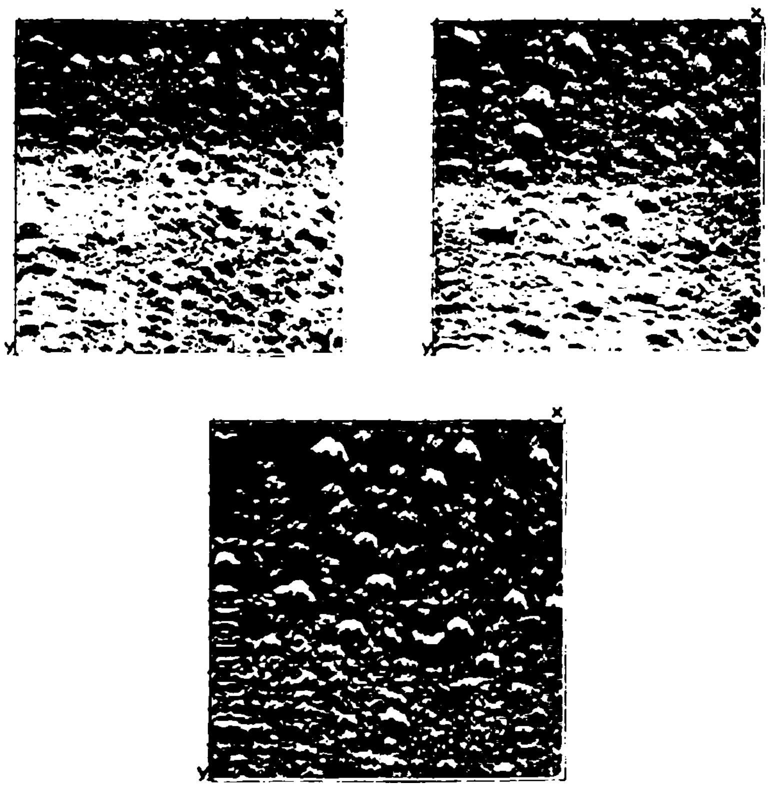


Рис. 6. АСМ-снимки политетрафторэтилена, электронновакуумное напыление на монокристалл кремния (размер поля 25 нм × 25 нм).

Литература

1. Лиопо В. А. Квазикристалл — как новая форма вещества // Альфа. Гродно. 1998. № 1(8). С. 3—10.
2. Лиопо В. А., Семашко А. П. Моделирование молекулярной структуры на ЭВМ // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. С-Пб:Наука. 1995. С. 29—33.
3. Елецкий А. В. Эндоэдральные структуры // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113—142.
4. Бахтизин Р. З, Хашицуме Т., Вонг Щ.-Д., Сакурай Т. Сканирующая тунельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников // УФН. 1997. Т. 167. № 3. С. 289—307.
5. Лиопо В. А., Михайлова Л. В., Струк В. А. Рентгендифрактометрические исследования структурных особенностей полимерных материалов, модифицированных ультрадисперсными углеродными наполнителями // Вестник Грод. универ. 1999. № 2. С. 43—55.
6. Лиопо В. А., Струк. В. А., Овчинников Е. В., Михайлова Л. В. Особенности строения полимерных композитов, модифицированных углеродными добавками // Вестник Грод. универ. 2000. № 3. Сер. 2. С. 37—42.
7. Metsik M. S., Perevertaev V. D., Liopo V. A., Timoschenko G. T., Kiselev A. B. New data on the structure and properties of thin water films on mica crystals // J. Colloid and Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 662—669.

THE FULLERENE-LIKE STRUCTURES IN COMPOSITES ON POLIMERIC BASE

Michaylova L. M., Liopo V. A., Struk V. A.
Yanka Kupala Grodno state university, Grodno, Belarus

The surface of polytetrafluorethiline was investigated by the atomic-force-microscope method. It was found the spherolite systems which were interpreted as fulleren-like structures. These structures were constructed from polymeric molecules surrounding carbon ultra-dispersed particles.

УДК 535.442

РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ

Крапивин Н. А., Слепян Г. Я., Максименко С. А.
Институт ядерных проблем Белгосуниверситета, Минск
Евтушенко О. М.
Институт радиофизики и электроники НАН Украины, Харьков

Рассмотрена задача дифракции электромагнитного поля на краю одиночной углеродной нанотрубки. Вычислена амплитуда рассеяния для полубесконечной нанотрубки. Точное решение найдено методом Винера-Хопфа. Проведен анализ дифракционных эффектов в широком диапазоне частот, в частности, показано, что наибольшее рассеяние наблюдается в оптическом диапазоне.

Введение

После открытия [1] углеродных нанотрубок (CNs), был выполнен ряд фундаментальных исследований их электронных и оптических свойств. Типичной структурой, в которой проявляются оптические свойства CNs, является тонкая пленка. Теоретически она описывалась на основе электродинамики композитных сред. Это описание основывается на введении эффективных материальных параметров. Описание CN — ансамблей как композитных сред требует вычисления тензора поляризуемости CN и основывается на приближенном решении дифракционной задачи для одиночной CN. Для случая, когда длина CN и ее радиус R и длина L удовлетворяют условиям

$$kR, \quad kL >> 1, \qquad (1)$$

где $k = 2\pi / \lambda$; λ — длина волны, k — волновое число.

Тензор 3D — поляризуемости zigzag CN вычислен в [2], 2D - тензор удельной поляризуемости для модели бесконечно длинной CN рассчитан в [3]. Однако, для типичных геометрических параметров CN в широком диапазоне частот выполняются условия $kR >> 1, kL \cong 1$. Такой объект в силу последнего из условий (1) вообще нельзя охарактеризовать тензором поляризуемости, так как существенный вклад в формирование рассеянного им поля вносят высшие мультиполи. Соответственно, значительно усложняется дифракционная задача для одиночной CN, а для ансамблей CNs становится неприменимой теория композитных сред. Поле, рассеянное одиночной CN, характеризуется амплитудой рассеяния подобно тому, как это делается в теории антенных вибраторов [4]. Амплитудой рассеяния характеризуется также и ансамбль вибраторов — фазированная антенная решетка, причем амплитуда рассеяния ансамбля выражается через амплитуды рассеяния одиночных вибраторов. Таким образом, ключевой проблемой оптики CNs при выполнении условий (1) является вычисление амплитуды рассеяния одиночной CN конечной длины.

Постановка задачи

Рассмотрим полубесконечную одиночную CN радиуса R. Воспользуемся цилиндрической системой координат (r, ϕ, z), начало отсчета поместим в центре сечения трубки, ось z направим параллельно оси CN, так чтобы трубка находилась на положительной полуоси. Прежде чем перейти к постановке краевой задачи, обсудим модель края CN. Типичной является замкнутая конфигурация, близкая по форме к поверхности полусферы. Однако, стабильной может быть и открытая конфигурация края. Последняя проще для строгого решения задачи дифракции. Следует отметить также, что при выполнении (1) характеристики дифракционного поля вообще не должны зависеть от конкретной конфигурации края (ситуация здесь также аналогична положению в теории вибраторных антенн, где при выполнении (1) полый и сплошной вибраторы оказываются эквивалентными). Основываясь на этом, примем в качестве модельной открытую конфигурацию края. Внешнее поле представим в виде E — поляризованной монохроматической цилиндрической волны с временной зависимостью $e^{-i\omega t}$. Дифрагированное поле удобно выразить при помощи потенциала Герца ψ

$$\begin{gathered}\left(1+\frac{l_0}{k^2}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left(\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=R+0}-\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=R-0}\right)=\frac{4\pi\sigma_{zz}}{ick}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+k^2\psi\right)+\Phi,\\ 0<z<\infty,\\ \left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=R+0}=\left.\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|_{r=R-0},-\infty<z<0, \\ \psi|_{r=R+0}=\psi_{r=R-0},-\infty<z<\infty.\end{gathered} \tag{2}$$

где σ_{zz} есть поверхностная проводимость CN, c,k -волновое число и скорость света в вакууме соответственно. Ф — функция, связанная с потенциалом исходного поля, l_0 - параметр, описывающий пространственную дисперсию [5]. К граничным условиям (2) следует добавить условия излучения, вытекающие из принципа предельного поглощения, и условия на ребре, выражающие отсутствие на остром ребре стороннего источника.

Уравнение Винера-Хопфа, факторизация, оценка амплитуды рассеяния в дальней зоне

Краевую задачу (2) будем решать методом уравнения Винера — Хопфа. Существует два эквивалентных подхода к его получению — метод интегрального уравнения и метод Джонса. В данной работе использован метод Джонса, заключающийся в том, что аппарат преобразования Фурье применяется непосредственно к краевой задаче. Опуская подробные выводы приведем конечный результат:

$$J_+(\alpha)\left(K_l(\gamma R)\cdot I_l(\gamma R)-\frac{\Gamma}{\xi\gamma^2}\right)=\Psi_-(\alpha,R)-\frac{\Phi(\alpha,R)}{\gamma^2},\qquad (3)$$

где $\xi=\frac{4\pi\sigma_z}{ick}$, $\gamma=\sqrt{\alpha^2-k^2}$; $K_l(\cdot)$, $I_l(\cdot)$ — модифицированные функции Бесселя, $\Gamma=\frac{1-l_0/k^2}{\alpha^2-k^2}$;

$\Phi(\alpha,R)$ -функция, определяющая падающее поле.

Далее, важный шаг в решении задачи составляет факторизация, то есть разбиение функции $G(\alpha)=K_l(\gamma R)\cdot I_l(\gamma R)-\frac{\Gamma}{\xi\gamma^2}$ на множители $G=G_+\cdot G_-$, где + и — означают отсутствие нулей и сингулярностей в нижней и верхней полуплоскостях соответственно. Решение уравнения Винера-Хопфа (2) позволяет найти Фурье образ $J_+(\alpha)$ -поверхностной плотности тока, при помощи которого можно найти Фурье образ дифрагированного поля. Обратное преобразование Фурье было получено приближенно методом перевала в дальней зоне.

Численные результаты и выводы

На рис (1) представлены вычисления плотности рассеянной мощности для различных CN типа “zigzag” в оптическом диапазоне. Видно, что *рассеивание имеет частотно-резонансный характер.* При сравнительно небольших отстройках от резонанса $P(\theta)$ уменьшается на 2...3 порядка. Второй наиболее существенный вывод заключается в том, что модель идеально проводящей трубки, применявшаяся в [6], *неприменима* в задачах электродинамики CN's.

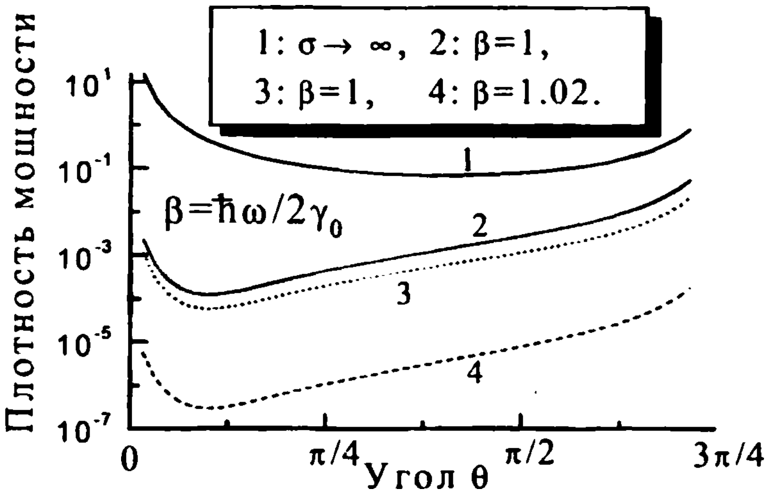


Рис. 1. Плотность рассеянной мощности в зависимости от угла θ в оптическом диапазоне. 2: на главной плазменной частоте для CN (9, 0); 3: то же самое для полупроводниковой трубки (23, 0); 4: (9, 0) вблизи резонанса; 1: идеальный проводник того же радиуса что и металлическая трубка (9, 0).

Литература

1. Iijima S. // Nature. London. 1991. V. 354. P. 56.
2. Ma J., Ren-Kuan Yang // Phys. Rev. 1998. V. B60. P. 9343.
3. Lakhtakia A., Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Yevtushenko O., Gusakov A. V. // Carbon. 1998. V. 36. P. 1833.
4. Вайнштейн Л. А. Электромагнитные волны. М.: Сов.радио. 1957.
5. Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia A., Yevtushenko O., Gusakov A. V. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions and surface wave propagation // Phys. Rev. 1999. V. B60. P. 17136.

6. Bezryadin A., Verschueren A. R. M., Tans S. J., Dekker C. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4036.

ELECTROMAGNETIC WAVE SCATTERING BY THE EDGE OF CARBON NANOTUBE

Krapivin N. A., Slepyan G.Ya., Maksimenko S.A.
Nuclear Problems Institute of Belarusian State University, Minsk
Yevtushenko O.M.
Institute of Radiophysics and Electronics, NAS of Ukraine, Kharkov

Quasi-one-dimensional structures of carbon atoms — carbon nanotubes(CNs) — shows some unique electronic and optical properties . In Ref. [2, 3] an effective medium theory of the electromagnetic response of CN-based composite has been elaborated for composites with $kL \cong 1, L \to \infty$, where k is the wave number, R, L are the radius and the length of single CN, respectively. However there exists a frequency region where $kL \cong 1$ (i.e., the wavelength is $\lambda \cong 600 \div 6000$ nm), and, thus, the effective medium approach is unapplicable. Within this range, electromagnetic response of CN-based structures can be described in terms of the *scattering amplitude* of single CN. In the present work we emphasis on evaluation of scattering amplitude of semi-infinite CN using the effective boundary conditions derived in Ref. [5]. Exact solution of the boundary-value problem is obtained by the Wiener-Hopf technique. We approximate scattered field in the far zone by the saddle-point method. As a result, we obtain the scattering amplitude of single CN. Characteristics of scattered field of metallic and semiconductor CNs are compared. We state that the role of finite-length effects is dominant in the vicinity of the main plasmon frequency $\hbar\omega = 2\gamma_0$, where γ_0 is the overlap integral.

УДК 538.93; 541.133

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАРЯДОВЫХ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Рычков Ю. М., Зайкова С. А., Василевич А. Е.
ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно

В работе предложен метод и реализующая его экспериментальная установка по определению характеристик зарядовых кластеров в слабопроводящих жидкостях. По результатам эксперимента сделан вывод о молекулярном строении контактного слоя.

Введение

Исследование контактного слоя “металл — жидкий диэлектрик” является одной из основных задач электрогидродинамики [1]. Молекулярная структура этого слоя до сих пор не изучена и в настоящее время известно лишь то, что она является скоплением зарядовых кластеров у электродов [2, 3]. В данной работе предложены результаты исследования этой структуры, полученные методом измерения угла поворота плоскости поляризации света, прошедшего через диэлектрик. Метод основан на том, что в электрическом поле миграция кластеров к электродам и их поляризация превращают первоначально изотропный диэлектрик в анизотропный с направлением оптической оси параллельно электрическому полю. При прохождении света через рассматриваемую среду возникает двойное лучепреломление и поворот плоскости поляризации. Угол поворота плоскости поляризации φ линейно поляризованного света, прошедшего в такой среде расстояние D перпендикулярно оси z определяется известным соотношением [4]:

$$\varphi = \frac{\pi D}{\lambda}\sqrt{\mu}(\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}), \tag{1}$$

где ε_1 — относительная диэлектрическая проницаемость среды, одинаковая в направлениях x и y; ε_2 — относительная диэлектрическая проницаемость среды в направлении z.

Как показывают эксперименты [3], в диэлектрических жидкостях ε_1 и ε_2 обычно близки друг к другу. Поэтому, считая $\mu \cong 1$, соотношение (1) можно заменить приближенной формулой:

$$\varphi = \frac{\pi D}{2\lambda}\frac{\Delta\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon_1}} \text{ (рад)}, \tag{2}$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$; λ — длина волны света в вакууме; $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$.

Значение ε_1 зависит от состава диэлектрической жидкости (от концентрации полярной электролитической примеси $N_{пр}$ в неполярном растворителе). Поскольку степень диссоциации примесей $\alpha_д$ очень мала ($\alpha_д \sim 10^{-8}$) и относительным изменением их концентрации у электродов можно пренебречь, значение ε_1 можно считать постоянным по всему межэлектродному промежутку. Величина $\Delta\varepsilon$ зависит от поляризации зарядовых кластеров (от P_e — дипольного момента одной полярной молекулы) в постоянном электрическом поле электродов и может быть вычислена по формуле Дебая-Ланжевена [4]:

$$\Delta\varepsilon = n\frac{\overline{N}P_e^2}{3\varepsilon_0 kT}, \tag{3}$$

где n — концентрация зарядовых кластеров, $\overline{N}$ — среднее число полярных молекул в одном кластере.

Таким образом, для φ верно:

$$\varphi = \frac{\pi D n N P_\varepsilon^2}{6\lambda\sqrt{\varepsilon_1}\,\varepsilon_0 kT}. \tag{4}$$

Формула (4) позволяет по известным значениям φ определить произведение n $\overline{N}$. Для дальнейшего определения $\overline{N}$ необходимо задать n, что можно сделать исходя из результатов [5, 6]. Из выражения для парциальной плотности тока кластерных ионов

$$j = ZebnE - (Zn)'Де = Z_0ebn_0E_0, \tag{5}$$

где E_0, n_0, Z_0 — напряженность электрического поля, концентрация и зарядовое число кластеров вдали от электродов, n′ — производная n по координате z, направленной по полю нормально к электродам; Д, b — коэффициент диффузии и подвижность кластеров, следует уравнение:

$$\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right)\cdot\frac{E}{E_0} - \frac{\varphi_*}{E_0}\cdot\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right)' = 1;\ \varphi_* = \frac{Д}{b},$$

$$r\cdot\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right)' - \frac{E}{E_0}\cdot\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right) = -1;\ r = \frac{\varphi_*}{E_0}.$$

Обозначая далее $\xi = \frac{z}{r}$, получим :

$$\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right)' - \frac{E}{E_0}\cdot\left(\frac{Z\cdot n}{Z_0\cdot n_0}\right) = -1, \tag{6}$$

где штрих уже обозначает производную по ξ.

Уравнение (6) имеет точное решение:

$$\frac{Zn}{Z_0 n_0} = e^F \cdot \left\{ 1 + \frac{E}{E_0} \int_{\xi}^{\frac{d}{2r}} e^{-F} d\xi \right\} = I; \qquad (7)$$

$$F = \int_{\xi}^{\frac{d}{2r}} \frac{E}{E_0} d\xi\,; \; Z_0 n_0 = \alpha_Д N_{пр}, \qquad (8)$$

где d — расстояние между электродами. Функция $E(\xi)$ может быть определена экспериментально методом [7], после чего, произведение $Z \cdot n$ определяется как функция от U, d, ξ:

$$Zn = f(U, d, \xi) = IZ_0 n_0, \qquad (9)$$

U — напряжение между электродами.

По [5] для среднего радиуса плотной части кластера R_k имеем:

$$R_k = 0.7 \left(\frac{ZeP_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 kT} \right)^{\frac{1}{2}} = L \cdot N^{\frac{1}{3}}, \qquad (10)$$

где $\overline{L}$ — длина полярной молекулы примеси; то измеряя φ как функцию от U, d, ξ, можно определить параметры зарядовых кластеров в приэлектродном слое. Именно: рассматривая соотношения (4), (9) и (10) как систему уравнений, получаем:

среднее число молекул в кластере

$$N \approx \left(\frac{6\lambda \varepsilon_0^2 \varepsilon_1^{\frac{3}{2}} k^2 T^2 L^2 \varphi}{\pi D e P_e^3 f} \right)^3, \qquad (11)$$

среднее зарядовое число кластера

$$\bar{Z} \approx \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1 kT\overline{L^2}\,\overline{N}^{\frac{2}{3}}}{eP_e}, \qquad (12)$$

концентрацию кластеров

$$n \approx \frac{f}{\bar{Z}}. \qquad (13)$$

Формулы (11), (12), (13) являются основой для описания экспериментальных данных.

Методика эксперимента

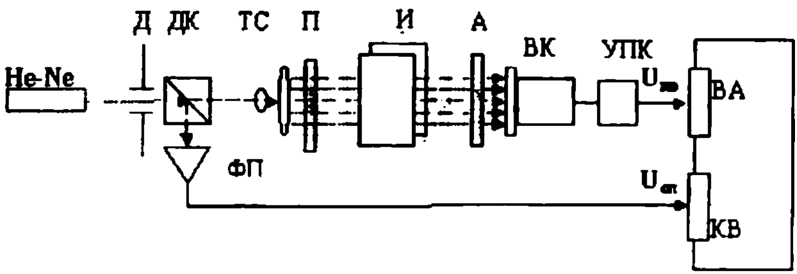


Рис. Схема эксперимента.

Линейно поляризованный свет гелий-неонового лазера (ЛГН-222) после диафрагмы Д разделяется светоделительным кубиком ДК на два луча: опорный $U_{оп}$ и предметный $U_{пр}$. Предметный луч расширенный телескопической системой ТС до поперечного сечения кюветы, проходит параллельно электродам измерительной кюветы ИК. Поворот плоскости поляризации предметного луча при наложении статического электрического поля на экспериментальную кювету с исследуемой жидкостью приводит к изменению интенсивности светового потока. Количественная оценка интенсивности светового потока осуществляется видеокамерой **ВК** (MSF-468). Для калибровки данных на выходе видеокамеры используется пара поляризаторов **П** и **А**. Повышение разрешающей способности по углу поворота установки осуществляется устройством повышения контрастности **УПК** [8]. Аналоговые данные фотоприёмника **ФП** и видеокамеры **ВК** преобразуются в цифровой код картой ввода **КВ** и видеоадаптером **ВА**, установленными в Pentium 150. В результате видеокадр преобразуется в матрицу a_{ij} (500×582) пикселов. Каждый элемент матрицы представляет собой фоточувствительный элемент. Интенсивность тока на выходе зависит от освещенности элемента. Изменение φ приводит к изменению амплитуды света и соответственно к изменению тока на выходе элемента матрицы a_{ij}. Распределение угла поворота φ, объединенное с аналогичным распределением E/E_0, полученным по методике [7], позволяет по формулам (11)...(13) произвести расчет N, $\overline{\mathrm{Z}}$, n.

Результаты измерений и выводы

Объединяя полученные результаты с результатами работ [2, 3, 5, 6], можно сделать вывод о том, что молекулярная структура контактного слоя в слабопроводящих жидкостях состоит из непосредственно примыкающей к электроду плотной (~20 мкм) и рыхлой (~300 мкм) частей. В плотной части наблюдается преимущественно ионная проводимость с размерами носителей заряда соответствующими одной ионизированной молекуле. В рыхлой части наблюдается преимущественно кластерная проводимость с переменными размерами и зарядовым числом кластеров. Среднее число молекул в одном кластере возрастает здесь до нескольких тысяч с одновременным увеличением зарядового числа до нескольких десятков ионов. В целом в контактном слое наблюдается послойное молекулярное упорядочение в направлении перпендикулярном электроду.

Литература

1. Остроумов Г. А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. —М.— 1979.—180 с.
2. Рычков Ю. М., Есипок А. В., Кропочева Л. В. Особенности молекулярного строения слабопроводящих жидкостей в электрическом поле // Инженерно-физический журнал. 1997. № 5. С. 757—760.
3. Рычков Ю. М., Есипок А. В., Кропочева Л. В Некоторые свойства контакта металлов с жидкими диэлектриками // Инженерно-физический журнал. 1997. № 6. С. 1003—1006.
4. Лансберг Г. С. Оптика.— М.: Наука.— 1976.— 928 с.
5. Рычков Ю. М. Ион-дипольная модель зарядовых кластеров в жидких слабопроводящих средах // Инженерно-физический журнал. 1997. № 5. С. 761—765.
6. Рычков Ю. М. Контактные явления в жидких слабопроводящих средах // Инженерно-физический журнал. 1997. № 6. С. 1007—1013.
7. Рычков Ю. М., Стишков Ю. К. Напряжённость электрического поля и объёмный заряд в технических “жидких диэлектриках” // Коллоидн. журнал. 1978. С. 1204—1206.
8. Василевич А. Е., Мейер П., Ступакевич А. Ю. Устройство повышения контрастности телевизионных изображений // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 5. С. 142—144.

SPACE CHARACTERISTICS OF CHARGED CLUSTERS IN LIQUID DIELECTRICS

Rychkov Yu. M., Zaikova C. A., Vasilevich A. E.
Grodno State University

The method and appropriate experimental device for determination of basic features of charged clusters in slightly-conducting liquids is proposed. Method is based on measurement of angle of polarization rotation of light, passed throw slightly-conducting liquid in electric field. It was found, that contact layer contains two parts: dense(~20 μm) and porous (~250 μm) parts. In dense part there are mainly ionic-type of conductivity by one ionized molecule. In porous part there are mainly cluster-type conductivity of variable size and charge carriers.

УДК 537.635; 546.273

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В УГЛЕРОДНОМ ПРОДУКТЕ

Адашкевич С. В., Лапчук Н. М., Стельмах В. Ф.

Белорусский государственный университет, Минск

Панковец С. М.

Институт молекулярной и атомной физики, Минск

Федорук Г. Г.

НИИ прикладных физических проблем, Минск

Предложена методика экспресс-контроля содержания фуллеренов в углеродном продукте, использующая синфазный и квадратурный режимы детектирования сигнала ЭПР.

Хотя в идеальных твердых веществах на основе фуллеренов (фуллеритах) наблюдения сигналов ЭПР не ожидается, тем не менее даже в хорошо очищенных таких объектах сигналы ЭПР регистрируются и могут быть обусловлены либо их структурными особенностями, либо остаточными продуктами синтеза и очистки [1, 2]. В порошкообразных образцах C_{60} наиболее часто обнаруживается сигнал с $g = 2{,}0027 \pm 0{,}0004$, идентифицированный как C_{60}^{+} радикал [1, 2]. Этот сигнал, представляющий собой одиночную бесструктурную линию с шириной линии $\Delta B_{pp} \approx 0{,}1 \ldots 0{,}2$ мТл (между экстремумами производной сигнала поглощения), регистрируется в интервале температур 1,7...300 К и насыщается даже при комнатной температуре при обычно используемых в стационарной спектроскопии ЭПР мощностях СВЧ поля. Он может быть использован для обнаружения и контроля содержания фуллеренов.

Физико-химической основой предлагаемого экспресс-контроля содержания фуллеренов в углеродном продукте являются установленные авторами закономерности релаксационных характеристик парамагнитных центров, находящихся в различных углеродных матрицах — в упорядоченных фуллеренах и их ассоциатах и в малоупорядоченных углеродных кластерах (частицах сажи). Парамагнитные центры ультрадисперсных углеродных кластеров и их агрегатов имеют более широкие, чем в упорядоченных фуллеренах линии ЭПР [3]. Следует отметить, что для фуллеренов, недостаточно очищенных от сорбированных на их поверхности молекул растворителя, также характерны парамагнитные центры с короткими временами релаксации, что является удобным при контроле степени очистки фуллеренов от молекул растворителя.

Методами импульсной спектроскопии ЭПР [4, 5] было установлено, что характерные времена релаксации возбужденных состояний в спиновой системе фуллеренов $\tau > 10^{-5}$ с, а в системе неупорядоченных кластеров $\tau < 10^{-5}$ с. При использовании в стационарных режимах регистрации спектра ЭПР высокочастотной модуляции магнитного поля с периодом $\approx 10^{-5}$ с будут иметь место только следующие варианты:

1) при синфазном детектировании сигнала ЭПР (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР на входе синхронного детектора совпадают) будет регистрироваться сигнал только от парамагнитных центров с $\tau < 10^{-5}$ с и подавляться сигнал от центров с $\tau > 10^{-5}$ с (квадратурный сигнал), что обеспечивает регистрацию парамагнитных центров, связанных с системой неупорядоченных кластеров (частиц сажи),

2) при квадратурном детектировании сигнала ЭПР (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР отличаются на 90°) будет регистрироваться сигнал ЭПР от центров с $\tau > 10^{-5}$ с и подавляться сигнал от центров с $\tau < 10^{-5}$ с, чем будет обеспечена регистрация сигнала, связанного с парамагнитными центрами в упорядоченной

структуре фуллеренов.

Таким образом, с помощью радиоспектроскопического метода в синфазном и квадратурном режимах детектирования сигнала ЭПР можно разделить сигналы парамагнитных центров системы фуллеренов, находящейся в смеси с неупорядоченными углеродными кластерами (сажей) без выполнения технологической операции экстракции фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи. Количество парамагнитных центров в системе фуллеренов и в системе углеродных кластеров, выступающих как информационные спин-метки, пропорционально количеству анализируемых продуктов. Коэффициенты пропорциональности между величиной сигналов ЭПР и массой контролируемых продуктов устанавливаются с помощью операций калибровочных измерений заданных количеств экстрагированных фуллереновых продуктов и остаточной сажи и используются затем при выполнении операций определения содержания фуллеренов в фуллеренсодержащей саже.

Отработка этой методики была выполнена с использованием контрольных исследований, включающих привлечение импульсных методов ЭПР для установления времен парамагнитной релаксации в фуллеренсодержащем продукте и хроматографического анализа для независимого измерения содержания фуллеренов. В результате проведенных исследований показана необходимость учета при этом условий хранения и термической обработки фуллеренсодержащего продукта. Нами подтверждены упоминавшиеся в литературе [6] сведения о том, что оптическое излучение в сочетании с кислородом приводит к генерации в фуллерене радикалов, преимущественно катионных форм. Полностью избежать влияния этих факторов реально не удается. Поэтому при подготовке образцов для измерения необходимо стремиться к обеспечению одинаковых условий хранения, оптического воздействия и термической обработки фуллеренсодержащего продукта. Для этого образцы предпочтительно хранить в вакуумированных либо заполненных инертным газом ампулах. Перед этим необходимо проводить термическую обработку (160...200 °С) образцов в динамическом вакууме не менее 10^{-3} мм. рт. ст. В сочетании с контролируемым световым фоном в процессе экстракции фуллеренов и его помещения в ампулу эти меры обеспечивают стабильное соотношение между концентрацией парамагнитных центров и числом молекул фуллерена в фуллеренсодержащем продукте.

Как показали исследования на импульсном ЭПР спектрометре, изменение условий получения и хранения образцов может изменять времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации парамагнитных центров в фуллерене. В свою очередь это может влиять на соотношение квадратурного и синфазного сигналов ЭПР и тем самым на точность определения содержания фуллеренов. При известных временах релаксации это влияние может быть устранено выбором частоты модуляции меньшей $1/T_1$, где T_1 — время спин-решеточной релаксации. Поэтому при изменении технологии получения и хранения образцов для правильного выбора частоты модуляции необходимо определить времена релаксации из импульсных ЭПР измерений.

Другим вариантом учета отмеченного фактора является повторное определение калибровочного коэффициента в стационарных ЭПР измерениях с использованием калибровочных образцов, полученных в данных технологических условиях. При этом для независимого определения содержания фуллеренов при изготовлении калибровочного образца целесообразно использовать точный, но трудоемкий метод хроматографического анализа.

Литература

1. Hoffman S. K., Hilczer W., Kempin'ski W., Stankowski J. Electron spin echo and EPR studies of paramagnetic centers in polycrystalline C_{60} // Solid State Commun. 1995. V. 93. № 3. P. 197—202.
2. Зарицкий И. М., Ищенко С. С., Кончиц А. А., Колесник С. П.,

Ворона И. П., Окулов С. М., Походня К. И. ЭПР, ДЭЯР и спиновая релаксация в порошкообразном фуллерите // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 419—426.
3. L. J. Dunne, A. K. Sarkar, H. W. Kroto et al. Elecrtic, magnetic and structural characterization of fullerene soots // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, № 13. P. 2127—2141.
4. Fedoruk G. G., Pancovetz S. M., Shimanovich V. D., Stelmakh V. F., Węgierek P. EPR transient nutations and echo of fullerene clusters // Proc. XVII specialized colloque AMPERE / RAMIS'97, Poznan. 1997. P 4.
5. Fedoruk G. G., Stelmakh V. F. Anomalous paramagnetic relaxation of cationic radicals in polycrystalline fullerites // Proc. SPIE. 2000. V. 4061. P. 154—157.
6. Rozploch F., Jagielski S., Nowak L., Patyk J., Szroeder P. EPR of cationic forms in fullerenes // Molecular Physics Reports. 1997. V. 18/19. P. 131—136.

RADIOSPECTROSCOPIC METHOD OF FULLERENE CONCENTRATION EXPRESS CONTROL IN CARBON PRODUCTS

Adashkevich S. V., Lapchuk N. M., Stelmakh V. F.
Belarussian State University, Minsk
Pankovetz S. M.
Institute of Atomic and Molecular Physics, Minsk
Fedoruk G. G.
Institute of Applied Physics Problems, Minsk

The EPR method for express control of fullerene concentration in fullerene soots and carbon-containing products has been proposed. The method is based on the different relaxation time of paramagnetic centers in carbon clusters and fullerenes.

УДК 536, 541.113

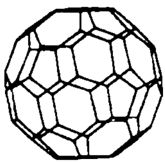
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДА $C_{60}H_{60}$

Жура Л. С., Дикий В. В., Кабо Г. Я.
Белорусский государственный университет, Минск

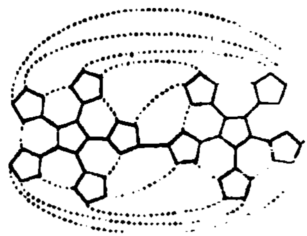
По молекулярным и спектральным данным вычислены термодинамические свойства в состоянии идеального газа усеченного икосаэдрана $C_{60}H_{60}$, который является полностью гидрированным структурным аналогом фуллерена C_{60}. Оценена клеточная энергия напряжения $C_{60}H_{60}$ и энтальпия полного гидрирования фуллерена C_{60}.

В последнее время возрастает интерес к синтезу и исследованию производных фуллеренов. Углеводород $C_{60}H_{60}$ (усеченный икосаэдран) является полностью гидрированным структурным аналогом фуллерена C_{60}, имеющего углеродный скелет, соответствующий усеченному икосаэдру (рис. а).

До настоящего времени усеченный икосаэдрана $C_{60}H_{60}$ и его производные не синтезированы. Методами статистической термодинамики [1] нами рассчитаны термодинамические свойства $C_{60}H_{60}$ в интервале температур 100...1500 К. Методом молекулярной механики (программа ММ2) вычислены геометрические параметры молекулы и произведение главных моментов инерции молекулы $C_{60}H_{60}$; $I_xI_yI_z$=2,30 10^{-129} кг^3·м^6. Усеченный икосаэдран относится к группе симметрии I_h и ему соответствует число симметрии $\sigma = 60$. Частоты нормальных скелетных колебаний были рассчитаны с использованием метода силового поля [2]. Для валентных и деформационных СН-колебаний приняты значения, типичные для насыщенных углеводородов 2900 и 1300 см$^{-1}$. Ниже приведены волновые числа (в скобках -вырождение), использованные в статистическом расчете термодинамических свойств: 2900 (60), 1410 (5), 1409 (5), 1376 (4), 1373 (4), 1368, 1365 (3), 1355 (3), 1343 (5), 1322, 1322, 1322, 1303 (4), 1303, 1300 (120), 1296 (4), 1279 (5), 1203 (3), 1156 (3), 1126 (5), 1056 (3), 1055 (5), 1027, 1011 (4), 967 (5), 871 (3), 837 (3), 836 (4), 773 (3), 709 (4), 690 (5), 651 (5), 584 (3), 537 (4), 535 (4), 522 (3), 493 (3), 478 (4), 447 (5), 421 (3), 420, 413 (5), 380 (3), 360 (3), 358 (5), 323 (5), 313 (4), 303 (5), 279, 278 (3), 275 (3), 228 (5) см$^{-1}$. Значения термодинамических свойств усеченного икосаэдрана приведены в таблице 1.



а)



б)

Рис. 1. Усеченный икосаэдр (а) и схема образования углеродного каркаса $C_{60}H_{60}$ из "протоциклического" углеводорода $(C_5H_5)_{12}$ (б).

Таблица 1. Термодинамические свойства усеченного икосаэдрана $C_{60}H_{60}$ в состоянии идеального газа.

T/K	S^o	C_p^o	$\frac{H_T^o - H_0^o}{T}$	$\Delta_f H_T^o$
	Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$			кДж·моль$^{-1}$
298,15	693,70	696,99	286,65	1766,28
500,00	1205,11	1318,08	581,13	1653,01
1000,00	2433,59	2188,65	1201,80	1554,53

Таблица 2. Энтальпии гидрирования газообразных углеводородов при 298,15 К.

Реакция				$\Delta_r H$ 1) / $n(H_2)$ 2), кДж·моль$^{-1}$
C_2H_4 этилен	+ H_2	→	C_2H_6 этан	-136,3
C_4H_8 цис-бутен-2	+ H_2	→	C_4H_{10} бутан	-118,6
C_5H_8 циклопентен	+ H_2	→	C_5H_{10} циклопентан	-110,4
C_6H_{10} циклогексен	+ H_2	→	C_6H_{12} циклогексан	-118,4
C_6H_6 бензол	+ $3H_2$	→	C_6H_{12} циклогексан	-68,6
$C_{10}H_8$ нафталин	+ $5H_2$	→	$C_{10}H_{18}$ транс-декагидро-нафталин	-66,4
$C_{14}H_{10}$ антрацен	+ $7H_2$	→	$C_{14}H_{10}$ транс-син-транс-тетра-дека-гидроантрацен	-67,7
C_9H_8 инден	+ $4H_2$	→	C_9H_{16} транс-октагидро-1Н-инден	-48,0
C_{60} фуллерен	+ $30H_2$	→	$C_{60}H_{60}$ усеченный икосаэдран	-25,5 (MM2) -44.5 (MNDO)

1) При расчетах использовались данные [6]

2) $n(H_2)$ — число молей водорода

3) энтальпия образования фуллерена C_{60} $\Delta_f H$ (298,15, газ) = 2530 кДж·моль$^{-1}$ [7].

Энтальпия образования газообразного $C_{60}H_{60}$ при 298,15 К в состоянии идеального газа рассчитана полуэмпирическим методом MNDO (Δ_fH = 1194,2 кДж·моль$^{-1}$) и методом молекулярной механики (ММ2; Δ_fH = 1766,28 кДж·моль$^{-1}$). Расхождение этих величин существенно и составляет 572 кДж·моль$^{-1}$. Для оценки эффективности различных методов расчета энтальпий образования нами было проведено сопоставление экспериментальных значений энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов с соответствующими расчетными величинами и показано, что для вычисления энтальпии образования соединений, содержащих большие и средние циклы, более точным является метод молекулярной механики (программа ММ2). Поэтому для $C_{60}H_{60}$ в качестве рекомендуемой величины выбрано значение Δ_fH (газ, 298,15 К) = 1766,28 кДж·моль$^{-1}$.

Мы рассчитали клеточную энергию напряжения (энергия напряжения, возникающая за счет образования трехмерной клеточной структуры из плоского "протоциклического" соединения) усеченного икосаэдрана $C_{60}H_{60}$. В соответствии с классической теорией строения молекул [3] полная энергия напряжения углеводородов может быть вычислена из соотношения:

$$E_{напр} = \Delta_f H^o_{m} - n \cdot \Delta H(C_j), \qquad (1)$$

где $\Delta H(C_j)$ — доля энтальпии образования, приходящаяся на соответствующие структурные фрагменты в алифатических углеводородах. Для $C\text{-}(C)_3(H)$ фрагмента $\Delta H[C\text{-}(C)_3H]$ = -7,95 кДж·моль$^{-1}$ [4]. Клеточная энергия напряжения $E_{клет}$ может быть рассчитана по формуле (2):

$$E_{клет} = E_{напр} - E_ц, \qquad (2)$$

где $E_ц$ — энергия напряжения всех простых циклов для соответствующей протоциклической структуры, образованной в случае

$C_{60}H_{60}$ 12 пятичленными циклами (рис. 1б). Энергия напряжения циклов равна $E_ц = \Sigma m_i \cdot E_k$, где E_k — энергия напряжения простого k — членного цикла $k = 2, 3, 4, 5, 6$ и т.д., а m_i — число циклов соответственного размера. Для пятичленного цикла $E_5 = 25{,}1$ кДж·моль$^{-1}$ [5]. Для усеченного икосаэдрана клеточная энергия напряжения $E_{клет.} = 1942$ кДж·моль$^{-1}$, рассчитана по энтальпии образования $C_{60}H_{60}$ при 298,15 К из табл. 1. Величина $E_{клет.}/n = 32{,}4$ кДж·моль$^{-1}$ удовлетворительно коррелирует с соответствующими величинами для других полиэдранов C_nH_n.

Интересно сопоставление энтальпий гидрирования углеводородов различной структуры и энтальпии гидрирования фуллерена C_{60}. В табл. 2 приведены значения энтальпий полного гидрирования углеводородов.

Абсолютное значение $\Delta_rH/n(H_2)$ уменьшается в ряду этилен — цис-бутен-2 — циклогексен — циклопентен — бензол — антрацен — нафталин — инден. Энтальпия полного гидрирования фуллерена C_{60} в расчете на одну молекулу водорода минимальна по абсолютному значению, что, вероятно, может быть обусловлено большой клеточной энергией напряжения усеченного икосаэдрана $C_{60}H_{60}$, и π-сопряжением связей углерод-углерод фуллерена C_{60}.

Литература

1. Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N., Roganov G. N., Wilhoit R. C. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State // Thermodynamics Research Center: Texas USA. 1994. V. I/II.
2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул.— М.: Наука,—1981.
3. Козина М. П., Мастрюков В. С, Мильвицкая Е. М. Энергия напряжения, геометрическое строение и константы спин-спинового взаимодействия циклических углеводородов // Успехи химии. 1982. Т. 51. Вып. 8. С. 1337—1372.
4. Бенсон У. Термохимическая кинетика.— М.: Мир.—1971.

5. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н., Френкель М. Л. Термодинамика и равновесие изомеров.— Минск: Университетское.— 1986.
6. Pedley J. B. Thermochemical Data and structure of organic compounds // Thermodynamic Research Center: College Station. 1994. V. 1.
7. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 2. С. 107—117.

THERMODYNAMICS PROPERTIES OF HYDROCARBON $C_{60}H_{60}$

Zhura L. S., Diky V. V., Kabo G. J.
Belarussian State University, Minsk

Thermodynamic properties of truncated icosahedrane $C_{60}H_{60}$ — completely hydrogenated fullerene C_{60} in the ideal gas state were calculated basing on molecular and spectral parameters. Calculation of the enthalpy of formation by the molecular mechanics and the MNDO methods gave different results: Δ_fH^o= 1766,28 and 1194,2 kJ·mol^{-1}, respectively. We consider the first value is more reliable. Enthalpy of complete hydrogenation per 1 mol of H_2 decreases in the sequence alkenes — cycloalkenes — polycyclic aromatic hydrocarbons — fullerenes. Probable reasons of this relation were discussed.

УДК 536.75

ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Дикий В. В., Кабо А. Г., Жура Л. С.
Белорусский государственный университет, Минск

Методом сканирующей калориметрии измерена теплоемкость фуллерена C_{60} в интервале 285...675 К. Результаты сопоставлены с другими исследованиями и с теоретической моделью.

Введение

Исследование теплоемкости фуллерена C_{60} при высоких и повышенных (выше 350 К) температурах является не решенной до конца задачей. Значения теплоемкости в интервале 300...700 К, измеренные методом ДСК в пионерской работе Steele и др. [1], не подтвердились дальнейшими исследованиями [2], а также не согласуются с результатами более точных низкотемпературных измерений. Величины теплоемкости в интервале 120...560 К, полученные Wunderlich и др. [2] методом ДСК, удовлетворительно согласуются с результатами измерений методом адиабатической калориметрии ниже 300 К [3] и со значениями, рассчитанными методом статистической термодинамики [2]. Потребность увеличения максимальной температуры измерений теплоемкости фуллеренов связана, в частности, с тем, что большинство исследований фуллеренов в газообразном состоянии проводятся при температурах 700...800 К и выше, где давление насыщенного пара достигает величин порядка 1 Па. Актуальными являются также независимое подтверждение данных [2] и экспериментальная проверка результатов экстраполяции теплоемкости C_{60} [4].

Эксперимент

Образец фуллерена был получен кристаллизацией в вакууме из толуола, промыт гексаном и высушен на воздухе при 120 °С. HPLC анализ определил менее 0,02 % примесей оксидов и высших фуллеренов.

Измерения теплоемкости в области 310...675 К проводились с помощью сканирующего калориметра типа теплового моста [5]. Отличие процедуры измерений от традиционного метода ДСК состояло в том, что регистрировалась не разность, а отношение двух тепловых потоков, что позволяло частично компенсировать возможные различия скорости нагревания при двух калибровочных и одном измерительном опыте. Точность метода в области 300...600 К оценивается в 2 % [5].

Для измерений использовался образец массой 0,9147 г. Масса образца пересчитана к вакууму с использованием значения плотности 1,69 г·см^{3} [4]. Принято значение молярной массы 720,642 г·моль$^{-1}$ [6]. Контейнер заполнялся образцом без утрамбовывания, поскольку это могло бы вызвать изменение его свойств. Воздействие высоких температур может приводить к частичному разрушению фуллеренов, особенно в присутствии загрязнений. С целью контроля постоянства образца мы провели исследование его теплоемкости в области твердофазного перехода в адиабатическом калориметре [7], который обеспечивает точность измерения теплоемкости не хуже 0,4 %.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные значения теплоемкости C_{60}, измеренные методом теплового моста, представлены на рис. Нарушение регулярного хода температурной зависимости теплоемкости выше 600 К, очевидно, связано с нестабильной работой прибора в области верхнего предела его температурной области. В области

380...560 К наши результаты хорошо согласуются с данными [2]. При температурах около 310 К значения, измеренные методом ТМ, на 5 % меньше результатов адиабатических измерений.

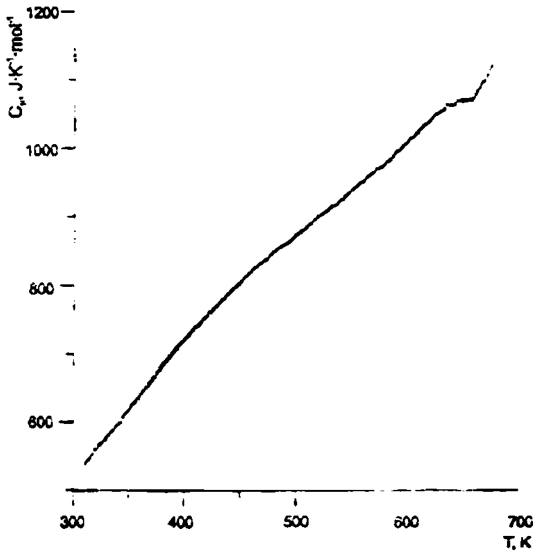


Рис. Экспериментальные значения теплоемкости C_{60}, измеренное методом теплового моста.

Температура и энтальпия твердофазного перехода фуллерена C_{60} служит косвенной характеристикой чистоты и качества образца [4]. Максимум на пике температурной зависимости теплоемкости нашего образца наблюдался при 258,9 К до измерений в калориметре теплового моста и при 258,75 К после измерений, что свидетельствует о хорошей сохранности образца после нагревания до 700 К. Значения низкотемпературной теплоемкости нашего образца после высокотемпературных измерений хорошо согласуются с данными [3], однако энтальпия твердофазного перехода $6{,}33 \pm 0{,}01$ кДж·моль$^{-1}$ заметно ниже величины $7{,}46 \pm 0{,}15$ кДж·моль$^{-1}$ [3]. Наиболее чистые и совершенные образцы фуллеренов имеют наиболее высокие температуры твердофазных переходов и острые пики на кривой теплоемкости [7]. Сравнение пиковой температуры нашего образца с величинами 260 К [3] и 262,1 К [7] позволяет предположить наличие большего числа дефектов в нашем образце. Присутствие значительного количества загрязнений маловероятно, так как в этом случае следовало бы ожидать частичного разрушения фуллерена при температурах около 700 К и, как следствие, заметного снижения температуры твердофазного перехода после извлечения образца из калориметра теплового моста. Теплоемкость фуллеренов значительно меньше зависит от качества образца, чем температуры и энтальпии твердофазных переходов. Поэтому мы полагаем, что погрешность измеренной нами теплоемкости не превышает погрешности метода измерения.

Для экстраполяции теплоемкости кристаллического фуллерена C_{60} до 1000 К были выполнены расчеты методом статистической термодинамики. Внутримолекулярные вклады рассчитаны по частотам колебаний, использованных для расчета свойств идеального газа. Величина (C_p-C_v) рассчитана по экспериментальным значениям коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости. Трансляционная составляющая оценена в 3R, а либрационная рассчитана для заторможенного вращения с величиной барьера, подобранной для наилучшего согласования с экспериментальной теплоемкостью кристалла в интервале 300…560 К. Вклад внутримолекулярных колебаний в теплоемкость составил 91 % при 300 К и 95 % при 550 К. Сопоставление прогнозированной [4] и измеренной нами теплоемкости (рис.) свидетельствует о хорошем (в пределах 1,5 %) согласовании в области 310…665 К.

Литература

1. Steele W. V., Chirico R. D., Smith N. K., Billups W. E., Elmore P. R., Wheeler A. E. // J. Phys. Chem. 1992. 96. 4731.

2. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu J., Wunderlich B., Xiang X.-D., Mostovoy R., Zettl A. K. // J. Phys. Chem. 1992. 96. 5151.
3. Лебедев Б. В., Жогова К. Б., Быкова Т. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Лопатин М. А. // Изв. АН Сер. хим. 1996. 2229.
4. Дикий В. В., Кабо Г. Я. // Успехи химии. 2000. 69. 107.
5. Kabo A. G., Diky V. V. // Thermochim. Acta. 2000. 347. 79.
6. Pure Appl. Chem. 1996. 68. 2339.
7. Annual Report of Microcalorimetry Research Center, Osaka University. 1998. 19.

HEAT CAPACITY MEASUREMENTS OF C_{60} FULLERENE IN THE SOLID STATE

Diky V. V., Kabo A. G., Zhura L. S.
Belarussian State University, Minsk

Heat capacity of C_{60} fullerene in the range 310...675 K was measured by scanning calorimetry. Stability of the sample during high-temperature measurements was confirmed by calorimetric investigation of heat capacity in the solid-to-solid transition region. The measured heat capacity agrees within 1,5 % with a theoretical prediction in the range 310...665 K and is lower than the results of other authors below 370 K.

УДК 537.635; 546.273

ИМПУЛЬСНЫЙ ЭПР C_{60}^+ РАДИКАЛОВ В ФУЛЛЕРИТЕ

Федорук Г. Г.
Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем, Минск
Стельмах В. Ф.
Белорусский государственный университет, Минск

С помощью импульсного ЭПР при комнатной температуре исследована кинетика спин-решеточной и фазовой релаксации радикалов C_{60}^+ в порошкообразном C_{60}. Установлено, что эта кинетика имеет вид $\exp\left(-a\sqrt{t}\right)$ и обусловлена спектральной диффузией, вызванной присутствием молекул кислорода.

В порошкообразном фуллерите C_{60} часто обнаруживается сигнал ЭПР катион-радикала C_{60}^+ с $g = 2{,}0027(3)$ и шириной $\Delta B_{pp} \approx 0{,}15$ мТл [1, 2]. Времена спин-решеточной (T_1) и фазовой (T_m) релаксации представляют более широкую информацию об этих радикалах. В [1] обнаружено, что релаксация C_{60}^+ в твердофазном C_{60} имеет двухэкспоненциальный характер. Природа такой кинетики пока не ясна. К тому же T_1 уменьшается с ростом температуры намного медленнее, чем ожидается с точки зрения стандартных механизмов спин-решеточной релаксации, учитывающих однофононные, рамановские или орбаховские процессы. "Аномальная" температурная зависимость T_1 радикалов C_{60}^+ в фуллерите наблюдалась также в [2] при $T = 1{,}7\ldots15$ К. Однако низкотемпературные результаты [1] и [2] количественно сильно различаются. Релаксационные времена C_{60}^+, измеренные методом непрерывного насыщения при $T > 90$ К [2], кажутся странными:

$T_1 < T_m$. Обнаружено [3], что T_1 радикалов C_{60}^+ в фуллеренсодержащих порошках значительно больше полученных в [2] значений.

В настоящей работе представлены результаты исследования спин-решеточной и фазовой релаксации C_{60}^+ в порошкообразном C_{60}, полученные импульсным ЭПР при комнатной температуре.

Методика

Нестационарные сигналы ЭПР (нутация, двухимпульсная запаздывающая нутация и двухимпульсное электронное спиновое эхо) формировались импульсами поляризующего магнитного поля с длительностью t_1 и t_2 и интервалом τ между ними [4]. Исследования выполнены на импульсном ЭПР спектрометре 3-см диапазона [4]. Максимальное значение СВЧ поля $B_1 = 0{,}054$ мТл обеспечивало формирование нутаций с частотой $\omega_1 = \gamma B_1$ (γ - гиромагнитное отношение) до 1,5 МГц. Амплитуда импульсов поляризующего магнитного поля $\Delta B = 0{,}12$ мТл. Кинетика спин-решеточной релаксации $\upsilon(\tau)$ измерялась методом двухимпульсной запаздывающей нутации [4], в котором исследуется зависимость начальной амплитуды нутаций во время действия второго импульса от τ.

Исследовались порошкообразные образцы C_{60} высокой степени очистки (> 99.9 %). Перед измерениями образцы отжигались при $T = 150$ °С в течение 5 часов в динамическом вакууме около 10^{-2} Torr и вакуумировались.

Результаты

Кинетика спин-решёточной релаксации C_{60}^+ приведена на рис. Измерения в воздухе проводились через 30 минут после развакуумирования образца. Приведенную кинетику можно аппроксимировать двухэкспоненциальным спадом, однако при этом не удается найти причину такого спада [1]. В то же время экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью вида υ

$$\upsilon(\tau) = \upsilon_0 \left\{1 - \exp\left(-a\sqrt{\tau}\right)\right\}, \qquad (1)$$

характерную для ситуаций, когда имеет место распределение парамагнитных центров по временам T_1 [5]. Здесь υ_0 - начальная амплитуда нутации во время второго импульса при $\tau \gg T_1$, a - коэффициент пропорциональности. При этом наиболее вероятное значение времени спин-решёточной релаксации равно

$$T_1^m = \frac{2}{a^2}. \qquad (2)$$

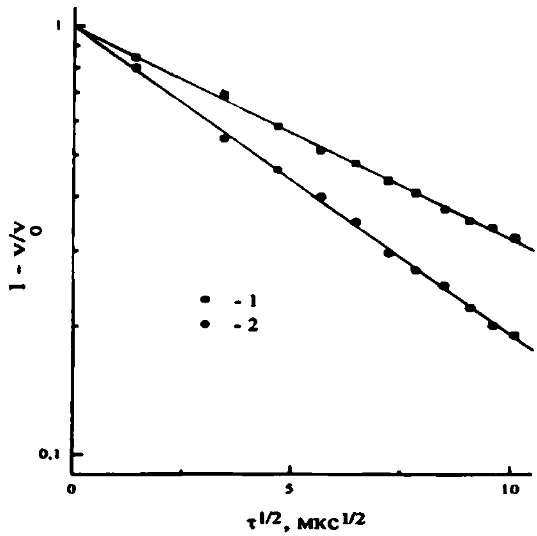


Рис. Кинетика спин-решеточной релаксации вакуумированного (1) и невакуумированного (2) образцов C_{60}. Линии — полулогарифмическая анаморфоза кинетики, описываемой формулой (1).

Согласно (2) для вакуумированного ($a = 0,115(12)$ мкс$^{-1/2}$) и невакуумированного ($a = 0,166(17)$ мкс$^{-1/2}$) образцов значения T_1^m равны 151(15) мкс и 73(7) мкс.

Затухание двухимпульсного эха ($t_1 = t_2 = 0{,}2$ мкс, $\omega_1 = 1{,}52$ МГц) описывалось соотношением

$$\upsilon(2\tau) = \upsilon(0)\exp\left(-2b\tau - a\sqrt{\tau}\right) \tag{3}$$

при $b = 0{,}042$ мкс$^{-1}$.

Первый член под экспонентой в (3) описывает фазовую релаксацию за счет диполь-дипольного взаимодействия C_{60}^{+} по механизму мгновенной диффузии, а второй соответствует механизму спектральной диффузии из-за диполь-дипольного взаимодействия между C_{60}^{+} и молекулами кислорода.

Используя значение b, можно оценить локальную концентрацию радикалов N. Максимально возможная скорость спада сигнала первичного эха за счет диполь-дипольного взаимодействия между спинами, случайным образом расположенными в решетке, равна [5]

$$b = \frac{4\pi^2\gamma^2\hbar N}{9\sqrt{3}}. \tag{4}$$

Согласно (4) для наших образцов значение $N < 1 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

Обсуждение результатов

В магнитно-разбавленных твердых телах кинетика типа (1) может наблюдаться в ситуациях, когда в образце имеет место распределение времен T_1 [5]. Зависимость скорости релаксации C_{60}^{+} от доступа в образец воздуха указывает на связь наблюдаемой кинетики с присутствием в образцах парамагнитных молекул кислорода. Эти молекулы по отношению к радикалам являются быстрорелаксирующими примесями и играют роль мест стока энергии спиновой системы в решетку. При этом ожидается, что параметр a пропорционален концентрации примесей. В [2] также отмечалось, что T_1 радикалов C_{60}^{+} при $T = 4{,}2$ К после отжига увеличилось на порядок, а их концентрация при этом заметно не изменилась. Был сделан вывод, что в процессе отжига изменился характер локального распределения радикалов в сторону уменьшения их обменно-взаимодействующих агрегатов. Отсутствие анализа возможного влияния кислорода, проблематичность достоверного определения T_m и локальной концентрации радикалов из насыщения стационарных спектров, особенно при кинетике релаксации типа (1), делают отмеченный вывод [2] неубедительным. Напомним о парадоксальности полученных в [2] значений времен релаксации ($T_1 < T_m$).

Полученные нами значения T_1 на два порядка больше значений, определенных методом непрерывного насыщения [2]. Они лишь в 3 раза меньше величин, полученных в [1] импульсным ЭПР при низких температурах (20...90 K) для неотожженных образцов на воздухе. Как видно, T_1 радикалов C_{60}^+ в твердофазных фуллеренах сопоставимо с T_1 для атомов азота, капсулированных в молекуле C_{60}, в растворах эндоэдралов $N@C_{60}$ [6].

Вызывая многоэкспоненциальную кинетику, спектральная диффузия, обусловленная быстрорелаксирующими примесями, может приводить также к аномальной с точки зрения стандартных механизмов температурной зависимости спин-решеточной и фазовой релаксации [5]. Такая возможность не учитывалась при анализе экспериментальных результатов в [1, 2].

Литература

1. Hoffman S. K., Hilczer W. , Kempin'ski W., Stankowski J. Electron spin echo and EPR studies of paramagnetic centers in polycrystalline C_{60} // Solid State Commun. 1995. V. 93. № 3. P. 197—202.
2. Зарицкий И. М., Ищенко С. С., Кончиц А. А., Колесник С. П., Ворона И. П., Окулов С. М., Походня К. И. ЭПР, ДЭЯР и спиновая релаксация в порошкообразном фуллерите // ФТТ. 1996. Т. 38, № 2. С. 419—426.

3. Fedoruk G. G., Pancovetz S. M., Shimanovich V. D., Stelmakh V. F., Węgierek P. EPR transient nutations and echo of fullerene clusters // Proc. XVII specialized colloque AMPERE / RAMIS'97, Poznan. 1997. P. 4.
4. Федорук Г. Г. Нутационное электронное спиновое эхо *E'* центров в кварце // ЖПС. 1998. Т. 65. № 3. С. 405—411.
5 Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение.— Новосибирск: Наука.—1976.— 342 с.
5. Knapp C., Weiden N., Dience K.-P. EPR investigation of endofullerenes in solution // Appl. Phys. 1998. V. A66. P. 249—255.

PULSED EPR OF C_{60}^{+} RADICALS IN THE FULLERITE

Fedoruk G. G.
Institute of Applied Physics Prroblems, Minsk
Stelmakh V. F.
Belarussian State University, Minsk

The spin-lattice and phase relaxation kinetics of C_{60}^{+} in polycrystalline C_{60} has been studied at room temperature by pulsed EPR techniques. It has been found that the kinetics is well described by a function $\exp\left(-a\sqrt{t}\right)$, as expected when the distribution of relaxation time of paramagnetic centers takes place. Our results suggest that oxygen molecules cause the observed kinetics. These molecules play role of fast-relaxing impurities and accelerate relaxation of C_{60}^{+} radicals. The earlier obtained peculiarities of C_{60}^{+} radical relaxation in fullerites are discussed.

УДК 542.128

ФУЛЛЕРЕНОВАЯ ЧЕРНЬ КАК КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ *н*-АЛКАНОВ. МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ

Фурсиков П. В., Кущ С. Д., Мурадян В. Е.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Исследованы превращения насыщенных при 22 °С паров *н*-алканов C_5–C_8 на фуллереновой черни в условиях проточного изотермического реактора при 550 °С. Фуллереновая чернь, в отличие от других углеродных материалов, катализирует реакции дегидроциклизации, крекинга и метилирования *н*-алканов, но малоактивна в реакциях изомеризации. При этом *н*-алканы C_6 –C_8 подвергаются ароматизации с образованием бензола в качестве основного продукта без закоксования катализатора. Механизм дегидроциклизации —монофункциональный. Фуллереновая чернь весьма активно подвергается гидрогенолизу в отсутствие катализатора при ≥500 °С.

Фуллереновая чернь (ФЧ) в основном активирует С–С и С–Н связи *н*–алканов. В условиях проточного изотермического реактора с неподвижным слоем смесевого катализатора (ФЧ/кварц) при 550 °С насыщенные при 22 °С пары *н*–пентана подвергаются в основном дегидрированию и крекингу с образованием, кроме стехиометрических количеств водорода, алканов и алкенов C_1–C_5 при выходе бензола 5,8 %. Кроме незначительного крекинга, *н*-алканы C_6–C_8, в основном притерпевают дегидроциклизационные превращения с образованием преимущественно бензола независимо от длины цепи исходного *н*–алкана без закоксования катализатора (табл.). Дегидроциклизация *н*–гексана протекает через промежуточное образование нацело превращающегося в этих условиях циклогексана.

Таблица. Конверсия *н*-алканов на ФЧ при 550°С (насыщенные при 22 С пары *н*-алкана /Ar, 1000 $ч^{-1}$, 1 атм).

Продукты конверсии	Селективность (%) при конверсии *н*-алкана				
	н-C_5	*н*-C_6	*н*-C_7		*н*-C_8
			ФЧ+кварц	ФЧ + 0,05 г Al_2O_3 + кварц	
CH_4	3,2	3,2	0,8	0,8	0,1
C_2H_6	13,1	3,4	5,2	4,0	0,6
C_2H_4	3,8	3,4	1,8	2,5	0,2
C_3H_8	7,1	2,0	7,4	5,3	0,6
C_3H_6	16,9	5,5	10,2	4,8	1,0
C_4 углеводороды	8,8	6,8	7,4	3,1	4,0
C_5 алканы	6,5	0,2	8,4	0,4	0,7
C_5 алкены	7,7	0,1	4,7	0,1	0,5
C_6 алканы	-	1,7	3,4	0,1	4,0
C_6 алкены		1,9	7,9	0,3	2,0
C_7	-	-	-		20,0
C_6H_6 (бензол)	34,9	71,7	32,7	5,4	43,6
C_7H_8 (толуол)	-	-	10,0	73,1	5,0
C_8H_{10} (ксилолы	-	-	-	-	17,4
Ароматика	34,9	71,7	42,7	78,5	66,0
Степень конверсии *н*-алкана	16,6	56,8	78,8	95,0	96,3

На примере превращения *н*–гептана показано, что дегидроциклизация протекает по монофункциональному механизму, т. е. дегидрирование и циклизация происходят на фуллереновой черни, однако отравление дегидрирующей функции соединениями серы в изученных условиях выражено слабо. При введении в катализатор неактивеного в дегидроциклизации оксида алюминия как кислотного компонента, на котором в случае традиционных катализаторов осуществляется стадия циклизации, увеличивается степень конверсии исходного *н*–гептана и селективность по толуолу (табл.). Это позволяет заключить, что деметилирование (крекинг по боковой цепи) осуществляется на центрах, активирующих С–С и С–Н связи.

Впервые показано, что при температурах >500 °С в атмосфере водорода фуллереновая чернь в отсутствие металла подвергается гидрогенолизу с образованием метана, этана и этена в мольном соотношении 100:10:1. За 48 ч при температуре 700 °С потеря массы ФЧ за счет гидрогенолиза превышают 50 %. Гидрогенолизу подвергаются только углеродные материалы, катализирующие дегидроциклизацию *н*–алканов. ФЧ более активна, чем другие углеродные материалы — окисляется кислородом воздуха уже при температурах 320–350 °С, в отличие от графита (680 °С) и угля БАУ (650 °С).

Данные каталитических и физико-химических исследований позволяют говорить об активной части фуллереновой черни — (рентгено) аморфном углероде как полициклическом углеводороде с чередующимися, но несопряженными кратными и простыми связями. Так, например, подобно непредельным углеводородам, ФЧ проводит дегидрирование тетралина и 9, 10 - дигидронафталина в нафталин при температурах их кипения. Однако при этом дегидрирование протекает в отсутствие катализаторов переноса водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 99-03-32080а, а также Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры", проект 99005 "Бутан". Аспирант П. В. Фурсиков выражает благодарность фирме "Хальдор Топсе А/О" ("Haldor Topsoe A/S") за оказанную поддержку в форме именной стипендии.

FULLERENE BLACK AS A CATALYST FOR *n*-ALKANES DEHYDROCYCLIZATION. DEHYDROCYCLIZATION MONOFUNCTIONAL MECHANISM

Fursikov P. V., Kushch S. D., Muradyan V. E.
Institute of the Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

Conversion of saturated at 22 °C *n*-alkane (C_5-C_8) vapors over fullerene black has been studied in an isothermic flow reactor at 550 °C. It has been found that in contrast to other carbon materials, fullerene black can catalyze the reactions of dehydrocyclization, cracking, and methylation of *n*-alkanes. It is coking-resistant and low-active in the reactions of isomerization. *n*-alkanes C_6–C_8 undergo dehydrocyclization down to benzene as a main product. Dehydrocyclization is likely to proceed by the monofunctional mechanism, fullerene black being a dehydrogenating agent. If alumina is introduced into the catalyst, the process runs by the bifunctional mechanism and fullerene black and alumina bear dehydrogenating and acidic functions, respectively. Fullerene black undergoes hydrogenolysis at >500 °C.

УДК 531.44.

УСТАНОВКА С ХОЛЛОВСКИМ ДАТЧИКОМ МАЛЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЁНОК

Васильев И. И., Прокошин В. И., Шпилевский Э. М.
Белорусский государственный университет, Минск

Предложена установка для измерения трибологических характеристик фуллеренсодержащих пленок. Использована схема с вращающимся диском, где величина отклонения коромысла под действием силы трения измеряется бесконтактным датчиком малых перемещений на элементе Холла. Такое устройство позволяет измерять силы трения от 0,005 до 0,20 Н в широком диапазоне скоростей.

Исследование нового материала ведёт к появлению новых, многообещающих направлений его применения. Одно из направлений применения фуллерена C_{60} — использования фуллеренсодержащих покрытий, значительно улучшающих трибологические свойства, т.к. молекулы фуллеренов, например, могут проявлять себя как молекулярный подшипник [1, 2].

Для измерения сил трения используются различные методы и оборудование [3]. За основу была принята установка с вращающимся горизонтальным диском. На рис. 1 приведена схема установки, где исследуемый плоский образец (1) крепится на диске, вращающемся в подшипнике (8), который жестко прикреплён к основанию. Сопряжённым телом служит сферический индентор (2) изготовленный из твёрдого металла, который устанавливается на уравновешенном подвесом (4) коромысле (3) и прижимается под действием нагрузки (7) к вращающемуся образцу. Крепление коромысла производится с помощью оси (5), дающей коромыслу две степени свободы. Скорость скольжения между индентором и образцом можно менять в широком интервале путём регулирования радиального расстояния R между центром диска и точкой касания и изменением скорости вращения двигателя (9), которая стабилизируется тахогенератором (10). Смещение коромысла, вызванное силой трения, отклоняет мездозу (6), отклонение которой измеряется датчиком малых перемещений на основе эффекта Холла.

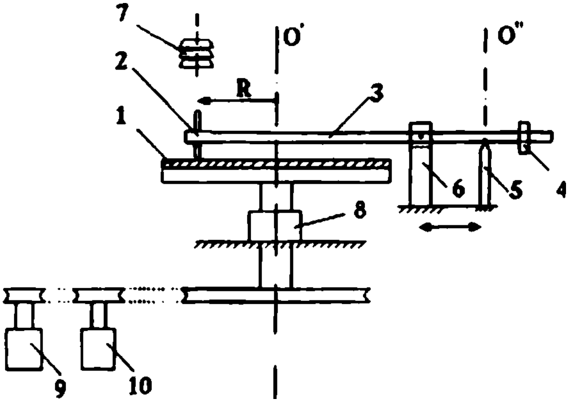


Рис. 1. Схема установки.

Особенностью разработанной установки является:

1) отклонение индентора под действием силы трения измеряется с помощью бесконтактного датчика малых перемещений на основе эффекта Холла [4];
2) калибровка выходного напряжения от силы осуществляется с применением ролика на двух вращающихся осях;
3) выходное напряжение датчика подаётся на фильтр нижних частот для подавления переменных пульсаций с частотой среза более 5 Гц;
4) точка касания образца индентором перенесена за ось вращения диска.

Применение бесконтактного датчика малых перемещений на основе эффекта Холла позволило достичь чувствительности установки 1,04 В/мм Конструктивно такой датчик состоит из чувствительного элемента Холла из эпитаксиальной n-InSb плёнки на полуизолирующей подложке GaAs с плоскими концентраторами магнитного поля из магнитомягкого материала с большой магнитной проницаемостью [5]. Постоянный магнит из самарий-кобальта крепится к мездозе на немагнитном кронштейне. При чувствительности прибора 1 мВ возможно измерение отклонения индентора в 1 мкм.

Уменьшение биений индентора от вращающегося диска является весьма сложной задачей при работе установки. Юстировка горизонтальности поверхности проводилась по индикаторной головке, и минимальная величина биений составила <5 мкм на максимальном радиусе измерения.

Градуировка выходного напряжения от величины силы, отклоняющей индентор, осуществляется гирями от аналитических весов. Для изменения направления силы используется поворотный ролик на двух вращающихся осях. Первая ось крепится на штатив, а вторая приводится во вращение, причём в одном направлении вес и сила трения в оси складываются, а в другом — вычитаются. Компенсация силы трения в подшипнике позволила увеличить точность градуировки при малых нагрузках. Чувствительность прибора равна 5,5 В/Н и постоянна в диапазоне отклонения индентора до 3 мм.

Точка касания индентора и образца находилась за осью вращения диска с целью компенсации криволинейности траектории вращения диска и криволинейности перемещения рычага индентора, как показано на рис. 2а, а вывод формулы с учётом этой криволинейности — рис. 2б.

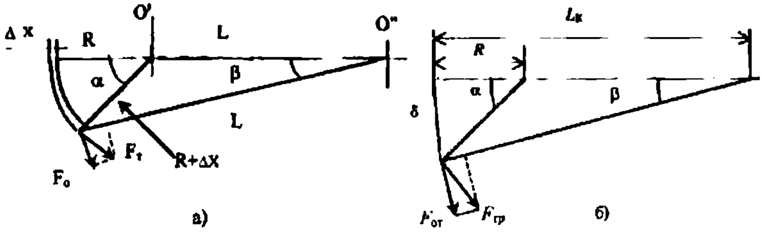


Рис. 2. Схема работы установки (а), схема расчёта величины силы трения с учётом радиальных траекторий (б). $F_{ТР}$ — сила трения; $F_{ОТ}$ — сила отклонения индентора; O' и O" — центры вращения диска и коромысла соответственно; Δx — уширение дорожки трения; R — начальное расстояние от O' до индентора; L — длина коромысла; δ — отклонение индентора.

$$F_{ОТ} = F_{ТР}\cos(\alpha-\beta);$$

Расчёт силы трения $F_{ТР}$ по измеряемой силе отклонения $F_{ОТ}$ производится по формуле

$$F_{ТР} = F_{ОТ}/\cos(\alpha-\beta), \qquad (1)$$

где

$$\cos(\alpha-\beta) = \left(2LR + \frac{L-R}{L}\delta^2\right)\Big/ 2L\sqrt{\frac{L-R}{L}\delta^2 + R^2}\,. \qquad (2)$$

Основные параметры установки: максимальное отклонение индентора — 1 мм при силе отклонения индентора 0,2 Н; расстояние R от центра вращения до индентора —5...10 мм; скорость вращения вала от 50...300 об./мин; скорость движения подложки относительно индентора может плавно меняться в диапазоне 1,50...18,0 м/мин. Для оценки временной зависимости силы трения, подключен самописец марки Н307/1. В приборе имеется счётчик количества оборотов до 100 тысяч. Усилие на индентор меняется в диапазоне 0,005...0,200 Н с дискретностью 0,005 Н. Индентор крепится к коромыслу с помощью резьбового соединения, что позволяет проводить быструю замену индентора. Головка индентора и отполирована до 12-13 класса чистоты при диаметре 2,5 мм по границе плоскости соприкосновения.

На рис. 3 приведены зависимости силы трения индентора из титана по боросиликатному стеклу (1) и плёнке фуллерена C_{60} (2) толщиной 50 нм, полученной на стекле вакуумным напылением, от времени.

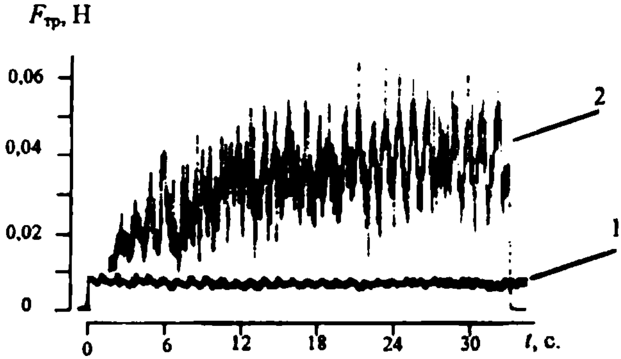


Рис. 3. Зависимость силы трения от времени. 1 —титановое контртело по стеклу; 2 — титановое контртело по плёнке C_{60} на стекле.

Разработанная установка используется для измерения трибологических характеристик тонких плёнок различных материалов, в том числе и фуллеренсодержащих, при малых нагрузках.

Литература

1. Иванов В. Е., Купчинов Б. И. // Трение и износ. 1988. Т. 9. № 2. С. 355—358.
2. Гинзбург Б. М., Точильников Д. Г., Кириенко Д. Ф., Булатов В. П. Влияние фуллерена C_{60} на характеристики трения и износа стали // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 22. С. 62—66.
3. Мур Д. Основы и применения триботехники // М.: Мир. 1978. С. 488.

4. Андарало Л. А., Васильев И. И., Прокошин В. И., Ярмолович В. А. Бесконтактный датчик линейных перемещений // а.с. СССР 1786545. № 4905015/25. 1993. Бюл. № 1.
5. Васильев И. И., .Прокошин В. И., Ярмолович В. А., Рабцевич Т. Характеристики преобразователей Холла с плоскими концентраторами магнитного поля // Деп. ВИНИТИ. 1989. № 6457-В89. Реф. 1990. № 2 б/о 163.

УДК 541.1+548

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА — ГРАФИТА, АЛМАЗА, ФУЛЛЕРИТА

Мартинович В. А., Шпилевский Э. М.
Белгосуниверситет, Минск

Предложена лабораторная работа, которая может быть использована для обеспечения курсов физики твердого тела, кристаллографии, кристаллохимии. В данной работе рассчитываются плотность атомов и энергия решетки для трех кристаллических аллотропных форм углерода - графита, алмаза, фуллерита.

Введение

Углерод является основным составляющим элементом для большого числа твердых и аморфных тел (углеродистые сплавы, полимеры и др.) и на моноатомной основе может образовывать три кристаллические аллотропные фазы — графит, алмаз, фуллерит.

Алмаз имеет пространственную структуру, в которой атомы углерода, образующие между собой сильные химические связи, ориентированы друг относительно друга не в одной плоскости, а в пространстве. Структура графита слоистая, т.е. каждый атом образует сильные химические связи с другими атомами, расположенными в одной с ним плоскости, в то время как химические связи с ближайшими атомами соседнего слоя относительно слабые. Следовательно, разделить соседние слои значительно легче, чем разорвать каждый из слоев. Склонность атомов углерода к образованию поверхностных структур еще в большей степени проявилась в новых формах углерода - фуллеренах.

Цель работы — сравнение кристаллографических и энергетических параметров различных форм углерода.

Структура графита

При обычных условиях термодинамически стабильной фазой углерода является графит [1]. Графит имеет гексагональную кристаллическую решетку и состоит из параллельных слоев (базисных плоскостей), образованных правильными шестиугольниками из атомов углерода, которые расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем). Положение слоев повторяется через один и каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 0,14 нм (рис. 1). Элементарная ячейка представляет собой призму, в основании которой лежит ромб с углом 120°. Для подсчета координационного числа (к.ч.) — числа ближайших однотипных соседних атомов в кристаллической структуре — учитываются атомы, находящиеся в данном слое на ближайшем расстоянии от данного атома, а затем, во вторую очередь, — ближайшие атомы в соседних слоях. При таком подсчете получаем для атомов в базисной плоскости к.ч. 3 и 12, а в перпендикулярном направлении — 3 и 2 [2].

Таблица.
Параметры структуры алмаза, графита и фуллерита [5, 6]

Параметр	Алмаз	Графит	Фуллерит (ГЦК)
Пространственная группа	Fd3m	$P6_3mc$	Fm3m
Постоянная решетки, нм	0,357	a = 0,246 c = 0,671	1,42
Расстояние между ближайшими соседними атомами (молекулами), нм	0,154	0,142	1,005
Электронная конфигурация	sp^3	sp^2	sp^2

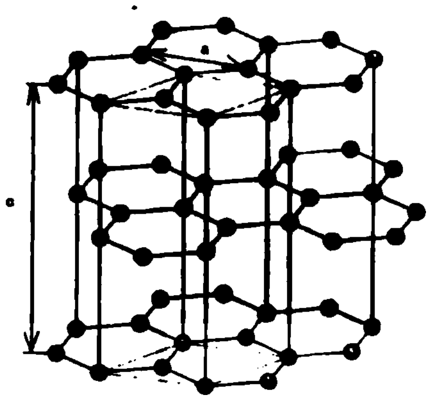


Рис. 1. Кристаллическая решётка графита (a, c — параметры решётки). Тонкими линиями показана элементарная ячейка.

В пределах слоя три валентных электрона атома углерода образуют ковалентную связь с соседними атомами углерода sp^2-гибридными орбиталями, а четвертый электрон остается свободным (“коллективизируется”), как в металлах, но, в отличие от металлов, только в слое. Взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса [3].

Структура алмаза

Алмаз — метастабильная аллотропная форма углерода [4]. В нейтральной атмосфере при 1800 К начинается графитизация, т.е. переход в термодинамически стабильное состояние. Кристаллическая решетка алмаза является кубической гранецентрированной, ее можно представить в виде двух гранецентрированных решеток, совмещенных таким образом, что одна из них смещена на 1/4 пространственной диагонали (рис. 2). Элементарная ячейка представляет собой куб (к. ч. — 4). В алмазе валентные электроны образуют направленные тетраэдрические sp^3-орбитали. Каждый атом углерода соединен с соседними ковалентными связями и служит центром тетраэдра, в вершинах которого расположены ближайшие соседние атомы.

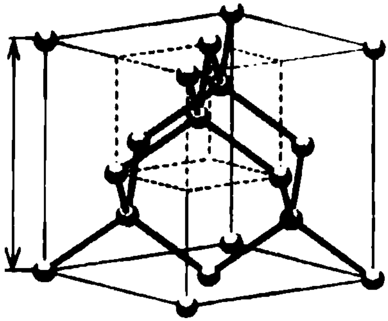


Рис. 2. Кристаллическая решётка алмаза (а — параметр решётки). Штриховыми линиями показано тетраэдрическое окружение атомов углерода.

Структура фуллерита

Фуллерен — аллотропная молекулярная форма углерода, в которой атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида [5]. Такие молекулы могут содержать 28, 32, 50, 60, 70, 76, 78, 84 и т.д. атомов углерода. Первой была зарегистрирована как кластер с магическим числом атомов молекула C_{60}. Она обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и, следовательно, наибольшей стабильностью. C_{60} имеет структуру правильного усеченного икосаэдра (рис. 3). Каждый атом углерода в молекуле расположен в вершинах углов двух шестиугольников и одного пятиугольника. Валентные электроны каждого атома образуют две одинарные и одну двойную связи с соседними атомами, что является свидетельством sp^2-гибридизации электронных атомных орбиталей, как у графита. В твердом состоянии C_{60} представляет собой кристалл (фуллерит) с плотноупакованной гексагональной или гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (в зависимости от условий получения кристалла), в которых каждая молекула имеет 12 ближайших соседей (рис. 4). Фуллерит является типичным молекулярным кристаллом, в котором взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы существенно сильнее, чем между атомами соседних молекул, которые удерживаются в кристаллической решетке за счет сил Ван-дер-Ваальса.

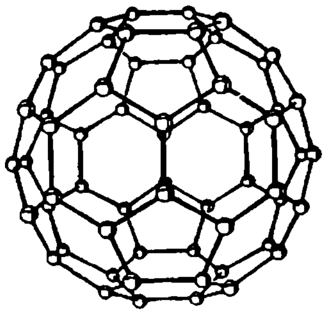


Рис. 3. Атомная структура фуллерена C_{60} — замкнутая оболочка, состоящая из шестиугольных и пятиугольных колец.

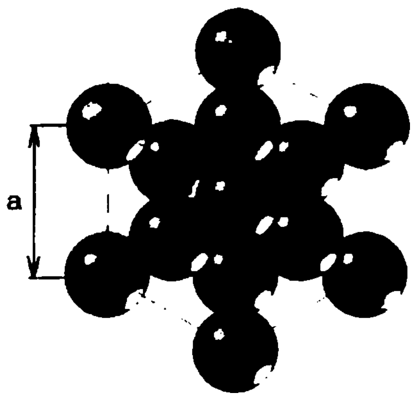


Рис. 4. Кристаллическая решетка фуллерита (а — параметр решётки). Молекулы C_{60} представлены сплошными сферами.

Энергия кристаллической решетки

Энергия кристаллической решетки (ЭКР) – это энергия, необходимая для разложения при 0 К одного моля кристалла на изолированные частицы (выбранные в качестве основных при построении решетки) и удаления их в бесконечность [7]. Значение ЭКР слабо зависит от температуры: оно лишь несколько уменьшается с ее ростом из-за "разрыхления" решетки под воздействием тепловых колебаний, поэтому ЭКР в термодинамических расчетах часто относят к нормальным условиям (293 К). Чем больше сила связи между атомами, ионами или молекулами, тем больше ЭКР. ЭКР является мерой стабильности структуры для одного и того же вещества в различных модификациях. Если в результате сублимации образующийся пар состоит из тех же частиц, что и сам кристалл, то ЭКР совпадает с теплотой сублимации кристалла.

Энергию решетки ковалентных кристаллов можно рассчитать по энергии связи [8]. Расстояние между атомами углерода в решетке алмаза и алифатических соединениях углерода одинаково, поэтому можно приближенно рассчитать ЭКР по энергии связи С-С ($E_{C\text{-}C}$ = 244 кДж/моль). При разрушении структуры алмаза вследствие четырехвалентности каждого атома освобождаются 4 связи. Поскольку в таком случае каждый атом учитывался бы дважды, необходимо деление на 2. Таким образом,

$$U_{\text{реш.}} = \frac{4}{2} E_{C-C} = 2 E_{C-C} \,. \qquad (1)$$

Значение ЭКР графита можно оценить по формуле

$$U_{\text{реш.}} = \frac{3}{2} E_{C-C} \,, \qquad (2)$$

т.к. практически только три главные валентности, лежащие в базисной плоскости графита, вносят вклад в ЭКР. Расположение атомов углерода в структуре графита сходно с расположением атомов в ароматических соединений, для которых $E_{C-C} = 337$ кДж/моль.

ЭКР молекулярных кристаллов по сравнению с ковалентными очень мала из-за слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Для описания кристалла фуллерита при относительно высоких температурах, когда, согласно экспериментальным данным, из-за вращения молекул C_{60} не важна их симметрия, применима модель сферически-симметричных жестких шаров [9]. В этом приближении потенциальная энергия взаимодействия между молекулами, центры которых находятся на расстоянии r, равна

$$\varphi(r) = \sigma^2 \int e(x) d\Sigma_1 d\Sigma_2 , \qquad (3)$$

где

$$e(x) = -\frac{A}{x^6} + \frac{B}{x^{12}} \qquad (4)$$

потенциальная энергия взаимодействия между атомами углерода на расстоянии x; $\sigma = \dfrac{60}{4\pi a^2}$ — поверхностная плотность атомов углерода на сфере; a — радиус каждой сферы; A и B — постоянные. После интегрирования по поверхностям двух сфер потенциал имеет вид:

$$\begin{aligned}\varphi(r) = &-\alpha\left[\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4}\right] + \\ &+\beta\left[\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}}\right]\end{aligned}, \qquad (5)$$

где $s = r/2a$; α и β — постоянные, выражающиеся через A и B соответственно. В работе [8] для ГЦК структуры были получены численные значения постоянных, расстояние r между ближайшими молекулами в кристалле путем вычисления ЭКР при учете взаимодействия молекул первой, второй и третьей координационных сфер и согласования полученных результатов с экспериментальными значениями теплоты сублимации и постоянной решетки ($\alpha = 74{,}94 \times 10^{-22}$ Дж, $\beta = 135{,}95 \times 10^{-25}$ Дж, $r = 1{,}005$ нм).

Исходя из потенциала взаимодействия, можно оценить ЭКР фуллерита как

$$U_{реш} = 6\varphi(r), \tag{6}$$

учитывая взаимодействие только ближайших молекул, т.к. вклад последующих составляет не более 5 %.

Задание

1. а) Определить число атомов (молекул) в элементарных ячейках алмаза, графита, фуллерита.

б) Рассчитать плотность атомов в каждой из форм углерода. Параметры кристаллических решеток указаны в таблице. Объем элементарных ячеек равен: для ГЦК структуры — $V = a^3$, для гексагональной — $V = 0{,}86\, a^2 c$.

в) Рассчитать плотность кристаллов графита, алмаза, фуллерита исходя из плотности атомов углерода в каждой из форм.

2. а) Оценить ЭКР кристаллов алмаза и графита.

б) Оценить ЭКР кристалла фуллерита (радиус молекулы C_{60} равен 0,357 нм).

3. Заполнить сравнительную таблицу.

Контрольные вопросы

1. К каким пространственным группам относятся рассматриваемые кристаллы, и чем эти группы отличаются?
2. Чем отличается sp^2-гибридизация атомных орбиталей от sp^3?
3. В какой из форм углерода быстрее произойдет процесс сублимации при повышении температуры?

Литература

1. Химическая энциклопедия. Т.1.— М.: Советская энциклопедия.— 1988. С. 1189.
2. Шаскольская М. П. Кристаллография.— М.: Высшая школа.— 1984.— 375 с.
3. Радченко И. В. Молекулярная физика.—М.: Наука.—1965.— 479 с.
4. Природные алмазы России.—Научно-справочное издание под ред. Кваскова В. Б. М.: Полярон.—1997.—304 с.
5. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. С. 977—1009.
6. Эмсли Дж. Элементы.— М.: Мир.— 1993.—256 с.
7 Краткая химическая энциклопедия. Т.4.— М.: Советская энциклопедия.—1967.—1182 с.
8. Мейер К. Физико-химическая кристаллография.—М.: Металлургия.—1972.—480 с.
9. Girifalco L. A. Molecular properties of C_{60} in the gas and solid phases // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 858—861.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF ALLOTROPE CARBON FORMS — GRAFITE, DIAMOND AND FULLERITE

Martinovich V. A., Shpilevsky E. M.

Belarusian State University, Minsk

A practical work which can be used to study the crystallography, crystallochemistry and solid state physics courses has been proposed. The carbon atoms density and crystal energy of three crystal allotrope carbon forms (grafite, diamond, fullerite) are computed in this work.

Научное издание

ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск *В.Ф. Стельмах.*
Компьютерная вёрстка *С. В. Адашкевич, М. Э. Шпилевский.*

Подписано к печати 26.05.2000. Формат 60х 84/16.
Бумага офс. № 1. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 12,2
Тираж 250 экз. Заказ № 214

УП «Технопринт»
Лицензия ЛВ № 380 от 28.04.1999 г.
220027, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 65, корп.14.

Отпечатано на УП"Технопринт".
Лицензия ЛП № 203.
220027, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 65, корп.14.