

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА
им. А. В. ЛЫКОВА

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

Сборник научных трудов



Минск 2006

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА
им. А. В. ЛЫКОВА**

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

Сборник научных трудов

Минск 2006

УДК 531.4:621.3

Углеродные наночастицы в конденсированных средах: Сб. науч. тр. Мн.: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – 363 с.

ISBN 985-64-56-54-1

Представлены наиболее значимые результаты по синтезу и изучению свойств материалов с углеродными наночастицами, полученные за последние два-три года учеными стран СНГ.

Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

| | |
|------------------------|---------------------|
| академик НАН Беларуси | П. А. Витязь |
| академик НАН Беларуси | С. А. Жданок |
| академик НАН Беларуси | Н. М. Олехнович |
| академик НАН Беларуси | В. А. Орлович |
| чл.-корр. НАН Беларуси | Ю. М. Плескачевский |
| доктор физ.-мат. наук | В. И. Прокошин |
| канд. физ.-мат. наук | Э. М. Шпилевский |
| канд. техн. наук | В. И. Жорник |

Рецензенты:

| | |
|-----------------------|------------------|
| доктор физ.-мат. наук | Н. Н. Гринчик |
| доктор физ.-мат. наук | Н. А. Поклонский |

ISBN 985-64-56-54-1

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2006

УДК 621.762

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
НА АЛМАЗНЫХ ЗЕРНАХ**

П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Л. В. Судник

Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь,
Alexil@srpmi.belpak.minsk.by, lsudnik@tut.by

Рассматриваются технология получения, структура и свойства наноструктурированных керамических покрытий на алмазных зернах, предназначенных для использования в инструментальных материалах.

Введение. Одним из способов повышения работоспособности алмазных зерен как компонентов в различных композициях является нанесение защитных покрытий на алмазные зерна. При этом за счет ряда эффектов: залечивания поверхностных дефектов, повышения адгезионных

свойств с другими компонентами – достигается увеличение прочностных характеристик самих алмазов и прочности связи между компонентами алмазосодержащих композиций, а также повышение теплостойкости алмазов. При изготовлении изделий из алмазосодержащих композиций названные эффекты синергетически дополняют друг друга, значительно повышая эффективность работы самих изделий и использования алмазных зерен, в том числе снижая расход алмаза. Известно применение металлов для нанесения защитных покрытий на алмазные зерна. Цель работы, определяемая необходимостью получения керамических композиций (например, для абразивных инструментов на керамической связке), состояла в исследовании структуры и свойств защитных керамических наноструктурированных покрытий на природных и синтетических алмазных зернах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Технологические аспекты. Защитные покрытия равномерной толщины реализованы методом термоллиза – химического наслаивания пленок оксидов, образующихся при высыхании растворов органических солей металлов. Концентрация используемых растворов составляла 0,1–0,4 мг/л. Более концентрированные растворы (1:1) использовались для алмазов зернистостью 400–500 мкм. С уменьшением зернистости концентрация спиртового раствора снижалась и для зерен алмаза диаметром 20–28 мкм составляла 1:4. Формировались покрытия: SiO_2 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$.

Структурные исследования. Образование устойчивых покрытий на поверхности алмазных зерен подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Фазовый

состав наноструктурных покрытий не может быть определен только методами рентгеновской дифракции из-за широких дифракционных максимумов низкой интенсивности, объясняемых обычно аморфностью вещества. Кристаллическая природа наноструктурных покрытий установлена электронограммами покрытий, по которым выявлена кристаллическая структура даже при нанесении одного слоя покрытия толщиной 2–3 нм (рис. 1). Дифракционные кольца имеют равномерную интенсивность, характерную для случайной ориентировки зерен. Положения центров дифракционных максимумов и степень их уширения свидетельствуют о том, что при нанесении покрытий SiO_2 первоначальной фазой является карбид SiC (рис. 1), при нанесении ZrO_2 и $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдаются четкие линии чистого циркония, при увеличении числа слоев покрытия формируется ряд соединений оксида циркония, причем количество стабилизированного ZrO_2 зависит от концентрации раствора. С увеличением концентрации от 1:4 до 1:2 возрастает содержание $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ [30.1468] в шесть раз.

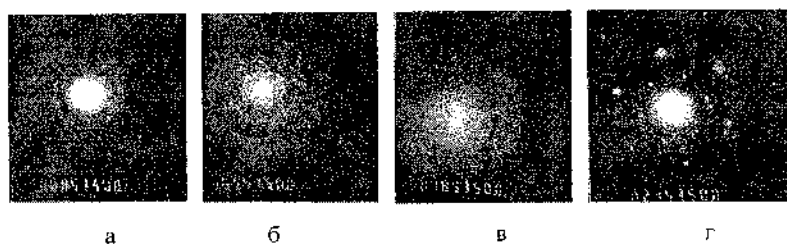


Рис. 1. Электронограммы алмазных порошков с покрытиями: а, б) SiO_2 (четыре слоя), имеют место включения SiC ; в, г) $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ (четыре слоя)

По полученным данным можно сделать вывод о сходности результатов расшифровок электронограмм с результатами рентгенофазового анализа (рис. 2).

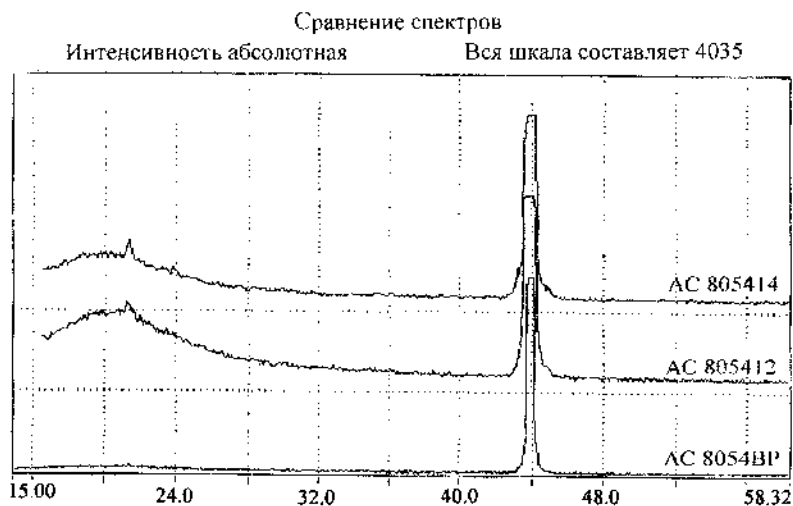


Рис. 2. Дифрактограммы синтетических алмазов AC 80 500/400 с покрытием $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$: AC 8054BP – AC 80 500/400, исходный – без покрытия; AC 805412 – AC 80 500/400 – с покрытием, концентрация раствора 1:2; AC 805414 – AC 80 500/400 – с покрытием, концентрация раствора 1:4

Морфологические особенности поверхности алмазных зерен. Синтетические и природные алмазы с покрытиями имеют более шероховатую поверхность с отчетливо видимыми центрами зародышеобразования синтезируемых соединений. При наличии в растворах для синтеза металлов, химически взаимодействующих с углеродом, имеет место реакция карбидообразования, особенно интенсивно протекающая на дефектных участках алмазных зерен. Последовательным наращиванием слоев достигается равномерность покрытия как по толщине, так и по составу. По морфологии поверхности зерен можно судить о большом количестве центров зародышеобразования синтезируемых оксидов, что связано с наличием на поверхности алмаза соответствующего количества "оборванных" свя-

зей, насыщаемых атомами и функциональными группами из рабочих растворов и являющихся центрами кристаллизации (рис. 3, 4).



Рис. 3. Структура алмазных зерен AC 32 100/80 с покрытиями: SiO_2 (а); $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (б)

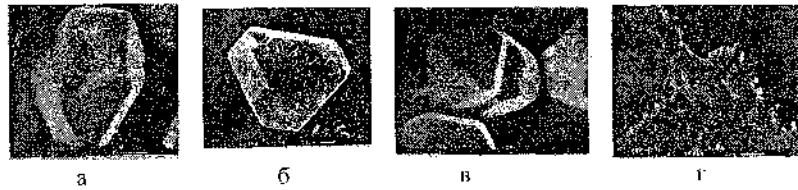


Рис. 4. Морфология поверхности алмазного порошка AC 80 500/400: а) в исходном состоянии; б) покрытие ZrO_2 толщиной >120 нм, концентрация раствора 1:1, $T_{\text{отж}} = 500$ °С, время 15 с; в) покрытие $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ толщиной 80 нм, концентрация раствора 1:2; г) покрытие $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ толщиной 80 нм, концентрация раствора 1:4

Физико-механические свойства. Одним из перспективных задач нанесения покрытий на алмазные зерна является обеспечение их надежного удержания в связке. В этом аспекте нанесение защитных покрытий, повышающих адгезионную связь с алмазом за счет образования химических соединений и увеличения шероховатости контактирующих поверхностей, не вызывает сомнения. Авторами работы неоднократно упоминалось о снижении угла смачиваемости и увеличении работы адгезии при нанесении защитных покрытий [1–3]. Одновременно отметим, что

сильная шероховатость поверхности покрытия увеличивает площадь контакта минимум в три раза [4]. Скорость окисления при 600 °С алмазных порошков с покрытием снижена в двенадцать раз по сравнению с исходной, о чем свидетельствуют результаты табл. 1.

Таблица 1

Скорость окисления алмазных порошков

| Материал | Потеря массы при термообработке (спекание) | | | | | |
|--|--|---------|---------|----------------|---------|-------|
| | 680 °С; t, мин | | | 780 °С; t, мин | | |
| | 30 | 60 | 90 | 30 | 60 | 90 |
| Алмаз синтетический 28/20 | -0,28 | -0,8441 | -0,3679 | -0,345 | -0,258 | 0,229 |
| Алмаз синтетический 28/20 с покрытием SiO ₂ | -0,018 | -0,025 | -0,029 | -0,021 | -0,0282 | -0,03 |

Предлагаемые покрытия значительно (до двух – трех раз) повышают прочность зерен на раздавливание. Это можно объяснить тем, что покрытие заполняет поверхностные поры, трещины, ямки на поверхности зерен, создавая цементирующую оболочку и увеличивая площадь контакта при испытании.

Заключение. Модифицирование поверхности алмазных зерен нанесением керамических покрытий позволяет снизить вероятность участия острых граней алмазных зерен как концентраторов напряжений, повышает прочность алмазоудержания в матричном материале, улучшает прочностные свойства алмазных зерен, снижает скорость окис-

ления и повышает теплостойкость, что определяет используемый метод модификации как перспективный при создании новых композиционных алмазосодержащих материалов.

Литература

1. Судник Л. В., Маркова Л. В., Окатова Г. П., Фомихина И. В., Дешковская А. А. Наноструктурированные покрытия диоксида циркония на металлических и неметаллических поверхностях // Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов: Сб. науч. тр., Екатеринбург: УрО РАН, 2005. Т. 2. С. 415–423.
2. Судник Л. В., Виолентий Д. Р. Использование алмазосодержащих нанокомпозитов в производстве лезвийного и абразивного инструмента // Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов: Сб. науч. тр., Екатеринбург: УрО РАН, 2005. Т. 2. С. 423–430.
3. Судник Л. В., Маркова Л. В., Дешковская А. А., Фомихина И. В., Виолентий Д. Р., Сосно С. Б. Структура керамических наноструктурированных покрытий на алмазных зернах // Междунар. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы», Киев, Украина, 26–30 сентября, 2005. С. 677–678.
4. Plyuschenko A., Pilinevich L., Sheko G. Effect of Disintegration Method on the Grain Shape, Granulometric Composition and Specific Surface Diamond Powder (SDP) / Proc. of European Conf. on Advances in Hard Materials Production. Lingoto Conference Centre, Turin, Italy, November 8–10, 1999, “Diamond tools”. Pp. 177–185.

STRUCTURE FORMATION OF MODIFYING COATINGS ON DIAMOND GRAINS

P. A. Vityaz, A. F. Ilyuschenko, L. V. Sudnik

Powder Metallurgy Institute, NASc B, Platonov str. 41,
Minsk, Belarus, e-mail: Alexil@srpmi.belpak.minsk.by,
lsudnik@tut.by

Reviewed is a production technology, a structure and properties of nanostructural ceramic coatings on diamond grains to be used in tool materials.

ГЕТЕРОФУЛЛЕРЕНЫ $C_{52}Si_8$ И $C_{62}Si_8$

Н. В. Булина¹, Г. Н. Чурилов^{1,2}, В. А. Лопатин¹,
Н. Г. Внукова¹, В. Кретчмер³

¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

²Красноярский государственный технический университет,
Красноярск, Россия

³Институт ядерной физики им. Макса Планка, Хайделберг,
Германия

Впервые метод дугового синтеза при атмосферном давлении использован для получения гетерофуллеренов с кремнием $C_{52}Si_8$ и $C_{62}Si_8$. Эти молекулы зарегистрированы методом масс-спектрометрии в пиридиновом экстракте из сажи. Соотношение наблюдаемых гетерофуллеренов такое же, как и для смеси C_{60}/C_{70} . Дано объяснение отсутствия гетерофуллеренов с меньшим числом атомов кремния.

С момента открытия фуллеренов [1] и методики их синтеза в препаративных количествах [2] проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, посвященные эндодральным [3, 4] и экзодральным [5] фуллеренам. Молекулам с замещенными атомами углерода – гетерофуллеренам – уделено наименьшее внимание. На сегодняшний день получены гетерофуллерены с азотом [6, 7], бором [8, 9] и кремнием [10]. Гетерофуллерены с бором и азотом обладают высокой химической активностью вследствие наличия неспаренного элек-

трона атома-гостя, что затрудняет получение их в индивидуальном виде. Кремний изoeлектронен углероду, поэтому при замещении не меняет электронных свойств молекулы. Однако длина связи Si–C больше, чем C–C, и внедренный атом кремния сильно искажает симметрию молекулы. Более того, атом кремния стремится к образованию sp^3 гибридизации, а не sp^2 , как в случае углерода. Несмотря на это, гетерофуллерены с кремнием существуют [11–13] и, как показывают теоретические работы, возможно замещение до 12 атомов углерода [14].

Вопреки широкому использованию дугового метода синтеза при низком давлении [2], гетерофуллерены с кремнием получают методом лазерного испарения [11–13]. В данной работе представлены результаты синтеза гетерофуллеренов с кремнием дуговым методом при атмосферном давлении.

Синтез проводился в плазмохимическом реакторе, принципиальная схема которого приведена в работе [15]. В качестве распыляющегося электрода использовался графитовый электрод марки С-3 с осевым отверстием диаметром 2 мм, через которое в плазму равномерно подавался мелкодисперсный порошок кремния посредством устройства пробоподачи [16]. Соотношение вводимых в плазму кремния и углерода составило 1:20. Из углеродно-кремниевого конденсата, собранного со стенок камеры, экстракцией бензолом в аппарате Сокслета удалялась основная масса чистых фуллеренов. Затем при комнатной температуре выделялись вещества, растворимые в пиридине. Растворитель из экстракта удален перегонкой на песчаной бане.

Результаты эмиссионного анализа показали, что пиридиновый экстракт содержит 0,2 % кремния.

На рис. 1 приведены масс-спектры пиридинового экстракта, полученные на времяпролетном масс-спектрометре Bruker BIFLEX с лазерной десорбцией.

Кроме осколочных фрагментов с массой до 460 а. е. м. и чистых фуллеренов, в спектре зарегистрированы два типа молекул – 848 и 968 а. е. м. Полагаем, что эти массы соответствуют ионам гетерофуллеренов $C_{52}Si_8^+$ и $C_{62}Si_8^+$. В спектре также присутствуют малоинтенсивные пики, соответствующие массам кластеров $C_{50}Si_8^+$, $C_{52}Si_6^+$, $C_{52}Si_4^+$, которые представляют собой молекулу $C_{52}Si_8$, потерявшую кластеры C_2 , Si_2 и Si_4 соответственно.

Следует отметить, что $C_{52}Si_8$ и $C_{62}Si_8$ имеют одинаковое общее число атомов в молекуле, как и в C_{60} и C_{70} , поэтому их можно считать аналогами наиболее распространенных фуллеренов. Соотношение $C_{52}Si_8/C_{62}Si_8$ составляет 3:1, что соответствует соотношению C_{60}/C_{70} в фуллереновой смеси [17]. По масс-спектральным данным содержание гетерофуллеренов в фуллереновой смеси не превышает 1 %.

Опираясь на теоретические и экспериментальные исследования [11, 13], можно предположить локализацию атомов кремния на поверхности молекулы в одном месте. Наиболее выгодное расположение атомов кремния для молекулы $C_{52}Si_8$, рассчитанное авторами работы [11], представлено на рис. 2.

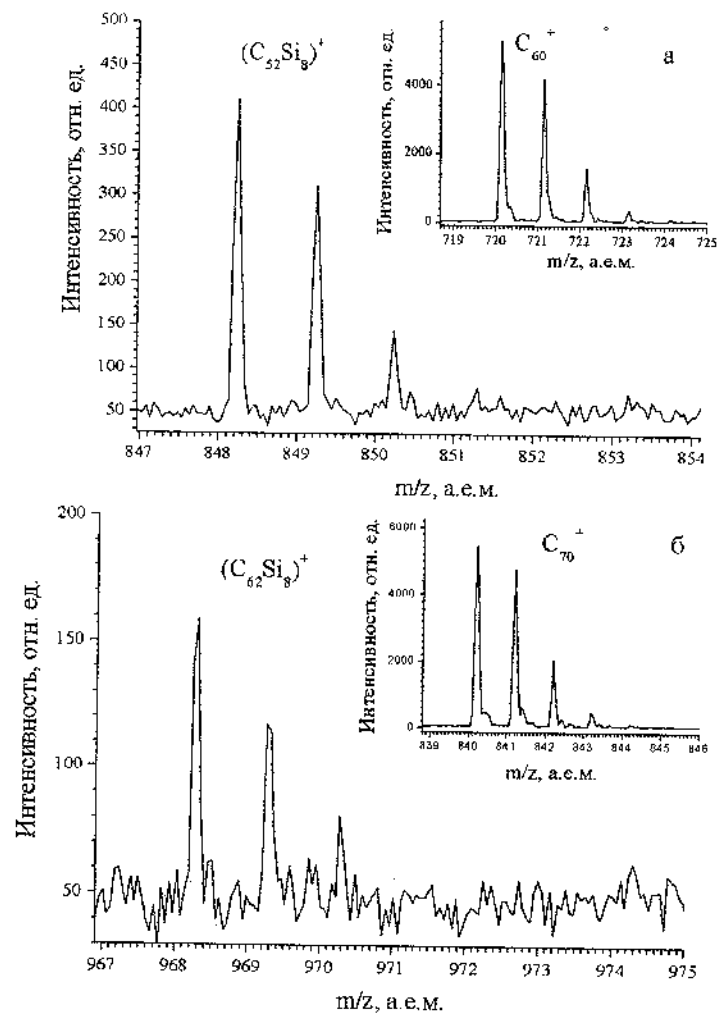


Рис. 1. Масс-спектры гетерофуллеренов $C_{52}Si_8^+$ (а) и $C_{62}Si_8^+$ (б). На вставках приведены масс-спектры соответствующих фуллеренов, не содержащих атомы кремния

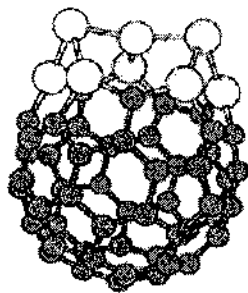


Рис. 2. Модель молекулы гетерофуллерепа $C_{52}Si_8$

В отличие от работ [12, 13] молекулы, содержащие один или два атома кремния, масс-спектральным методом в наших экспериментах не зарегистрированы. Такие гетерофуллерены должны образовываться с наибольшей вероятностью, что не соответствует нашим результатам. Считаем, что объясняется это различными методиками анализа, используемыми нами и авторами приведенных работ. При лазерном способе получения гетерофуллерепа анализировались непосредственно в установке для их синтеза. Вещества не подвергались воздействию воздуха, температурному и химическому воздействию. В нашем же случае гетерофуллерены вследствие их высокой активности, вероятно, переходят в димерное или полимерное состояние. Далее при масс-спектральном анализе молекулы с малым числом атомов кремния не сублимируются. Очевидно, по этой же причине авторы упомянутых работ, получив гетерофуллерены с кремнием еще в 1996–1997 годах, до сих пор не опубликовали работ по их выделению и исследованию.

Таким образом, с использованием методики дугового синтеза фуллеренов при атмосферном давлении получены гетерофуллерены $C_{52}Si_8$ и $C_{62}Si_8$ в соотношении 3:1, что

близко к соотношению C_{60}/C_{70} в фуллереновой смеси. Содержание таких гетерофуллеренов в фуллереновой смеси не превышает 1 %.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ и Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский конкурс молодёжных проектов СО РАН, 2006).

Литература

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. // *Nature*. 1985. Vol. 318. Pp. 162–163.
2. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 170. P.167.
3. Елецкий А. В. // *УФН*. 2000. Т. 170, № 2. С. 113–142.
4. Shinohara H. // *Rep. Prog. Phys.* 2000. Vol. 63. P. 843.
5. Сидоров Л. Н., Юровская М. А. и др. *Фуллерены*. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
6. Christian J. F., Wan Z., Anderson S. // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 10597.
7. Hummelen J. C., et al. // *Science*. 1995. Vol. 269. P. 1554.
8. Kimura T., Sugai T., Shinohara H. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 256. Pp. 269–273.
9. Cao B., Zhou X., Shi Z. // *Fullerene Science and Technology*. 1998. Vol. 6. No. 4. Pp. 639–648.
10. Pellarin M., Ray C., Lermé J., et al. // *Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, No. 14. Pp. 6927–6938.
11. Kimura T., Sugai T., Shinohara H. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 256. P. 269.
12. Fye J. L., Jarrold M. F. // *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 1836.
13. Pellarin M., Ray C., Lermé J., et al. // *Eur. Phys. J. D.* 1999. Vol. 9. Pp. 49–54.

14. Marcos P. A., Alonso J. A., Lopez M. J. // *J. Chem. Phys.* 2005, Vol. 123, P. 204323.
15. Чурилов Г. Н. // ПТЭ. 2000. № 1. С. 5–15.
16. Патент RU 2229700 С2. Устройство для подачи порошковых проб в спектральном анализе / Г. Н. Чурилов, Н. Г. Внукова, В. А. Лопатин. МКИ G01N21/67. 27.05.2004.
17. Churilov G. N., Weisman R. B., Bulina N. V. и др. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2003. Vol. 11, No. 4. Pp. 371–382.

GETEROFULLERENES $C_{52}Si_8$ AND $C_{62}Si_8$

**N. V. Bulina¹, G. N. Churilov², V. A. Lopatin¹,
N. G. Vnukova¹, V. Kretchmer³**

¹L. V. Kirensky Institute of Physics RAS,

Krasnojarsk, Russia, churilov@iph.krasn.ru

²Krasnojarsk State Technical University, Russia

³Max Plank Institute of Nuclear Physics, Heidelberg, Germany

Method of arc synthesis at atmospheric pressure has been applied first for the obtaining of heterofullerenes with silicon $C_{52}Si_8$ and $C_{62}Si_8$. The molecules have been registered by mass spectrometry method in pyridine extract from soot. The abundance ratio of the heterofullerenes is the same as that of C_{60} and C_{70} . Absence of heterofullerenes with lesser number of silicon atoms is explained.

**ПЛЕНКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ
ГЕКСАГОНАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ
ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

**В. П. Савенко¹, А. Л. Беланович¹, Г. Л. Щукин¹,
Д. В. Свиридов¹, С. В. Шушков², С. В. Горбатов²,
А. А. Михайлов², Ф. В. Плевако², С. А. Жданок²**

¹Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь, e-mail: sviridov@bsu.by

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь

Высокотермостабильные алюмооксидные матрицы для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок в барьерном разряде были синтезированы анодированием алюминиево-магниевого сплава и электроосаждением катализатора внутри пор. Показана возможность заполнения пористой оксидной матрицы Ni-Co катализатором в различных композициях.

Получение упорядоченных массивов углеродных нанотрубок с использованием методов химического осаждения из паровой фазы, пиролиза, барьерного разряда и т. п. предполагает применение паттернированных катализаторов, способных обеспечить ориентированный рост углеродной нанопазы. Для выращивания таких каталитических подложек могут быть использованы анодные пленки по-

ристого гексагонально упорядоченного оксида алюминия, в порах которого осаждается каталитический металл (как правило, какой-либо металл подгруппы железа); при этом регулярно расположенные, строго параллельные нанопоры в анодной пленке обеспечивают необходимую ориентацию растущих углеродных нанотрубок, а основными параметрами канальной структуры оксидного носителя (диаметр и удельная концентрация пор, их морфология) можно эффективно управлять за счет выбора условий анодного окисления [1–4]. Методы выращивания нанотрубок в условиях барьерного разряда предъявляют жесткие требования к диэлектрической прочности и термостабильности используемых катализаторов, а также к каталитическим свойствам металла, осажденного в порах. В настоящей работе ставилась задача выращивания каталитических подложек для указанных приложений и изучения закономерностей роста металлической фазы переменного состава (сплава Ni–Co) при его электрохимическом осаждении в порах анодного оксида.

Общая схема получения паттернированного катализатора на основе пористого оксида алюминия приведена на рис. 1.

Выполненное исследование показало, что использование для выращивания анодного оксида алюминий-магниевого сплава АМГ-3 гарантирует высокую термостабильность пористой оксидной мембраны. Перед анодированием поверхность алюминия подвергалась механической обработке, обеспечивающей достижение двенадцатого класса чистоты поверхности и генерацию в анодируемом металле необходимого числа регулярно расположенных механических дефектов, что создавало условия для фор-

мирования высокоупорядоченного канального оксида с правильными бездефектными порами (рис. 1, 2) и позволило отказаться от высокочатратных операций двухстадийного анодирования, традиционно используемого для получения пористого оксида алюминия.

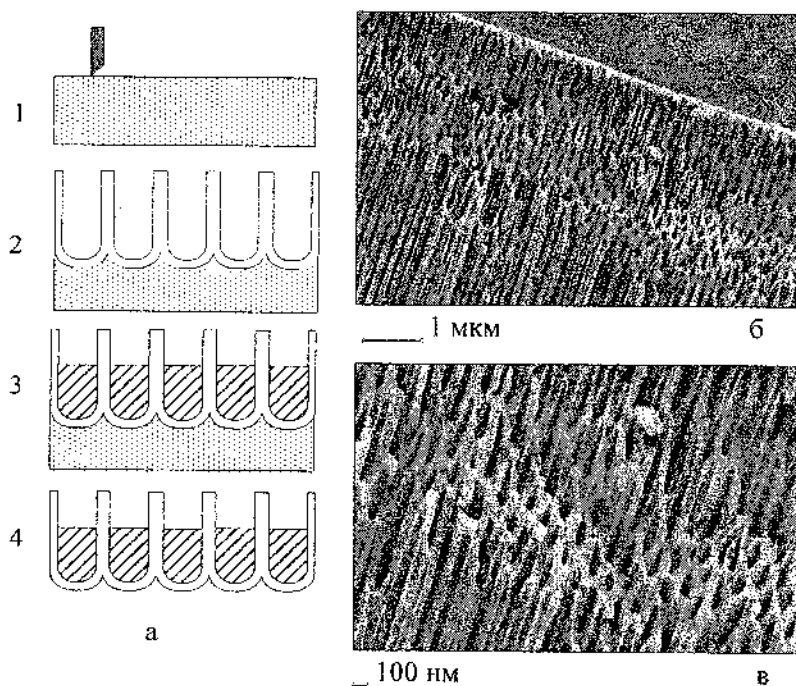


Рис. 1. Схема получения паттернированного катализатора: 1 – механическая обработка алюминиевой подложки; 2 – анодирование; 3 – осаждение сплава Ni–Co; 4 – травление алюминия (а). Электронно-микроскопическое изображение скола пленки канально-пористого оксида алюминия при различных увеличениях (б, в)

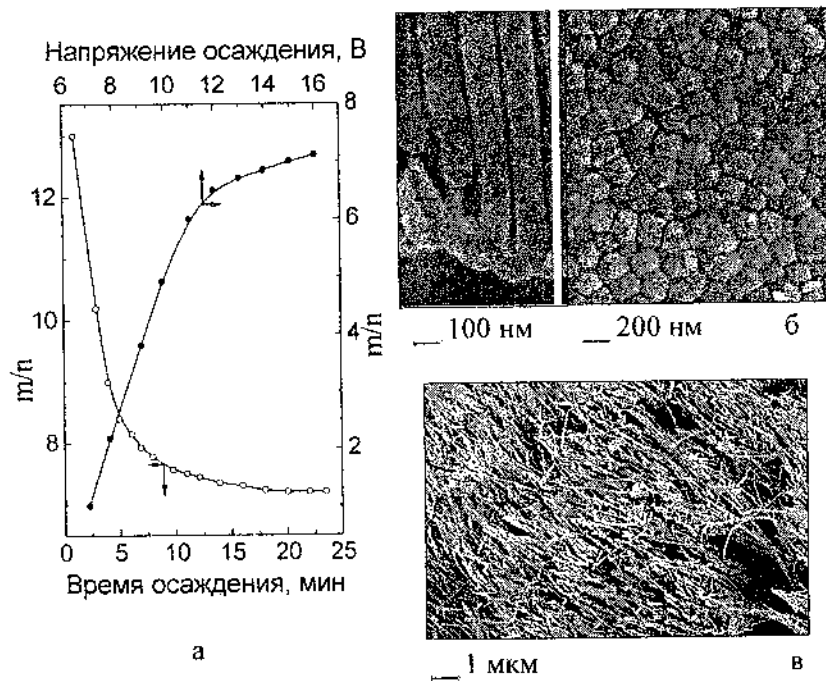


Рис. 2. Зависимость отношения концентраций кобальта (m) и никеля (n), осажденных в порах оксида алюминия, от времени осаждения при напряжении 15 В и величины напряжения при времени осаждения 15 мин (а). Дно канала и поверхность барьерного слоя после травливания алюминия (б). Волокна сплава Ni-Co после травливания оксида алюминия (в)

Анодирование проводили в оксалатном электролите ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 50 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30 \text{ г/л}$) при напряжении 45 В, что обеспечило формирование каналов диаметром $\sim 50 \text{ нм}$ с плотностью залегания $\sim 10^{10} \text{ пор/см}^2$. Изменение состава электролита и напряжения формовки позволяет варьировать внутренний диаметр пор в диапазоне 25–80 нм при соответствующем изменении удельной концентрации пор.

Осаждение никеля, кобальта и их сплавов на сформированные таким образом пленки пористого оксида алюминия проводилось с использованием сульфатного электро-

лита (CoSO_4 – 50 г/л, NiSO_4 – 50 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л [5]) на переменном токе с частотой 50 Гц. Предварительно барьерный слой в оксиде вырождался путем постепенного снижения напряжения формовки до финального (перед завершением анодирования) значения 15 В. Стравливание оксида в растворе CrO_3 – 20 г/л, H_3PO_4 – 20 г/л позволяет судить о морфологии формирующегося металлического осадка: как видно из рис. 2, осаждение на переменном токе приводит к полному и равномерному заполнению пор металлом. При этом осаждение металла в порах протекает особенно эффективно в первый момент времени, а гальванический осадок вследствие различий в перенапряжениях выделения никеля и кобальта сверхобогащен кобальтом (рис. 2). При дальнейшем осаждении появляется возможность для параллельного выделения водорода на металлическом осадке, что нарушает массоперенос в порах и снижает скорость осаждения сплава Ni–Co в три раза; металлическая фаза по-прежнему остается обогащенной кобальтом. Никель-кобальтовый сплав, состав которого соответствует составу электролита, осаждается только при низких (<10 В) напряжениях.

Модифицированные осаждением металла пленки пористого оксида алюминия могут быть отделены от металлической подложки путем мембранного травления с использованием 0,5 М HCl, что позволило сохранить барьерный слой в ненарушенном состоянии (рис. 2). Поскольку переменноточное осаждение металлов сопровождается их частичным окислением в анодном полупериоде, для достижения максимальной активности указанные образцы прогрессивались в токе водорода.

Предложенные подходы, предполагающие применение металлонаполненных пористых оксидных мембран, сформированных путем анодного окисления алюминий-магниевого сплава, обеспечивают получение паттернированных катализаторов для выращивания углеродных нанотрубок, характеризующихся высокой устойчивостью к термическому удару, хорошими барьерными свойствами и дают возможность эффективно регулировать число выходов каталитической фазы на рабочей поверхности катализатора, а также размер каталитических площадок и их состав за счет выбора условий электрохимического синтеза.

Работа поддержана грантом ИНТАС 03-50-4409.

Литература

1. Thompson G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 297, No. 2. Pp. 192–201.
2. Ganley J. C., Reichmann K. L., Seebauer E. G., Masel R. I. Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors // *J. Catal.* 2004. Vol. 227, No. 2. Pp. 26–32.
3. Yuan J. H., He F. Y., Sun D. C., Xia X. H. A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, No. 12. Pp. 1841–1844.
4. Sui Y. C., Cui B. Z., Guardian R., et al. Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film // *Carbon*. 2002. Vol. 40, No. 10. Pp. 1011–1016.
5. Свиридов В. В., Савенко В. П., Щукин Г. Л., Беланович А. Л. Потенциодинамическое изучение катодных процессов на анодированном алюминии в никелевом электролите // *Вести АН БССР*. 1990. № 2. Pp. 18–22.

**THE FILMS OF METAL-MODIFIED
HEXAGONALLY-ORDERED POROUS ALUMINUM
OXIDE AS THE CATALYTIC TEMPLATES
FOR GROWING ARRAYS OF CARBON NANOTUBES**

**V. P. Savenka¹, A. L. Belanovich¹, H. L. Shchukin¹,
D. V. Sviridov¹, S. V. Shushkou², S. V. Gorbatov²,
A. A. Mikhaylau², F. V. Pliavaka², S. A. Zhdanok²**

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: sviridov@bsu.by

²A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus

Highly-thermostable aluminum oxide templates for growing aligned arrays of carbon nanotubes by barrier discharge technique were synthesized by anodization of aluminum-magnesium alloy followed by ac electrodeposition of catalytic metal within pores. The possibility of filling the pores in alumina film with Ni–Co alloys of different compositions that results in the templates with different catalytic properties was demonstrated.

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Э. М. Шпилевский¹, В. Л. Карбовский²,
Е. В. Левшунова¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by,

²Институт физики металлов НАН Украины, Киев, Украина,
karb@imp.kiev.ua

Показано, что введение фуллеренов и углеродных нанотрубок в гидроксипатит приводит к образованию молекулярных комплексов и упорядочению структуры.

Введение. Изучение свойств композитов гидроксипатита (ГАП) и углеродных наночастиц (УНЧ) представляет научный и практический интерес. Сочетание известных свойств ГАП, таких как биосовместимость и хорошая водорастворимость, со свойствами УНЧ (высокая механическая прочность и способность взаимодействовать со свободными радикалами) позволяет получить новые биоактивные материалы с улучшенными характеристиками.

В настоящей работе проведено исследование композитов ГАП- C_{60} и ГАП-УНТ с целью выявить влияние разной формы углеродных частиц на структуру оптических спектров ГАП.

Методика эксперимента. Для получения исследуемых композитов использовались отдельно приготовленные раствор C_{60} в толуоле, взвесь углеродных нанотрубок (УНТ)

в толуоле и водный коллоид ГАП. Рассчитанные количества раствора C_{60} или коллоида УНТ смешивались в одной пробирке, которая затем выдерживалась в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150-ТН (рабочая частота 27 кГц, мощность генератора 80 Вт) в течение 20 мин для обеспечения однородности суспензии. Композиционные пленки синтезировали методом полива приготовленной суспензии на поверхность монокристаллов NaCl с последующей сушкой на воздухе. Массовая доля УНЧ, введенных в керамическую матрицу, составила 0,3 %.

ИК-спектры исследуемых образцов ГАП, C_{60} , УНТ, ГАП- C_{60} и ГАП-УНТ фиксировались с помощью Фурье-спектрометра Nexus FT-IR FT-Raman module фирмы «Thermo Nicolet» в диапазоне 400–1600 $см^{-1}$, соответствующем активным колебаниям ГАП и фуллерена C_{60} .

Результаты и их обсуждение. ИК-спектры пропускания C_{60} , ГАП и ГАП- C_{60} представлены на рис. 1.

В зарегистрированном нами спектре фуллерита четко обнаруживаются четыре узкие линии поглощения: 526, 578, 1183 и 1426 $см^{-1}$. Колебания, соответствующие ~526 и ~578 $см^{-1}$ относятся к радиальным колебаниям фуллереновой сферы и обусловлены взаимодействиями атомов углерода внутри молекул C_{60} . Полоса поглощения ~578 $см^{-1}$ менее подвержена внешнему воздействию. Характеристикой межмолекулярного расстояния является линия ~1183 $см^{-1}$, а частота ~1426 $см^{-1}$ чувствительна к влиянию заряда. Эти колебания относятся к валентным, причем колебания по касательной к сфере одинарной связи C–C наблюдаются в области ~1183 $см^{-1}$, а двойной C=C связи (общей стороны шестиугольников) – в области ~1426 $см^{-1}$ [1].

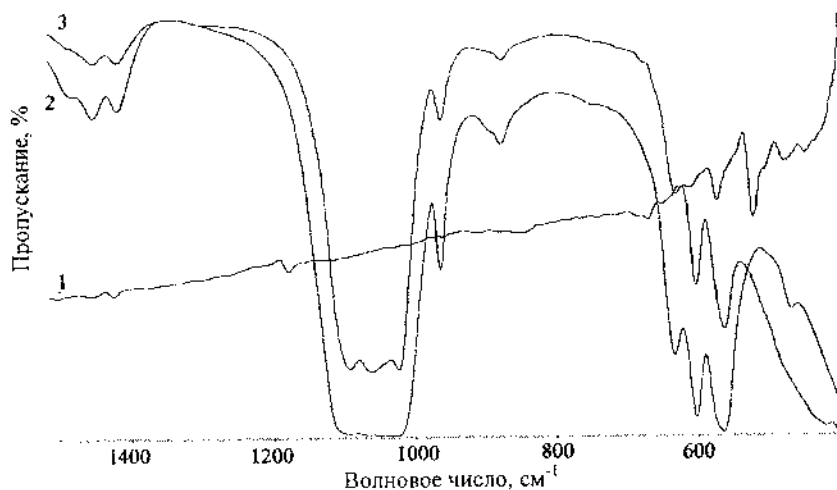


Рис. 1. ИК-спектры пропускания: 1 – фуллерен C_{60} , 2 – чистый ГАП, 3 – ГАП- C_{60}

В ИК-спектре чистого ГАП прослеживаются интенсивная полоса $1000\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ и линии поглощения 635 , 605 , 567 и 470 см^{-1} . На основании данных о характеристических частотах колебаний соответствующих групп, числовые значения которых приведены в атласе [2], идентифицирован полученный нами спектр: широкая полоса соответствует колебаниям аморфного фосфата кальция, колебательные моды 635 , 605 и 567 см^{-1} связаны с валентными колебаниями группы апагита PO_4 , а линия поглощения 470 см^{-1} вызвана деформационными колебаниями этой же группы.

При сравнении спектров пропускания композиционного материала ГАП- C_{60} и чистого ГАП (рис. 1) отчетливо наблюдаются спектральные различия, вызванные присутствием молекул фуллерена C_{60} и прежде всего расщепление широкой полосы в диапазоне $1000\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ на три (1094 , 1060 и 1024 см^{-1}) и отсутствие полосы 435 см^{-1} . По-

добное расщепление широкой полосы отмечалось ранее в работах [3–6], в которых использовались различные методы синтеза ГАП для получения более упорядоченной кристаллической структуры.

Авторы работы [4] показали, что использование низкотемпературного золь-гель-метода получения ГАП повышает чистоту и однородность керамики в сравнении со стандартными высокотемпературными методами.

Примеси чужеродных химических элементов даже в небольших количествах существенно изменяют структуру ГАП. Структуры чистого и модифицированного магнием ГАП, записанные с помощью растрового электронного микроскопа, приведены на рис. 2.

В результате анализа различных методов синтеза кристаллического ГАП отмечен метод механической активации при синтезе биосовместимого ГАП как наиболее перспективный [6]. Хорошее разрешение полос в области 600 и 1000–1100 см^{-1} в ИК-спектрах ГАП свидетельствовало о высокой степени его кристалличности. Для выяснения степени кристаллизации в наших композиционных образцах ГАП– C_{60} и ГАП–УНТ снят аналогичный спектр пропускания кристаллического ГАП (рис. 3).

Отсутствие полосы 435 см^{-1} , по нашему мнению, обусловлено деформацией и последующим ослаблением связи под влиянием фуллеренов на молекулы окружения, колебания которых сдвинуты в более низкоэнергетическую зону. Помимо спектральных различий исходной и модифицированной матриц наблюдалось изменение колебательных мод молекулы C_{60} , что проявилось в отсутствии полос поглощения 1183 и 522 см^{-1} .

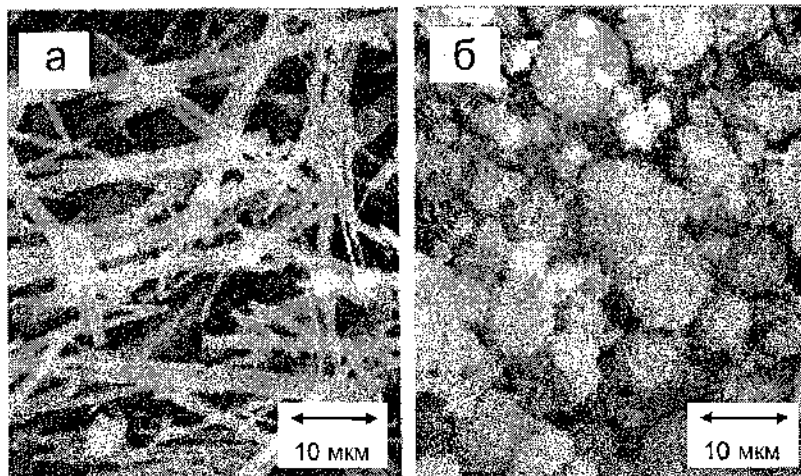


Рис. 2. РЭМ-изображения чистого ГАП (а) и модифицированного Mg^{2+} (б)

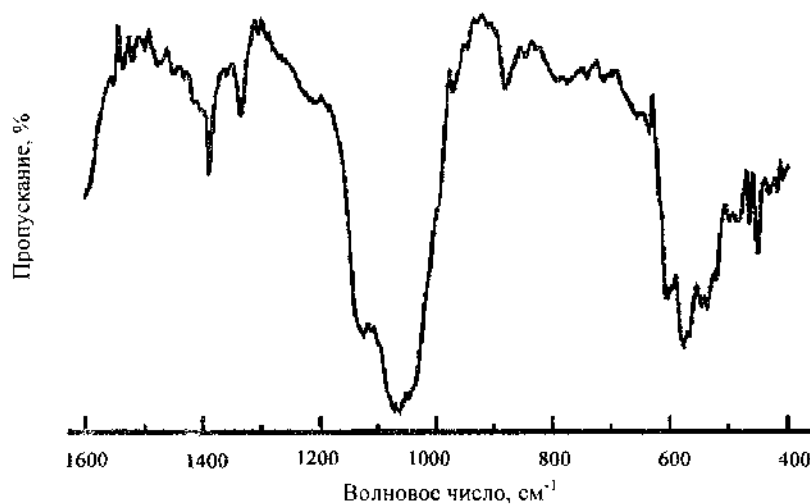


Рис. 3. ИК-спектр пропускания кристаллического ГАП

Подобное исчезновение полосы колебания уже отмечалось ранее в ИК-спектрах соединений металл (Li, Na, K)– C_{60} , полученных легированием пленок фуллерена [7].

Таким образом, на основании этих данных можно заключить: отсутствие колебательных мод в нашем случае вызвано образованием комплекса Са-С₆₀.

ИК-спектры образцов УНТ особенностей не имеют и представляют собой кривые, отражающие монотонный рост пропускания с увеличением длины волны. Типичный спектр УНТ отражен на рис. 4 (кривая 1).

Подобное исчезновение полосы колебания уже отмечалось ранее в ИК-спектрах соединений металл (Li, Na, K)-С₆₀, полученных легированием пленок фуллерена [7]. Таким образом, на основании этих данных можно заключить: отсутствие колебательных мод в нашем случае вызвано образованием комплекса Са-С₆₀.

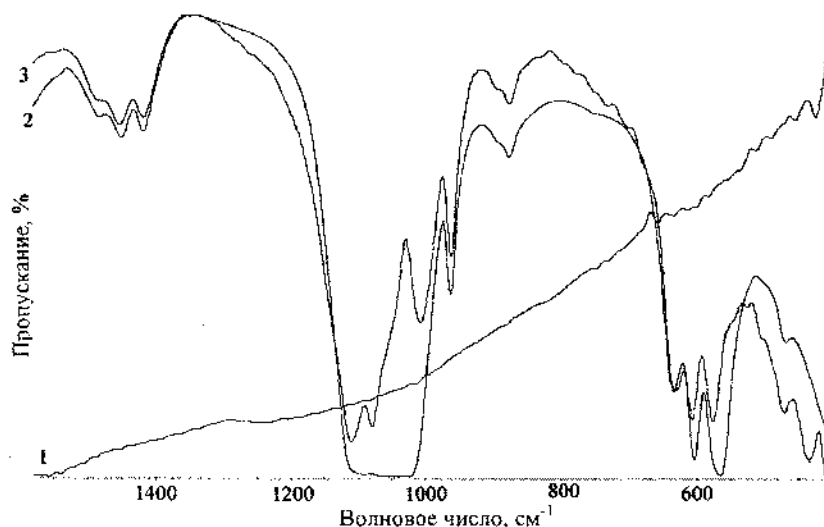


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: 1 – УНТ, 2 – чистый ГАП, 3 – ГАП-УНТ

В структуре спектра композита ГАП-УНТ обнаружены следующие изменения: наличие триплета 1110, 1080 и 1008 см⁻¹ в диапазоне 1000–1130 см⁻¹ и появление новой

линии поглощения на частоте 408 см^{-1} при образовании новой связи.

Природу расщепления широкой полосы $1000\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ можно объяснить исходя из того, что кальций (Ca^{2+}) является достаточно слабым комплексообразователем, способным создавать вокруг себя сравнительно "рыхлую" оболочку, в которую легко внедряются органические молекулы и в конечном счете полностью ее структурируют. Введение углеродных наночастиц приводит к образованию упорядоченной структуры. Доказательством такого упорядочения керамической матрицы служит триплет с хорошо разрешенными полосами. Сдвиг полос поглощения композита ГАП–УНТ (1110 , 1080 и 1008 см^{-1}) в коротковолновую область по сравнению с линиями ГАП– C_{60} (1094 , 1060 и 1024 см^{-1}) указывает на более сильное влияние УНТ на ГАП.

Как показал сравнительный анализ, ИК-спектры модифицированного ГАП отличаются от спектров исходной керамики и вступающих во взаимодействие компонентов. Изменения могут быть вызваны перестройкой электронной структуры и образованием связей между атомами керамической среды и углеродными наночастицами.

Выводы

Введение углеродных наночастиц в гидроксипатит приводит к образованию молекулярных комплексов и упорядочению структуры, о чем свидетельствуют исчезновение полос поглощения C_{60} (образцы ГАП– C_{60}), появление нового колебания 408 см^{-1} (образцы ГАП–УНТ) и расщепление широкой полосы $1000\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ на три хорошо разрешенных колебания.

При одинаковой массовой доле углеродные нанотрубки более значимо, чем C_{60} , изменяют спектры ГАП, что обусловлено различием объемов прилегающих к наночастице структурированных областей матрицы.

Литература

1. Хотыненко Н. Г., Савенко А. Ф., Боголепов В. А., Аникина Н. С., Дубовой А. Г., Щур Д. В. ИК-спектры пропускания наноструктурных материалов // <http://shp.by.ru/sci/fullerene/forums/ichms/2003/lit/down/0626-0629.pdf>.
2. Miller F. A., Wilkins C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions // *Analytical chemistry*. 1952. Vol. 24 (8). Pp. 1253-1294.
3. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. // *Апатиты*. Киев: Академперіодика, 2002. 414 с.
4. Vijayalakshmi U. and Rajeswari S. Preparation and Characterization of Microcrystalline Hydroxyapatite Using Sol Gel Method // *Trends Biomater. Artif. Organs*. 2006. Vol. 19 (2). Pp. 57-62.
5. Torrent-Burgues J., et al. Continuous precipitation of hydroxyapatite from Ca/Citrate/Phosphate Solutions using Microwave Heating // *Cryst. Res. Technol*. 1999. Vol. 34 (5-6). Pp. 757-762.
6. Захаров Н. А., Топоров Ю. П., Ключев В. А., Орловский В. П. Механоактивация при синтезе биосовместимого $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т. 27 (7). С. 76-81.
7. Титова С. Н., Домрачев Г. А., Хоршев С. Я., Объедков А. М., Калакутская Л. В., Кетков С. Ю., Черкасов В. К., Каверин Б. С., Жогова К. Б., Лопатин М. А., Карнацевич В. Л., Горина Е. А. Стехиометрический

синтез соединений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК- и ЭПР-спектров // Физика твердого тела 2004. Т. 46 (7). С. 1323–1327.

MODIFICATION OF HYDROXYAPATITE BY CARBON NANOPARTICLES

E. M. Shpilevsky¹, V. L. Karbovsky², E. V. Levshunova¹

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus; shpilevsky@itmo.by

²Institute of metal physics, NAS of the Ukraine, Kiev, the Ukraine; karb@imp.kiev.ua

Introduction of fullerenes and carbon nanotubes into hydroxyapatite is shown to bring to formation of molecular complexes and to ordering of structure.

**НАНОТЕРМОМЕТР, НАНОРЕЛЕ И НАНОМОТОР,
ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЛОЕВ
НАНОТРУБОК**

**А. М. Попов¹, Е. Бишутская², А. С. Кулиш³,
Ю. Е. Лозовик¹**

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия;
popov@ttk.ru

²Университетская химическая лаборатория, Кембридж,
Объединенное Королевство

³Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

Рассмотрены наноэлектромеханические системы, в которых управление относительным движением слоев нанотрубки основано на зависимости энергии взаимодействия слоев от их относительного положения. Предложены принципиальные схемы трех новых наноэлектромеханических систем такого типа: электромеханического нанотермометра, нанореле (может быть использовано также в качестве ячейки памяти) и наномотора, предназначенного для преобразования поступательной силы во вращение слоев. С помощью расчетов из первых принципов, а также полуэмпирических расчетов получены рабочие характеристики указанных наноэлектромеханических систем.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок: возможность почти свободного относительного движения слоев [1] и металлическая проводимость большинства типов слоев [2] позволяют использовать слои нанотрубок в

наноэлектромеханических системах (НЭМС) одновременно в качестве подвижных элементов и элементов электрической цепи. Примером таких НЭМС служат реализованные недавно наномоторы [3, 4]. Предложен новый тип НЭМС [5–7] с управлением относительным движением слоев нанотрубки, основанном на использовании зависимости $U(\varphi, z)$ энергии взаимодействия слоев от их относительных смещения z и угла поворота φ (нанодрель [5] и наноподшипники вращения [6, 7]). Здесь рассматриваются три новые НЭМС с указанным способом управления относительным движением слоев: электромеханический нанотермометр, нанореле, которое может быть использовано также в качестве ячейки памяти, и наномотор, предназначенный для преобразования поступательной силы во вращение слоев.

В соответствии с расчетами как проводимость G , так и энергия взаимодействия нехиральных слоев U [6–8] двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ) являются периодическими функциями относительного смещения z слоев вдоль оси ДУНТ. В таком случае зависимость проводимости от температуры определяется выражением $G(T) = \int G(z)p(z)dz$, где $p(z) = A \exp(-U(z)/kT)$ – вероятность того, что относительное смещение слоев равно z . Предлагаем электромеханический нанотермометр, основанный на использовании такой зависимости $G(T)$. Принципиальные схемы нанотермометров показаны на рис. 1.

С помощью метода функционала плотности проведены расчеты зависимости $U(z)$ энергии взаимодействия стенок (6,6)@(11,11) ДУНТ от их относительного положения (подробности метода см. в [7, 8]). Обнаружено, что эта зависимость может быть интерполирована выражением

$$U(z) = U_0 - \frac{\Delta U_z}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_z} z\right), \quad (1)$$

где U_0 – средняя энергия взаимодействия в слое, ΔU_z – барьер для относительного движения слоев, $\delta_z = l_c/2$, l_c – длина элементарной ячейки ДУНТ, $l_c = 2,44 \text{ \AA}$.



Рис. 1. Схемы электромеханических нанотермометров на основе ДУНТ: телескопический нанотермометр с подвижным внутренним слоем (А); нанотермометр с подвижным челноком из внешнего слоя (Б). 1 – подвижный слой, 2 – фиксированный, 3 – электроды

Очевидно, что в результате тепловых колебаний подвижного слоя вероятность $p(z_{\max})$ того, что смещение этого слоя соответствует максимумам зависимости $U(z)$, отлична от 0. Таким образом, возможна диффузия подвижного слоя относительно зафиксированного. Такая диффузия нарушает работу нанотермометра в случае, если смещение подвижного слоя в результате диффузии превышает начальное расстояние L между этим слоем и электродом:

$$\sqrt{2Dt} > L, \quad (2)$$

D – коэффициент диффузии подвижного слоя, t – время работы нанотермометра. На основе наших расчетов зависимости $U(z)$ и аналитического выражения для коэффициента диффузии D [7] сделаны оценки такого минимального расстояния между электродами, для которого относитель-

ная диффузия стенок не препятствует работе нанотермометра. Согласно нашим оценкам, для нанотермометра на основе $(6,6)@(11,11)$ ДУНТ с подвижным слоем-челючком при температуре $T = 100$ К и средним временем работы $t = 100$ лет расстояние между электродами может составлять всего 15 нм.

Предлагаем принципиальные схемы нанореле, основанных на относительном движении слоев ДУНТ (рис. 2). В данном нанореле подвижный внутренний слой телескопически выдвигается из внешнего слоя, присоединенного к электроду 3, под действием электростатической силы F_e и притягивается к электроду 4 ван-дер-ваальсовой силой F_a (включение нанореле). Внутренний слой втягивается обратно во внешний капиллярной силой F_c (выключение нанореле). Учтена также сила трения F_f при относительном движении слоев. Эта сила возникает из-за наличия барьера для относительного движения слоев (см. уравнение (1), описывающее энергию взаимодействия слоев).

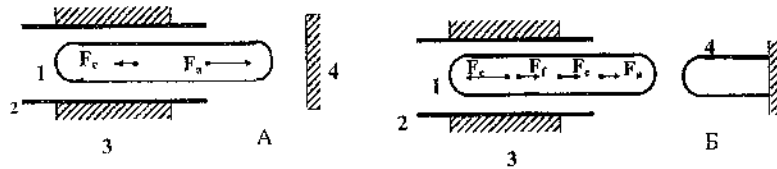


Рис. 2. Схемы нанореле на основе ДУНТ: нанореле с плоским электродом (А); нанореле с электродом - углеродной нанотрубкой (Б). 1 - подвижный внутренний слой, 2 - зафиксированный внешний слой, 3 и 4 - электроды

С помощью метода функционала плотности проведены расчеты сил F_c и F_f для $(5,5)@(10,10)$ ДУНТ (подробное описание метода см. в [7, 8]): $F_c = 0,625$ нН, $F_f/l = 9,71 \cdot 10^{-2}$ нН/нм, где l - длина перекрытия слоев. Си-

ла F_a притяжения между подвижным слоем и электродом 4 рассчитана с использованием потенциала Леннарда – Джонса. При этом расчет структуры колпачка внутреннего слоя проведен из первых принципов с помощью программы Q-chem 2.0. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Если электрод 4 сделан из меди, сила притяжения внутреннего слоя к электроду больше капиллярной силы $F_a > F_c$. В этом случае нанореле, показанное на рис. 2, Б, может быть использовано в качестве ячейки как оперативной, так и постоянной памяти. Если электрод 4 – другая нанотрубка, размер ячейки памяти может быть существенно меньше (рис. 2, Б). Однако в таком нанореле $F_a > F_c$. Для большинства ДУНТ сила трения $F_f \approx 0$ [6, 7] и, следовательно, такое нанореле можно использовать только в качестве ячейки оперативной памяти, для которой $F_a + F_c > F_c$. Исключением являются только ДУНТ с соизмеримыми нехиральными слоями. Сила трения F_f для этих слоев существенна [6–8]. Для таких ДУНТ подбор длины внешнего слоя осуществляется таким образом, что $F_a + F_f > F_c$. В данном случае нанореле (рис. 2, А) может быть использовано также в качестве ячейки постоянной памяти. Память, построенная из ячеек на основе ДУНТ, показана на рис. 3.

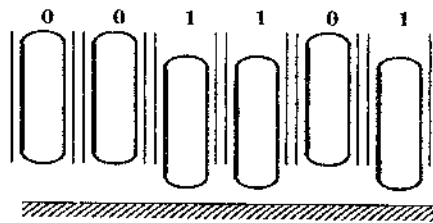


Рис. 3. Пример памяти, изготовленной из ячеек на основе ДУНТ

Таблица 1

Характеристики взаимодействия подвижного слоя 1
с электродом 4 (рис. 2)

| Электрод 4 | U_m , эВ | R_m , Å | F_a , нН |
|------------------|------------|-----------|------------|
| Графит | -0,924 | 3,153 | 0,683 |
| Медь | -35,69 | 1,879 | 42,32 |
| Нанотрубка (5,5) | -0,259 | 3,345 | 0,233 |

Примечание. U_m и R_m – энергия взаимодействия и расстояние между подвижным слоем 1 и электродом 4 соответственно для минимума этой энергии; F_a – максимальная сила притяжения между подвижным слоем и электродом 4

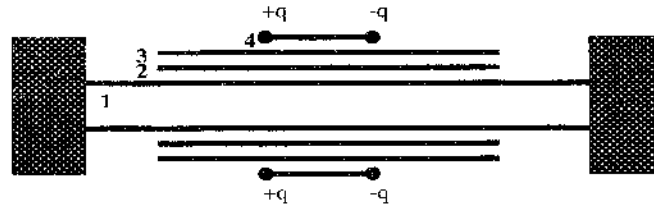


Рис. 4. Наномотор на основе четырехслойной углеродной нанотрубки. Заряды на краях слоя 4 могут быть получены в результате химической адсорбции и служат для управления наномотором с помощью электрического поля

В случае, когда зависимость $U(\varphi, z)$ имеет винтовую симметрию, слои могут быть использованы в качестве пары наноболт – наногайка [5, 6]. Такую пару предлагаем использовать в наномоторе (рис. 4), предназначенном для преобразования поступательной силы во вращение слоев. В наномоторе внутренний слой 1 нанотрубки является статором и закреплен неподвижно. Слои 2 и 3 – роторы. Относительное положение этих слоев должно быть зафиксировано. Слои 3 и 4 представляют собой пару наноболт – наногайка и служат для преобразования силы, приложен-

ной к слою 4 и направленной вдоль оси нанотрубки, во вращение ротора.

Литература

1. Cumings J., Zettl A. Low-Friction Nanoscale Linear Bearings Realized from Multiwall Carbon Nanotubes // *Science*. 289 (2000) 602.
2. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., et al. Electronic structure of chiral graphene tubules // *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204.
3. Fennimore A. M., Yuzvinsky T. D., Han W. Q., et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes // *Nature*. 424 (2003) 408.
4. Bourlon B., Glatti D. C., Forro L., Bachfold A. Carbon nanotube based bearing for rotational motion // *Nano Lett.* 4 (2004) 709.
5. Lozovik Yu. E., Minogin A. V., and Popov A. M. Nanomachines based on carbon nanotubes // *Phys. Lett. A*. 313 (2003) 112.
6. Belikov A. V., Nikolaev A. G., Lozovik Yu. E., and Popov A. M. Double-wall nanotubes: classification and barriers to walls relative rotation, sliding and screwlike motion // *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 72.
7. Bichoutskaia E., Popov A. M., Heggie M. I., and Lozovik Yu. E. Interwall interaction and elastic properties of double-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045435.
8. Bichoutskaia E., Popov A. M., El-Barbary A., Heggie M. I., and Lozovik Yu. E. Ab initio study of relative motion of walls in carbon nanotubes // *Phys. Rev. B* 71 (2005) 113403.

**NANOTHERMOMETER, NANORELAY AND
NANOMOTOR BASED ON CARBON NANOTUBES
INTERWALL INTERACTION**

**A. M. Popov¹, E. Bichoutskaia², A. S. Kulish³,
Y. E. Lozovik¹**

¹Institute of Spectroscopy, Troitsk, Moscow region, 142190,
Russia

²Cambridge University, Chemical Laboratory, Cambridge CB2
1EW, UK

³Moscow Institute for Steel and Alloys, Moscow, Russia

Unique properties of carbon nanotubes allow using the walls of nanotubes as a movable element and an element of electric circuit in nanoelectromechanical systems (NEMS). NEMS based on the nanotubes, for which the relative motion of the walls is controlled by the corrugation of the interwall interaction energy surface, are considered. Here we proposed principal schemes of three new NEMS of this type: an electro-mechanical nanothermometer, a nanorelay, which can also be used as a memory cell, and a nanomotor for transformation of forward force into relative rotation of the walls. Operational characteristics of these NEMS are calculated by ab initio and semiempirical methods.

**MODIFICATION OF SINGLE-WALL CARBON
NANOTUBES UNDER ION IRRADIATION**

**M. M. Brzhezinskaya¹, E. M. Baitinger², A. B. Smirnov³,
A. S. Lobach⁴**

¹Institute of Physics, St. Petersburg State University,
St. Petersburg, 198504, Russia

E-mail: brzhezinskaya@fromru.com

²Preußisches Privatinstitut für Technologie zur Berlin, Berlin,
3013187, Germany

³Ioffe Physico-Technical Institute of the Russian Academy of
Sciences, St. Petersburg, 194021, Russia

⁴Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian
Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia

The influence of Ar⁺ irradiation ($Q_{\max} = 360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) on spectra of $\pi+\sigma$ -plasmon and C 1s peak of SWNTs was studied. The results were obtained by EELS and XPS. The $\pi+\sigma$ -plasmon spectra could be decomposed on two component (G_1 and G_2). EG_1 changes from 23,6 to 26,7 eV and EG_2 changes from 32,9 to 35 eV, that is close to the energy of $\pi+\sigma$ -plasmon in diamond. This peak was almost no observed in the EEL spectra. This study has shown complicated and multi-stage process, which have places in CNTs during ion irradiation. Possible causes of observed effects are discussed.

Introduction. Unique properties of CNTs make it possible to produce functional elements for nanoelectronics (for example, diodes, transistors) out of CNT fragments [1]. In order to form CNTs with desired properties, it is often necessary to

modify their atomic and superatomic structures: to change CNT diameter and shape, to cut or to weld adjacent CNTs, to displace carbon and implant other atoms inside the CNTs and in the intertube space. However, purposeful technological operations at nanoscale level, which are required to form special supermolecular structure in carbon nanotubes, are very complicated. Mechanism of their action on CNT molecular structure has not been quite understood yet. Special complex (and expensive) technological equipment is required for such nanoscale device fabrication.

Ion irradiation is relatively simple technique, which gives good opportunity to controllably modify CNT structure and to change CNT physical properties [2]. Nondestructive methods of rapid structure and properties of the CNTs during irradiation and after it are very desirable. Study of collective longitudinal oscillation of electrons (plasmons) is such effective method.

In this work, the effect of dependence of plasmon spectra on CNT properties and specific experimental parameters was used to study interaction of Ar ions with single-walled (SWNTs). The primary steps of destruction of SWNTs under Ar ion irradiation were studied by analysis of $\pi+\sigma$ -plasmon behavior. The Ar⁺ energy was chosen 1 keV. The results were obtained using reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Experiment. The sample of SWNTs was used in these experiments. SWNTs were prepared by the electric-arc-discharge synthesis. The SWNTs were 1,2–1,6 nm in diameter and 1–10 μm in length [3, 4].

The samples under test were periodically irradiated by flux of Ar⁺ with a current density of $j = 0,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ and energy of 1 keV. The maximal dose Q was $360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

REELS was used: absolute energy resolution ($\Delta E = \text{Const}$) was 0,1 eV, the energy of the primary electrons was 1 keV. The measurements were carried out using UHV electron spectrometer PHI-5500, manufactured by Perkin-Ermler. Experimental details were described in [5, 6].

The XPS measurements were carried out using Al K α line ($\Delta E = 0,2$ eV).

Results and discussion. Previously, we reported that plasmon spectrum of CNTs changed drastically under Ar⁺ irradiation. It was found, that π -plasmon energy E_{π} value decreases and plasma peak broadens with increasing dose of Ar⁺ irradiation [6]. The same effect was observed for $\pi+\sigma$ -plasmon also, only the changes of spectrum of this plasmon are not so significant. Complex and asymmetrical shape of this plasmon is possible cause of such less changes (see Fig. 1). $\pi+\sigma$ -plasmon spectra could be decomposed on two component (G_1 and G_2), using Gauss function. The energy of second component G_1 changes from 23,6 to 26,7 eV. The energy of second component G_2 changes from 32,9 to 35 eV. These values are close to the energy of $\pi+\sigma$ -plasmon in diamond, which is three-dimensional allotropic modification of carbon.

Fig. 2 illustrates how contribution of these components in the $\pi+\sigma$ -plasmon peak from XPS changes during ion irradiation. The contribution of the second component increases with the increased dose of Ar⁺ irradiation. The value of this increasing is about 1,2, when the dose of absorbed Ar reached 360 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Contrary to XPS, this peak was almost no observed in the EEL spectra.

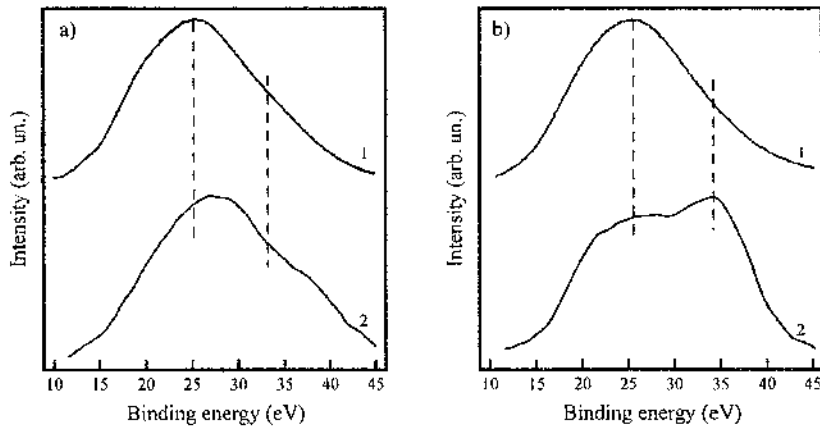


Fig. 1. The section of original FEL and XPS spectra of SWNT sample. $\pi+\sigma$ -plasmon section of EEL (curve 1) and XPS (curve 2) spectra of SWNTs after the different Ar^+ irradiation doses Q : (a) $Q = 0$ and (b) $Q = 360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

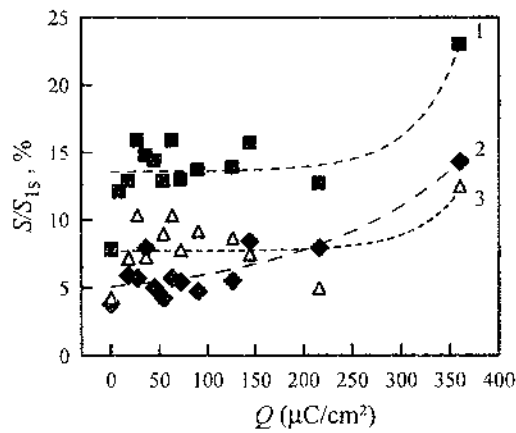


Fig. 2. The dependence of relative areas of $\pi+\sigma$ -plasmon (1) and Gauss peaks G_1 (3) and G_2 (2) on the dose of ion irradiation Q for SWNTs

In case of transverse plasmon G_1 , concentration of excited electrons is about twice as greater than it is for plasmon G_2 . Relative areas $S_{G1}/S_{0\text{elastik peak}}$ and $S_{G2}/S_{0\text{elastik peak}}$ of plas-

mon peaks G_1 and G_2 were calculated. Ratio S_{G_1}/S_{G_2} is $\sim 6,3$ for SWNTs. Contribution of excited electron orbital movement in the energy $\pi+\sigma$ -plasmon could cause, that $S_{G_1}/S_{G_2} = 6,3$.

Influence of ion irradiation on the energy of C 1s peak and on its full width at half maximum (FWHM) was determined. The C 1s peak energy decreases non-monotone and the peak broadens slightly from 1,4 to 1,8 eV with the increase of the dose Q of Ar^+ irradiation (see Fig. 3).

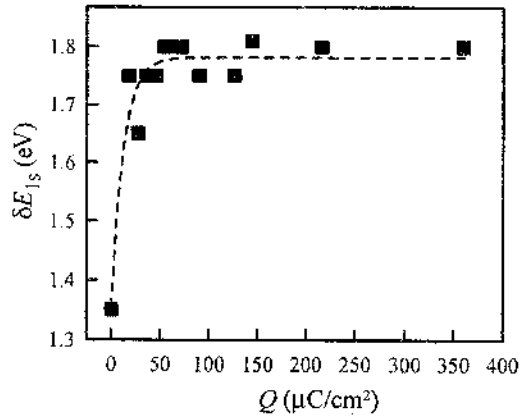


Fig. 3. The dependence of full width at half maximum (FWHM) of C 1s peak on the dose of ion irradiation Q for SWNTs

Conclusions. This study has shown complicated and multi-stage process, which have places in carbon nanotubes during ion irradiation. Data of $\pi+\sigma$ -plasmon study by REELS augments successfully by XPS data. The difference in electronic selection rules could be one of the causes of distinction in $\pi+\sigma$ -plasmon spectra from REELS and XPS measurements.

References

1. Avouris P., Appenzeller J., Martel R., Wind S. J. // Proc. of the IEEE. 91 (2003) 1772.
2. Krasheninnikov A. V., Nordlund K., Keinonen J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation // Phys. Rev. B. 65 (2002) 165423.
3. Obraztsova E. D., Bonard J.-M., Kuznetsov V. L., Zaikovskii V. I., Pimenov S. M., Pozarov A. S., Terekhov S. V., Konov V. I., Obraztsov A. N., Volkov A. P. Structural Measurements for Single-Wall Carbon Nanotubes by Raman Scattering Technique // NanoStructured Materials. 12 (1999) 567.
4. Lobach A. S., Spitsina N. G., Terekhov S. V., Obraztsova E. D. Comparative Analysis of Various Methods of Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes // Physics of the Solid State. 44 (2002) 475.
5. Brzhezinskaya M. M., Baitinger E. M., Shnitov V. V. π -plasmons in ion irradiated multiwall carbon nanotubes // Physica B. 348 (2004) 95.
6. Brzhezinskaya M. M., Baitinger E. M., Shnitov V. V., Smirnov A. B. Investigation of the Initial Stages of Defect Formation in Carbon Nanotubes under Irradiation with Argon Ions // Physics of the Solid State. 47 (2005) 745.

МОДИФИКАЦИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. М. Бржезинская¹, Е. М. Байтингер², А. Б. Смирнов³,
А. С. Лобач⁴

¹Институт физики Санкт-Петербургского
государственного университета, Санкт-Петербург, 198504,
Россия, brzhezinskaya@fromru.com

²Прусский частный институт технологии, Берлин, 3013187,
Германия

³Физико-технический институт им. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021, Россия

⁴Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, 142432, Россия

Изучено влияние потока излучения Ag^1 на спектры
одностенных углеродных нанотрубок. Исследование
показало сложные и многоступенчатые процессы,
протекающие в одностенных углеродных нанотрубках в
процессе ионного облучения. Рассмотрены возможные
причины наблюдаемых эффектов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОРОДОМ И ФТОРОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЦЕПОЧЕК

И. В. Воинкова, Е. М. Байтингер

Челябинский государственный педагогический
университет, Челябинск, Россия, e-mail: mary@cspu.ru

Представлены результаты расчета полуэмпирическим методом сильной связи дисперсии зон и плотности электронных состояний в валентной зоне одномерных углеродных цепочек с прикрепленным водородом и фтором. Показано, что суммарная плотность состояний фтор- и водородсодержащих цепочечных полимеров может быть представлена как суперпозиция локальных плотностей состояний. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными фотоэлектронными спектрами.

В последнее время значительный интерес для ученых и практиков представляют сложные углеродные наноматериалы, в состав которых включают поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимер, известный своими пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами. Такие наноматериалы уже находят применение при создании новых высокочувствительных сенсорных элементов. Выявление деталей электронного строения цепочечного углерода с присоединенным водородом и фтором имеет также и самостоятельное значение, поскольку водород и фтор входят в структуру многих углеродсодержащих нанообъектов.

В работе обсуждаются результаты теоретического изучения электронного зонного строения одномерного цепочечного углерода с присоединенным к основной цепи фтором и водородом. Для расчетов применен полуэмпирический метод сильной связи в сочетании с методом квази-молекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). Методика расчетов и некоторые предварительные результаты описаны в [1]. Вычислена зонная дисперсия и плотность состояний углеродной цепи с присоединенными к ней атомами водорода и фтора. Результаты сравниваются с расчетами других авторов и экспериментами по фотоэлектронной спектроскопии, заимствованными из литературы [2, 3].

Расчетная плотность электронных состояний $N(E)$ в верхней части валентной зоны зигзагообразной моноцепочки приведена на рис. 1 для случая присоединения ко всем свободным связям водорода (а) и фтора (б). Для сравнения на этом же рисунке (в) приведена плотность состояний поливинилиденфторида по данным работы [2]. Начало отсчета энергии связи соответствует потолку валентной зоны. Выбранный для анализа и представленный на рисунке энергетический интервал включает в себя основные особенности, присущие р-состояниям углерода, водорода и фтора. Наблюдается качественное сходство в распределении особенностей $N(E)$ водорода и фтора с плотностью состояний ПВДФ. Цифрами 1–4 (рис. 1) обозначены основные особенности (максимумы) в $N(E)$ углеродных цепочках с водородом и фтором. Плотность электронных состояний ПВДФ (рис. 1, в) вполне может быть представлена в виде аддитивной суммы $N(E)$ углеродных цепочек с водородом и фтором. Максимумы 1, 2 и 2' формируют дос-

таточно сложное распределение картины $N(E)$ в ПВДФ вблизи потолка валентной полосы ($0 < E_c < 4$ эВ). Максимум 3 в случае присоединенного к цепочке водорода наблюдается при 6,7 эВ (рис. 1, а). Его асимметричная форма хорошо наблюдаема также и в ПВДФ (рис. 1, в) при этой же энергии связи. То же самое можно сказать и о максимуме 4 (на рис. 1, б его энергия связи 10,5 эВ), обусловленном фтором.

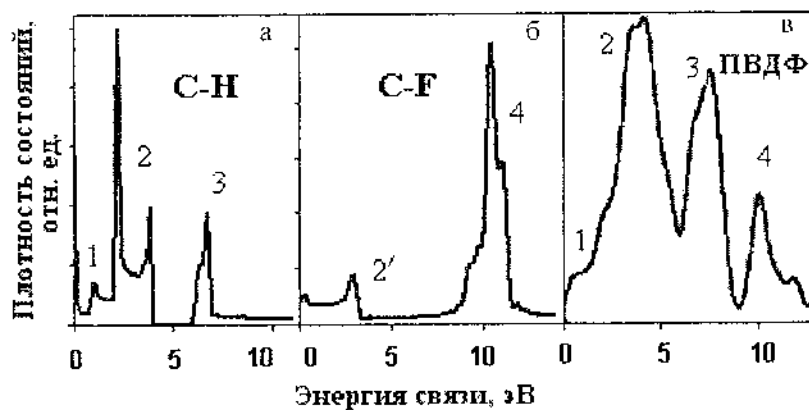


Рис. 1. Плотность состояний в зигзагообразной углеродной цепочке с прикрепленным водородом (а) и фтором (б). Для сравнения представлена плотность состояний в ПВДФ (в) по данным [2]. 1-4 – максимумы плотности состояний

На рис. 2, а изображены фотоэлектронные спектры (ФЭС) поливинилиденфторида [3], полученные с использованием монохроматического синхротронного излучения с двумя энергиями фотонов – 40 и 74 эВ. Форма обоих спектров идентична, за исключением особенности, отмеченной вертикальным пунктиром. Выделенный пунктиром энергетический интервал характерен присутствием углерод-водородных электронных состояний (рис. 1, в). Возможно, что сечения фотоионизации этих состояний быстро

уменьшаются с ростом энергии иницирующего излучения. На рис. 2, б показаны ФЭС сополимера поливинилиденфторида (70 %) и трифторэтилена (30 %) при разных дозах облучения фотонами с энергией 75 эВ [2]. Спектр 1, полученный до облучения фотонами, вполне соответствует аналогичному спектру ПВДФ (рис. 2, а) и плотности состояний $N(E)$ фторированной углеродной цепочки (рис. 1, в).

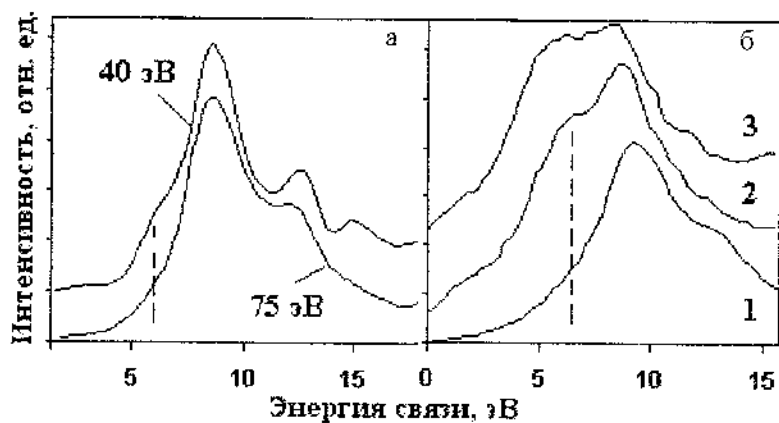


Рис. 2. Нормированные фотоэлектронные спектры образца поливинилиденфторида (а) при двух энергиях иницирующего излучения [3] и сополимера поливинилиденфторида и трифторэтилена (б) при разных дозах облучения фотонами: 1 – до облучения, 2 – доза 14,7 мкА·мин, 3 – 45,8 [2]

С увеличением времени облучения «белым» синхротронным излучением с энергий фотонов ≤ 1000 эВ форма ФЭС существенно изменяется (спектры 2 и 3 на рис. 2, б). Прослеживается появление значительного вклада от электронных состояний, обусловленных водородом (энергия связи 4–7 эВ). Причиной этого вполне может быть увеличение относительного вклада углерод-водородных фрагментов цепи при фотоудалении фтора. Одновременно воз-

можно увеличение сечения фотопоглощения в этом энергетическом интервале. Кроме того, можно предположить, что при дефторировании полимеров образовавшиеся свободные связи в цепи заполняются водородсодержащими примесями.

Таким образом, проведенные вычисления плотности состояний $N(E)$ модельных цепочек показали, что суммарная $N(E)$ фтор- и водородсодержащих цепочечных полимеров может быть представлена как суперпозиция локальных плотностей состояний компонентов: фторуглеродных и водород-углеродных фрагментов. Вероятно, при изменении содержания какого-либо из компонентов в полимере суммарная плотность состояний $N(E)$ может быть определена как суперпозиция (с соответствующим статистическим весом) модельных плотностей состояний цепочек с частичным заполнением связей водородом и фтором.

Выявленные и описанные закономерности могут стать основой для «наноинженерии» электронных состояний одномерных углеродных фтор- и водородсодержащих полимеров. Полученный теоретический результат вполне может быть использован также при анализе функционализации поверхности углеродных нанобъектов (нанографита, нанотрубок) водородом и фтором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (регистрационный номер НИР 1.1.05).

Литература

1. Байтингер Е. М., Воинкова И. В. Свойства квазиодномерных плазмонов во фторуглеродных полимерах. М., Деп. ВИНТИ. № 44-В2006 от 17.01.2006. 32 с.

2. Morikawa E., Choi J., Manohara H. M., Ishii H., Seki K., Okudaira K. K., Ueno N. Photoemission study of direct photomicromachining in poly(vinylidene fluoride) // *J. of Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, No. 8. Pp. 4010–4016.
3. Choi J., Manohara H. M., Morikawa E. Thin crystalline functional group copolymer polyvinylidene fluoride–trifluoroethylene film patterning using synchrotron radiation // *J. of Appl. Phys.* 2000. Vol. 76, No. 3. P. 381.

**MODIFICATION OF ELECTRON STRUCTURE
OF CARBON NANO-CHAINS DETERMINED
BY HYDROGEN AND FLUORINE ATOMS**

I. V. Voinkova, E. M. Baitinger

Chelyabinsk State Pedagogical University, Chelyabinsk,
Russia, mary@cspu.ru

Energy dispersion and density of valence states of one dimension carbon chains with hydrogen and fluorine atoms have been calculated by semi-empirical method of the tight binding. It is shown that the total density of states of fluorine–hydrogen containing polymers may be described as a superposition of local densities of states. The calculation results have been compared with the experimental photoelectron spectra.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С КОМПОНЕНТАМИ УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ**

М. А. Брич¹, Л. И. Красовская², Д. И. Кушель²

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: mabritch@hmti.ac.by

²Белорусский государственный технологический
университет, Минск, Беларусь

Получены новые результаты по скоростям превращений нанотрубок при их взаимодействии с низкомолекулярными углеродными компонентами и за счет миграции дефектов.

Совершенствование технологий получения высококачественных углеродных нанотрубок и фуллеренов требует установления законов образования таких структур, механизмов их роста. Квантово-механическое рассмотрение динамики систем, состоящих из большого количества атомов, затруднено огромной вычислительной ресурсоемкостью. Одним из эффективных и более простых в реализации методов расчета элементарных процессов является метод молекулярной динамики, основанный на численном интегрировании уравнений движения Ньютона для совокупности атомов, образующих систему.

Ключевая проблема при моделировании динамики состоит в задании функции для потенциальной энергии системы атомов. Для этой цели, как правило, используют

различные полуэмпирические аппроксимации. На протяжении последних 15 лет при моделировании процессов в углеродных системах наиболее часто применялись потенциалы Терсофа [1] и Терсофа – Бреннера [2].

Как показал опыт нашей практической вычислительной работы, с использованием потенциала Терсофа – Бреннера [2] можно получать удовлетворительное описание молекул углерода, имеющих форму замкнутого каркаса. Например, для равновесной конфигурации молекул фуллерена C_{60} расчеты дают длины связей, совпадающие в пределах нескольких процентов с экспериментальными, и частоты нормальных колебаний фуллерена, отличающиеся от экспериментальных не более чем на 20 %. Что касается линейных и кольцевых молекул, то с помощью потенциала [2] не всегда удается удовлетворительно описать все длины связей и частоты колебаний.

В 2002 году была предпринята попытка разработки более универсального потенциала, получившего название EDIP (environment–dependent interaction potential) [3]. Проведенные нами сопоставительные расчеты для ряда углеродных и углеводородных объектов показали, что в процессах столкновения молекул с наноструктурами потенциал EDIP не дает явных преимуществ по сравнению с потенциалом [2].

В работе [4] представлен потенциал REBO (reactive empirical bond order potential), являющийся результатом улучшения и развития потенциала Терсофа – Бреннера [2]. Апробация потенциала REBO в расчетах и анализ полученных результатов моделирования различных углеводородных объектов свидетельствуют о том, что для ряда углеводородных молекул аналитический вид и

параметризация потенциала, рекомендованные в статье [4], не обеспечивают совпадения рассчитываемых длин и энергий связи с известными значениями, в том числе и с приведенными в [4]. В связи с этим нами осуществлялся поиск формы и параметризации потенциала REBO, приводящий к соответствию с результатами расчетов длины и энергии связей всех описанных в [4] углеводородных объектов. В результате серии поисковых расчетов нами введены некоторые изменения в формулировку потенциала REBO: 1) величина $G(\cos(\Theta_{ijk} = \pi)) = -0,01$, если i -й атом является атомом углерода (в [4] значение $-0,001$); 2) если i -й атом является атомом водорода, то $G(\cos(\Theta_{ijk}))$ – полином седьмого порядка (в [4] – пятого), причем его производные по $\cos(\Theta)$ в точках $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi$ равны нулю; 3) перестановка значений $P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \rightarrow P_{ij}(N_i^H, N_i^C)$; 4) параметр порядка связи приведен к виду

$$V_{ij}^* = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi} + \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH}]$$

(обозначения аналогичны используемым в [4]).

Сопоставление энергий атомизации, рассчитанных с использованием новой и старой параметризации, показывает, что найденные поправки носят общий характер и, в частности, существенно приближают значения энергий атомизации к данным работы [4].

С использованием потенциалов [2], скорректированных указанным выше образом [4], нами проведен ряд молекулярно-динамических расчетов процессов с участием нанотрубок (НТ). Выполнено моделирование взаимодействия атомов, димеров и тримеров углерода с одностенными нанотрубками. Основными каналами при столкновениях углеводородных молекул с нанотрубками являются их присое-

динение к концевым участкам НТ, к боковой поверхности НТ, внедрение в структуру стенки НТ с образованием междуузельных дефектов, разрушение НТ.

Для взаимодействий атомов углерода с нанотрубкой по каждому из указанных каналов рассчитаны зависимости эффективных сечений от размеров и ориентации НТ и энергии столкновения. Путем обработки полученных данных найдены температурные зависимости констант скоростей реакций взаимодействия низкомолекулярных углеродных компонентов с нанотрубками (с учетом их размера).

Дефекты, образующиеся при столкновениях, могут либо трансформироваться в регулярную структуру в результате теплового движения атомов, следствием чего будет удлинение НТ, либо при последующих столкновениях дефекты будут накапливаться, что в конечном счете приведет к образованию сажевой частицы. Методом моделирования молекулярной динамики нами исследована эволюция одноатомных междуузельных дефектов в стенках одностенных углеродных нанотрубок, обусловленная тепловым движением атомов. В качестве начальной структуры использовалась нанотрубка armchair с индексами (5,5), закрытая двумя полуфуллереновыми шапками. «Избыточный» атом углерода располагался посередине нанотрубки, образуя дефект типа междуузлия.

Результаты расчетов показали, что в системе при температурах 2000–3000 К преобладает колебательный характер движения атомов с кратковременным (менее 1 пс) нарушением структуры решетки нанотрубки. При температурах выше 2400 К флуктуации структуры, вызываемые тепловым движением, приводят к возникновению новых

дефектов. При температурах 2400 К и ниже сохраняется регулярная структура нанотрубки с одним дефектом, испытывающим стохастические перемещения.

Последовательности фиксируемых в расчетах состояний соответствуют трем основным типам перемещения дефектов: TL , LT , LL . Тип переходов TL объединяет переходы состояния системы с дефектом, расположенным на поперечной (относительно оси трубки) связи (состояние T (transversal)), к состоянию системы с дефектом на продольной связи (состояние L (longitudinal)). Тип переходов LT объединяет переходы в обратном направлении. Тип переходов LL объединяет переходы состояния системы с дефектом на продольной связи к состоянию системы с дефектом на соседней продольной связи.

На основании результатов проведенных расчетов определены температурные зависимости констант скоростей для указанных типов переходов. При этом использовалась

аппроксимация уравнениями Аррениуса $k = Ae^{-\frac{E}{k_B T}}$, где T – температура, k_B – постоянная Больцмана, A и E – постоянные параметры. Значения перечисленных параметров для переходов типов LT , TL , LL соответственно: $A = 7,50 \cdot 10^{-14}$; $9,19 \cdot 10^{-14}$; $2,61 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$; $E = 2,4$; $2,7$; $2,6$ эВ.

Полученные результаты по скоростям превращений нанотрубок при их взаимодействии с низкомолекулярными углеродными компонентами и за счет миграции дефектов являются одними из основных составляющих комплекса данных для расчета макрокинетики процессов формирования и роста нанотрубок в условиях реальных экспериментов.

Литература

1. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37. Pp. 6991–7000.
2. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42. Pp. 9458–9471.
3. Marks N. A. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 63. Pp. 035401–035407.
4. Brenner D. W., et al. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. Pp. 783–802.

**MOLECULAR-DYNAMIC MODELLING OF CARBON
NANOSTRUCTURES AND THEIR INTERACTIONS
WITH COMPONENTS OF CARBON PLASMA**

M. A. Brich¹, L. I. Krasovskaja², D. I. Kushel²

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus, mabritch@hmti.ac.by

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

New results on speeds of nanotubes transformations are received at their interaction with low-molecular carbon components and due to migration of defects.

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ
МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА ФУЛЛЕРЕНАМИ
И ФУЛЛЕРИТАМИ**

А. В. Вахрушев¹, М. В. Светин²

¹Институт прикладной механики Уральского
отделения РАН, Ижевск, Россия, postmaster@ntm.udm.ru

²Институт прикладной механики Уральского
отделения РАН, Ижевск, Россия, mishacat@udm.ru

Методом молекулярной динамики проведено моделирование адсорбции молекул водорода фуллеренами и фуллеритами при различных термодинамических условиях. Вычислены адсорбционные изотермы для водорода на фуллерене C₆₀ при 60, 77 и 100 К и в фуллерите при 77 К. Найдено, что водородная адсорбция достигает 4,94 вес. % при 77 К и 5 МПа на фуллерене C₆₀ и 3,66 вес. % в фуллерите при тех же термодинамических условиях.

Движение атомов наносистемы молекулы водорода – фуллерен описывалось вторым законом Ньютона:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где n – все атомы системы; m_i – масса i -го атома, \vec{r}_i – текущий радиус-вектор i -го атома; $\vec{F}_i(\vec{r})$ – сумма всех сил, действующих на i -й атом; \vec{V}_i – текущая скорость i -го

атома; Ω – область, занимаемая системой. Силы $\vec{F}_i(\vec{r})$ описываются как

$$\vec{F}_i(\vec{r}) = -\frac{\partial E(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

где $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$, $E(\vec{r})$ – потенциал, зависящий от взаимного расположения всех атомов системы. $E(\vec{r})$ характеризует связанные и несвязанные взаимодействия:

$$E(\vec{r}) = E_b + E_v + E_\varphi + E_{ej} + E_{LJ}, \quad (3)$$

E_b – потенциал изменения длины связи,

$$E_b = \sum_{bonds} K_r (b - b_0)^2, \quad (4)$$

здесь K_r – константа растяжения – сжатия связи, b_0 , b – равновесная и текущая длины связи.

E_v – потенциал изменения угла связи,

$$E_v = \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (5)$$

где K_θ – силовая константа изменения угла связи; θ_0 , θ – равновесная и текущая величины угла связи.

E_φ – потенциал торсионных взаимодействий:

$$E_\varphi = \sum_{dihedral\ angles} \frac{H}{2} (1 + \cos(m\varphi - \varphi_0)), \quad (6)$$

где m – кратность торсионного барьера, φ_0 – сдвиг фазы, константы H определяют высоты потенциальных барьеров двухгранных углов φ . Функциональная форма потенциала неправильных торсионных взаимодействий – E_{e_j} идентична E_φ (6). Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия атомов моделируются потенциалом Леннарда – Джонса:

$$E_{LJ} = \sum_{ij \in vdW} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \quad (7)$$

здесь A_{ij} и B_{ij} – параметры взаимодействия:

$$A_{ij} = \left(\frac{e_i^*}{2} + \frac{e_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}; \quad B_{ij} = 2 \left(\frac{e_i^*}{2} + \frac{e_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j},$$

$e_i^*/2$ – расстояние, при котором энергия взаимодействия равна половине минимальной энергии разделения двух атомов типа i ; $e_j^*/2$ – расстояние, когда энергия взаимодействия равна половине минимальной энергии разделения двух атомов типа j ; ε_i – глубина потенциальной ямы для i -го атома; R_{ij} – расстояние, на котором происходит взаимодействие.

Термодинамические параметры системы фуллерен – молекулы водорода вычислялись по следующим формулам:

$$T = \frac{2}{3n k_B} \sum_{i=1}^n \frac{m_i \bar{V}_i^2}{2}, \quad (8)$$

$$P = \frac{1}{3W} \left[2 \sum_{i=1}^n \frac{m_i \vec{V}_i^2}{2} - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \vec{F}_{ij} \right], \quad (9)$$

где k_B – константа Больцмана; W – объем расчетной ячейки.

Здесь j означает, что наряду с i -м атомом рассматриваются все его образы в соседних ячейках и выбираются координаты наиболее близкого к i -му атому; \vec{F}_{ij} – сила, действующая на i -й атом со стороны j -го.

В результате моделирования получены изотермы адсорбции водорода фуллереном C_{60} (рис. 1). Наибольший интерес представляет изотерма $T = 77$ К, так как достижение этой температуры (кипение азота) наиболее технически осуществимо. Количество адсорбированного водорода при $T = 77$ К и $P = 5$ МПа достигает 4,94 вес. %. Из изотерм видно, что на адсорбцию в большей степени влияет температура, чем давление. При $T = 60$ К и $P = 6$ МПа количество адсорбированного водорода равно 12,7 вес. %. Однако технически это трудно выполнимо.

Изотерма адсорбции водорода фуллеритом C_{60} при температуре 77 К показана на рис. 2. Количество адсорбированного водорода при $T = 77$ К и $P = 5$ МПа составляет 3,65 вес. % и в крайней вычисленной точке ($T = 77$ К и $P = 9$ МПа) достигает 3,85 вес. %.

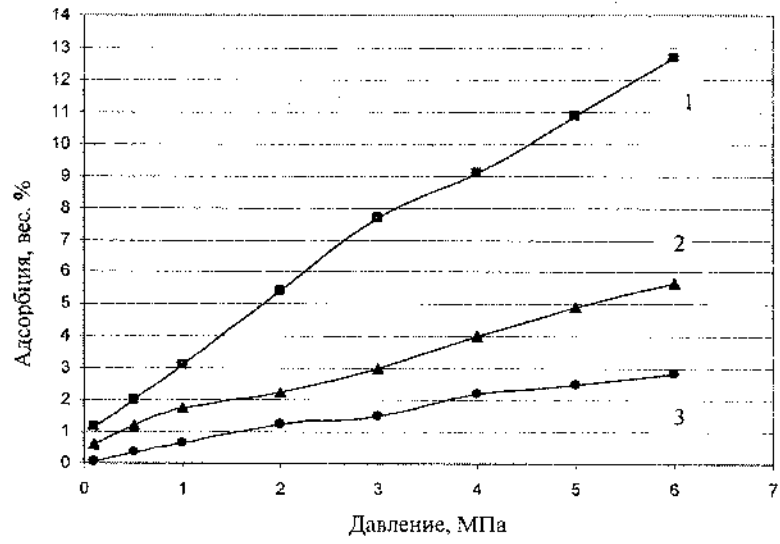


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода фуллереном C₆₀: T = 60 К (1); 77 (2) и 100 (3)

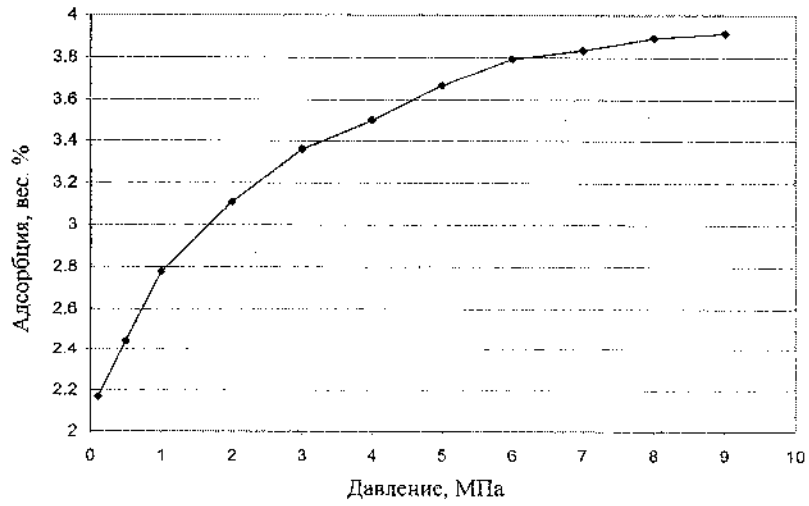


Рис. 2. Изотерма адсорбции водорода фуллеритом C₆₀. T = 77 К

Более низкие показатели водородной адсорбции для фуллерита C_{60} , чем для фуллерена C_{60} , объясняются недостаточно большим расстоянием между фуллеренами в образованной ими примитивной кубической решётке. Даже несмотря на усиление потенциала взаимодействия между молекулами водорода и фуллеренами в решётке, адсорбция способна проходить только в центре решётки фуллеренов и центрах её граней.

Работа поддержана комплексной программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 26 «Водородная энергетика», гос. контракт № 10002-251/П-26/117-383/290404-138 и грантом молодых учёных и аспирантов УрО РАН 2005–2006 гг.

**MOLECULAR SIMULATION OF HYDROGEN
MOLECULES ADSORPTION ON FULLERENES
AND IN FULLERITES**

A. V. Vakhrouchev¹, M. V. Suyetin²

¹Institute of applied mechanics of Ural branch of Russian
Academy of Sciences, Izhevsk, Russia,
postmaster@ntm.udm.ru

²Institute of Applied Mechanics of Ural branch of Russian
Academy of Sciences, Izhevsk, Russia, mishacat@udm.ru

Simulation of hydrogen molecules adsorption on fullerenes and in fullerite under different thermodynamic conditions is done by method of molecular dynamics. We have calculated the adsorption isotherms for hydrogen on fullerene C₆₀ at 60, 77 and 100 K and in fullerite at 77 K. We have found that hydrogen adsorption reaches 4,94 wt. % at 77 K and 5 MPa on fullerene C₆₀ and in fullerite – 3,66 wt. % at the same thermodynamic conditions.

**ЗАВИСИМОСТЬ СУЖЕНИЯ Sp -ЭМИССИОННЫХ
ПОЛОС И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ Sp -СОСТОЯНИЙ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ОТ ИХ РАЗМЕРОВ**

Я. В. Зауличный

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина,
zauychnyj@ipms.kiev.ua

Показано, что наноразмерный эффект в углеродных материалах проявляется при переходе от крупных к нанообъектам вследствие изменений в π -области, которые обусловлены изменением степени перекрытия Sp_z -орбиталей.

Известно [1–5], что в ряду кристаллических материалов выявлены сужение и изменение формы рентгеновских эмиссионных полос при переходе от крупных к нанообъектам, связанные с энергетической локализацией и перераспределением электронных состояний, которые принадлежат разорванным связям. Однако в углеродных наноматериалах почти все σ -связи и подавляющее большинство π -связей замкнуты. Поэтому важно выяснить влияние атомно-структурных характеристик углеродных материалов на размерную зависимость энергетического распределения Sp -валентных электронов.

В данной работе исследованы особенности электронной структуры ряда углеродных материалов с разными

размерами, а именно: фуллеренов C_{60} и C_{70} , онионов, терморасширенного графита, многостенных нанотрубок диаметрами 20 и 70 нм, углеродных волокон диаметрами 18 мкм и 30 нм. SK_{α} -эмиссионные полосы данных объектов получены методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии с помощью спектрометра-монокроматора РСМ-500 с высокой разрешающей способностью (0,1 эВ).

Полученные спектры представлены на рис. 1.

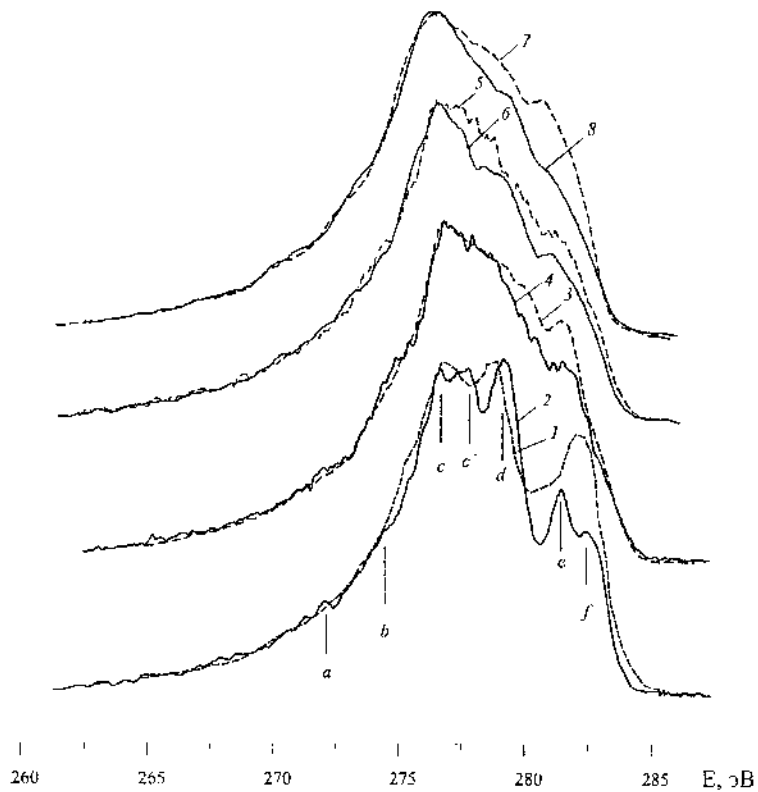


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные полосы: 1 – фуллерена C_{70} , 2 – C_{60} , 3 – терморасширенного графита, 4 – ониона, 5 – нанотрубок диаметром 70 нм, 6 – нанотрубок диаметром 20 нм, 7 – волокон диаметром 18 мкм, 8 – нановолокон диаметром 30 нм

Низкоэнергетические части сравниваемых эмиссионных полос фактически совпадают, в то время как в их высокоэнергетических частях заметны значительные отличия (рис. 1).

Действительно, вследствие сдвига коротковолновой части SK_{α} -спектров в сторону низких энергий при уменьшении интенсивностей их основных особенностей наблюдается сужение полос при переходе от крупных к нанобъектам.

Так, из сравнения эмиссионных полос фуллеренов C_{70} и C_{60} (кривые 1 и 2) видно, что их низкоэнергетические части фактически совпадают, в то время как в области энергий 276–285,5 эВ спектр C_{70} несколько расширен по сравнению с полосой C_{60} . Этот эффект обусловлен тем, что при переходе от C_{60} к C_{70} с увеличением числа атомов уменьшается кривизна поверхностей и увеличиваются торсионные углы между вершинами шестиугольников и плоскостями пространственной фигуры, которые образуют поверхность фуллеренов, а это приводит к уменьшению перекрытия sp^2 - и p_z -орбиталей внутри молекул. Вместе с этим увеличивается перекрытие p_x - и p_y -орбиталей, расположенных тангенциально к поверхности молекул, т. е. повышается вклад σ -состояний, что и проявляется в расширении вершины SK_{α} -эмиссионной полосы.

Сравнение эмиссионных SK_{α} -полос терморасширенного графита и онионов (кривые 3 и 4), которые подобны по форме, показало, что ширины этих спектров заметно отличаются в области энергий 271–287 эВ. Вследствие сдвига в сторону высоких энергий коротковолновой части спектра терморасширенного графита по отношению к полосе ониона, что обусловлено значительно меньшей ин-

тенсивностью особенности e СК $_{\alpha}$ ониона, его эмиссионная полоса уже на ~ 1 эВ, чем СК $_{\alpha}$ терморасширенного графита. Выявленное сужение СК $_{\alpha}$ -полосы ониона в сравнении с полосой графита, вероятно, связано со значительным вкладом вырожденных Sp_z -состояний, не задействованных в связях за счет малости онионных частиц.

Сравнение спектров многостенных нанотрубок с диаметрами 70 и 20 нм (кривые 5 и 6) показало заметное расширение полосы нанотрубок диаметром 70 нм во всей высокоэнергетической области. Это может быть вызвано уменьшением кривизны поверхности нанотрубок при возрастании диаметра, что приводит к уменьшению степени перекрытия p_z -орбиталей и σ -состояний внутри нанотрубок.

Изменения отображаются в повышении интенсивности особенности d при переходе от нанотрубок с диаметром 20 нм к нанотрубкам с диаметром 70 нм, вследствие чего и происходит расширение полосы. Расширение СК $_{\alpha}$ обнаруживается и при больших значениях энергий, которые вызваны повышением интенсивности высокоэнергетического пика e в спектре нанотрубки с диаметром 70 нм.

Проявление наноразмерного эффекта наблюдается и при исследовании углеродных волокон. Так, при переходе от крупных волокон диаметром 18 мкм к нановолокнам диаметром 30 нм (кривые 7 и 8) отмечалось сужение СК $_{\alpha}$ -эмиссионных полос. При этом в интервале энергий $h\nu = 280\text{--}281$ эВ контуры СК $_{\alpha}$ -полос крупного и нановолокна совпадают, тогда как π -подполоса (особенность e) и главный максимум СК $_{\alpha}$ -полосы (пики c и d), отображающий σ -состояния в нановолокне, на $0,2\text{--}0,8$ эВ уже, чем в спектре крупного волокна. Такие изменения вызваны

уменьшением перекрытия σ - и π -полос волокна вследствие их сужения, вызванного локализацией энергетических уровней не задействованных в π -связях p_z - и sp^2 -состояний, в которых находятся электроны атомов, принадлежащие краям графеновых слоев.

Сравнение сужений SK_α -полос, полученных от наноматериалов разных форм, показало, что при переходе от фуллеренов к нановолокнам сужения возрастают. Следовательно, кроме изменения в π -перекрытиях в этих формах увеличивается количество разорванных связей благодаря наличию концов, краев, а в особенности дефектов-вакансий, которых в онионах, нанотрубках и нановолокнах значительно больше, чем в фуллеренах.

Таким образом, наноразмерный эффект в углеродных материалах проявляется при переходе от крупных к нанобъектам в результате изменений в π -области, которые обусловлены изменением степени перекрытия Sp_z -орбиталей.

Литература

1. Жураковский Е. А., Зауличный Я. В., Нешпор В. С. и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // Порошковая металлургия. 1991. № 1. С. 72–76.
2. Зауличный Я. В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // Порошковая металлургия. 1999. № 7/8. С. 75–85.
3. Зауличный Я. В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокри-

сталлических материалах. П. Карбид титана // Порошковая металлургия. 1999. № 9/10. С. 75–84.

4. Зауличний Я. В. Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO_3 // Фізика і хімія твердого тіла. 2002. Т. 3, № 4. С. 623–628.
5. Зауличний Я. В. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // Фізика і хімія твердого тіла. 2002. Т. 3, № 3. С. 312–314.

**DEPENDENCE OF WAIST OF US_{σ} -EMISSION STRIPS
AND ENERGY REDISTRIBUTION OF Cp -STATES
OF CARBON NANOMATERIALS
FROM THEIR DIMENSIONS**

J. V. Zaulichnyj

I. N. Frantsevich Institute of problems of materiology of NAS
of the Ukraine, Kiev, Ukraine, zaulychnyj@ipms.kiev.ua

The results of experimental study of electronic structure peculiarities by means of ultrasoft X-ray emission spectroscopy are presented for some carbon materials such as fullerenes C_{60} and C_{70} , onions, thermally exfoliated graphite, nanotubes and fibers with different diameters. It was established that nanosize energy redistribution of Cp -states in carbon nanomaterials was observed in energy regions corresponding to π -states and conditioned by Cp_z -orbitals overlapping degree. It was shown that at transition from fullerenes to onions and nanotubes differences in π -overlapping degree inside and outside the curved atomic surfaces with sp^2 -hybrid bonds reduced.

**ПЛЕНКИ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)-
ПИРОМЕЛЛИТИМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀ И C₇₀**

**Л. Б. Якимцова, С. Г. Вильтовская, Н. А. Свидуневич,
А. И. Воложин, Л. П. Круль**

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь, hmc@bsu.by

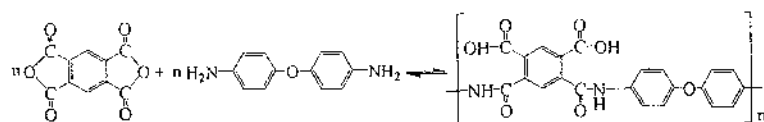
Исследовано влияние фуллеренов C₆₀ и C₇₀, введенных в раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты, на механические и термические свойства полиимидных пленок.

Полиимиды, содержащие фуллерены, представляют собой перспективные материалы при создании новых солнечных элементов [1], а также различных оптических систем с использованием лазерного и ИК-излучения [2]. Известно применение фуллеренов в качестве ингибиторов реакций термической и термоокислительной деструкции гибкоцепных полимеров – полиметилметакрилата, полистирола, полиэтиленоксида и высокомолекулярных соединений с большей жесткостью цепей – поликарбоната и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида [3, 4]. Сведений о том, изменяются ли прочностные и термические свойства полиимидных пленок при модификации полимера фуллеренами, не обнаружено.

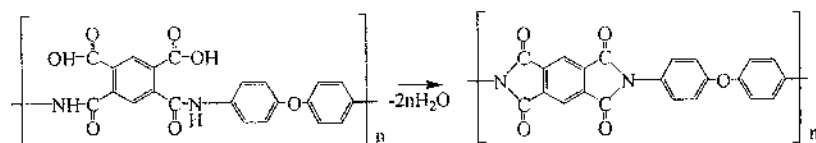
Цель настоящей работы – установить зависимость показателей деформационно-прочностных свойств и термоокислительной стабильности пленок поли-(4,4'-

дифенилоксид)пиромеллитимида (ПИ) от содержания фуллеренов C₆₀ и C₇₀ (фирмы «Неотехпродакт», ФТИ им. А. Ф. Иоффе).

Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид синтезировали методом двухстадийной поликонденсации. На первой стадии получали 13 %-й раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК) взаимодействием диангида пиромеллитовой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом при температуре 15 °С в диметилформамиде:



Далее к раствору ПАК добавляли расчетное количество раствора фуллерена в о-ксилоле. Использовали фуллерены C₆₀ и C₇₀ с содержанием основного вещества 99 и 98 %. Из раствора модифицированной фуллеренами ПАК на стеклянной поверхности отливали пленки, сушили, снимали с подложки и циклизовали в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 20 до 280 °С:



Содержание фуллерена составляло 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 % от массы ПИ.

Испытания деформационно-прочностных свойств изотропных пленок фуллеренсодержащих ПИ и контроль-

ных образцов проводили на разрывной машине РМУ-005. Зажимная длина образца составляла 50 мм, ширина 5 мм, толщина 0,02 мм, скорость деформирования 100 мм/мин. Полученные значения предела прочности при разрыве (σ , ГПа), относительного удлинения при разрыве (ϵ , %) и модуля упругости (E , ГПа) ПИ пленок являются средним арифметическим из 10 измерений. Погрешность измерений составляла 5–7 %.

Устойчивость к термоокислительной деструкции оценивали термогравиметрически на дериватографе типа ОД-103 фирмы «МОМ» (Венгрия) в динамических условиях со скоростью нагрева образца 5 град/мин в интервале температур от 20 до 1000 °С. Мерой термостабильности служила температура начала деструкции основной цепи полимера T_d , получаемая усреднением данных, определяемых из кривых дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа.

На рис. 1 представлены зависимости предела прочности при разрыве ПИ пленок от содержания фуллерена C_{60} (кривая 1) и C_{70} (кривая 2), которые имеют предельный характер. Максимальное значение прочности достигается при содержании фуллерена 0,1 % от массы ПИ и практически не изменяется с увеличением количества модификатора. Наибольшее возрастание прочности (в 1,6 раза) наблюдается при введении фуллерена C_{60} в количестве от 0,1 до 0,5 %. Для ПИ пленок, модифицированных такими же количествами фуллерена C_{70} , прочность образцов по сравнению с контрольным немодифицированным образцом увеличивается почти в полтора раза.

Модуль упругости, получаемый экстраполяцией напряжения при удлинении 1–2 % на удлинение 100 %, по

сравнению с немодифицированным образцом для пленок с содержанием 0,1 % фуллерена C_{60} увеличивается почти на 80 %, а C_{70} – почти на 30 % (рис. 2). Модуль упругости пленки, модифицированной максимальным количеством фуллерена C_{60} , вдвое выше этого показателя у контрольного образца, в то время как для фуллерена C_{70} он возрастает только в полтора раза.

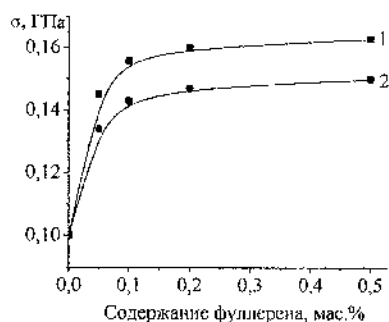


Рис. 1. Зависимость предела прочности при разрыве ПИ пленок от содержания фуллерена C_{60} (1) и C_{70} (2)

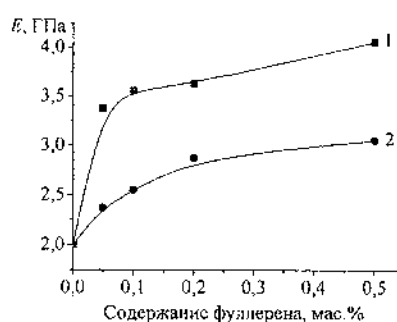


Рис. 2. Зависимость модуля упругости ПИ пленок от содержания фуллерена C_{60} (1) и C_{70} (2)

Эластичность пленок, оцениваемая по значениям относительного удлинения при разрыве, снижается почти вдвое у ПИ, содержащих 0,5 % фуллерена C_{60} , и только на 38 % – при такой же концентрации фуллерена C_{70} (рис. 3).

В табл. 1 приведены показатели температуры начала термоокислительной деструкции основной цепи полимера T_d , температуры 5-, 10- и 50 %-й потери массы образцами T_5 , T_{10} , T_{50} , температуры максимальной скорости деструкции T_{max} в зависимости от концентрации фуллеренов C_{60} и C_{70} для пленок модифицированного ПИ. Температуры начала деструкции полимера, модифицированного фуллере-

ном C_{70} , на 5–10 °С выше, чем полимера, содержащего фуллерен C_{60} , и примерно на 15–25 °С выше, чем у немодифицированного образца. Температуры T_5 для образцов с фуллереном C_{70} выше на 5–10 °С, чем с C_{60} , и на 20–35 °С, чем тот же показатель контрольного образца. Для T_{10} и T_{50} характерны приблизительно те же закономерности, интервалы повышения температуры составляют от 5 до 20 °С. Температуры максимальной скорости деструкции модифицированных образцов почти не отличаются от T_{max} немодифицированного полимера, наибольшее увеличение составляет 10 °С. Анализ данных таблицы позволяет утверждать, что введение в ПИ матрицу фуллеренов увеличивает термоокислительную стабильность, причем более сильным ингибитором реакций деструкции является фуллерен C_{70} .

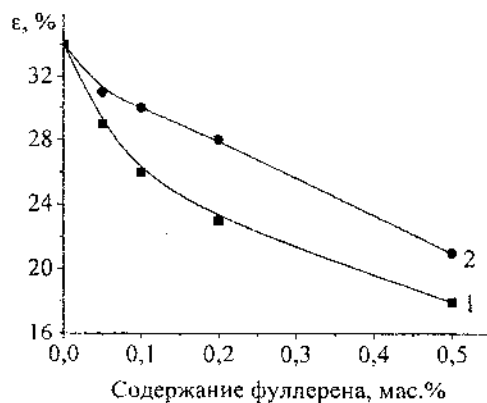


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве ПИ пленок от содержания фуллерена C_{60} (1) и C_{70} (2)

Увеличение показателей термических и прочностных свойств ПИ пленок в присутствии малых количеств фуллерена может объясняться как донорно-акцепторным взаимодействием π -электронной системы фуллерена с ароматическими кольцами, пятичленными имидными циклами и кислородными атомами аминной составляющей макромолекулы [4], так и образованием ковалентных химических связей между молекулами полимера и фуллереном. Известно [5], что химические свойства фуллеренов в корне отличаются от свойств ароматических соединений.

Таблица 1

Термоокислительная устойчивость пленок ПИ, модифицированного фуллеренами

| Тип фуллерена | Содержание фуллерена, % | Температура, °С | | | | |
|------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | T _d | T ₅ | T ₁₀ | T _{max} | T ₅₀ |
| Без модификатора | | 520 | 495 | 545 | 585 | 720 |
| C ₆₀ | 0,05 | 530 | 510 | 550 | 585 | 725 |
| | 0,1 | 530 | 515 | 550 | 585 | 730 |
| | 0,2 | 535 | 520 | 555 | 585 | 730 |
| | 0,5 | 535 | 520 | 555 | 590 | 735 |
| C ₇₀ | 0,05 | 535 | 515 | 555 | 590 | 725 |
| | 0,1 | 535 | 520 | 555 | 590 | 730 |
| | 0,2 | 540 | 525 | 560 | 590 | 735 |
| | 0,5 | 545 | 530 | 560 | 595 | 740 |

Наличие изолированных кратных связей в шестичленных циклах позволяет считать фуллерен электронодефицитной олефиновой системой, для которой характерны реакции нуклеофильного присоединения. К фуллерену с раскрытием двойных связей присоединяются амины, амиды, аминокислоты, цианиды и другие соединения. Макро-

молекулы ПАК содержат в основной цепи амидные группировки, а на конце – первичные аминогруппы. Поэтому на стадии модифицирования и в процессе циклизации ПАК возможны реакции нуклеофильного присоединения по двойным связям фуллерепа концевых аминогрупп, а также амидных групп макромолекул ПАК, приводящие как к возрастанию молекулярной массы, так и к образованию трехмерной структуры полимера, что в совокупности изменяет свойства ПИ пленок.

Фуллерен C_{60} проявил себя как более сильный структурирующий агент по сравнению с фуллереном C_{70} , что обусловило большее возрастание прочности и модуля упругости с одновременным снижением относительного удлинения при разрыве. В то же время термические характеристики ПИ, модифицированного фуллереном C_{60} , ниже, чем при использовании фуллерепа C_{70} . Это связано с тем, что при формировании сетчатой структуры в узлах сетки появляются незациклизованные дефектные звенья, снижающие термическую стабильность полимера, и чем эффективнее процесс структурирования ПИ, тем больше в нем накапливается дефектных групп [6]. Кроме того, фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором реакций термоокислительной деструкции, чем фуллерен C_{60} [3].

Таким образом, введение в матрицу поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида фуллеренов C_{60} и C_{70} в количестве от 0,05 до 0,5 % приводит к увеличению показателей деформационно-прочностных свойств и термоокислительной стабильности изотропных пленок.

Литература

1. Hummelen J. C. Materials for fullerene containing solar cells // Abs. E-MRS Meeting. 2001. P. 1. Strasburg, France.
2. Каманина Н. В., Искандаров М. О., Никитичев А. А. Оптические исследования системы полиимид – фуллерен в ближнем ИК-диапазоне спектра (1047 нм) // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 16. С. 29–38.
3. Троицкий Б. Б., Хохлова Л. В., Конев А. Н. и др. Температурные и концентрационные пределы для фуллеренов C_{60} и C_{70} как ингибиторов деструкции полимеров // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 9. С. 1541–1548.
4. Шибяев Л. А., Егоров В. М., Згонник В. Н. и др. Повышение термостабильности поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида в присутствии малых добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 2. С. 211–216.
5. Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu, etc. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. Pp. 1079–1141.
6. Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. и др. Модификация поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида бис-малеинимидами // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 5. С. 90–93.

**POLY-(4,4'-DIPHENYLOXIDE)PYROMELLITIMIDE
FILMS MODIFIED BY FULLERENE C₆₀ AND C₇₀**

**L. B. Yakimtsova, S. G. Viltovskaya, N. A. Svidunovich,
A. I. Volozhin, L. P. Krul**

Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail:hmc@bsu.by

The influence of fullerene C₆₀ and C₇₀ added to poly-(4,4'-diphenyloxy)pyromellitic acid solution on the mechanical and thermal properties of the polyimide films has been investigated.

ЗАВИСИМОСТЬ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНОВ ОТ МОЩНОСТИ ПУЧКА БОМБАРДИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ

С. С. Звезда, Я. В. Зауличный, Ю. М. Солонин

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина,
zvezda@ipms.kiev.ua

Настоящая работа сконцентрирована на изучении зависимости особенностей электронной структуры фуллерена C_{60} от мощности бомбардирующего электронного пучка. Результат экспериментального исследования с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии с высокой разрешающей способностью представлен для различных условий. Показано, что особенности изменения структуры фуллерена C_{60} SK_{α} происходят вследствие того, что форма молекулы изменялась при увеличении анодного тока. Установлено, что такое изменение может быть обусловлено уменьшением p_z -орбиталей, накладывающихся в молекуле, и увеличением внешних орбиталей при переходе от C_{60} к высшим фуллеренам.

Анализ результатов предшествующих рентгено-спектральных исследований SK_{α} -спектра фуллерита C_{60} [1, 2] показал, что спектры, полученные разными авторами, отличаются друг от друга (рис. 1).

Как видно на рисунке, в SK_{α} -спектре фуллерена C_{60} , полученном авторами [1], наиболее интенсивным является

низкоэнергетический пик *c*, а в [2] – среднеэнергетический пик *d*. Поэтому возникла необходимость определить истинную форму SK_{α} фуллерена C_{60} .

Поскольку всеми авторами использовались образцы высокой чистоты, то отличия в формах спектров могут быть связаны с разными условиями и режимами исследований. В результате при высокой разрешающей способности 0,1 эВ и разных режимах нами проведены исследования SK_{α} -эмиссионных полос фуллерита C_{60} методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии при помощи спектрометра РСМ-500.

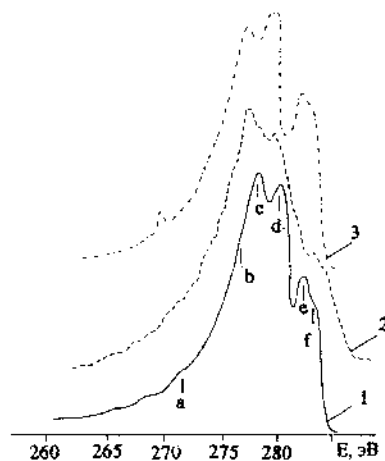


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры C_{60} , полученные разными авторами: 1 – записанный нами при $I_a = 2,5$ мА, 2 – авторами [1], 3 – [2]

Отличия в формах спектров вызвали предположение, что фуллерены могут быть нестабильными при высоких токах. В связи с этим измерения начали при наименьших возможных режимах ($I_a = 0,25$ мА, $U_a = 5$ кВ) и с шагом 0,5 мА повышали анодный ток до 4 мА. Спектры также

исследовались при $I_a = 5$ и 10 мА. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Низкоэнергетические части спектров фактически совпадают (рис. 2). Наиболее заметные отличия проявляются в изменениях ширины центрального пика c и соотношения между интенсивностями пиков c и d . Так, в СК_α, полученной при $0,25$ мА, интенсивность пика d почти не отличается от таковой пика c , а, начиная с $1,5$ мА и с дальнейшим ростом анодного тока, пик d постепенно «замывается». Кроме того, в эмиссионной полосе фуллерита, полученной при $I_a = 0,5$ мА, четко проявляется расщепление пика c с появлением хорошо разделенной особенности c' . При увеличении анодного тока до 1 мА это расщепление фактически исчезает.

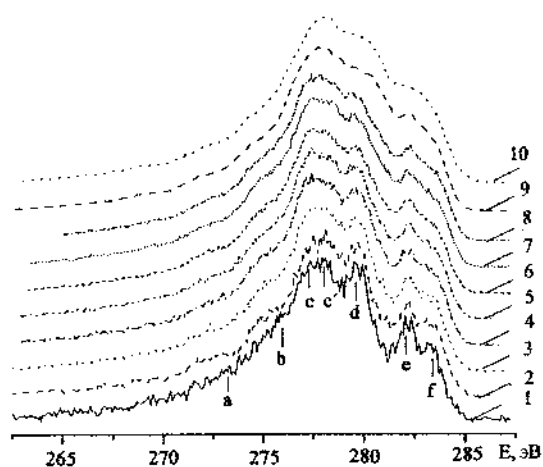


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные спектры C_{60} , полученные при анодном напряжении 5 кВ и различных анодных токах: 1 – $0,25$ мА, 2 – $0,5$; 3 – 1 ; 4 – $1,5$; 5 – 2 ; 6 – $2,5$; 7 – 3 ; 8 – 4 ; 9 – 5 ; 10 – 10

Вместе с тем довольно заметные изменения наблюдаются и в высокоэнергетической части спектра. С увели-

чением анодного тока до 1,5 мА снижается разделение и интенсивность пика e . При дальнейшем возрастании тока интенсивность пика e остается стабильной, однако разделение его становится меньше. Интенсивность и разделение особенности f также значительно уменьшаются с увеличением тока, и уже при 2,5 мА пик почти не разделяется.

Как для пика d , так и для высокоэнергетических особенностей характерно снижение разделения с увеличением анодного тока. Вместе с тем наблюдается постепенное расширение вершины $СК_\alpha$ при увеличении степени прогрева образца за счет некоторого смещения коротковолновой части в сторону высоких энергий, а длинноволновой – в низкоэнергетическую сторону спектра. Это свидетельствует о снижении энергии σ -связи и повышении энергии π -связи с ростом анодного тока, что возможно при уменьшении степени перекрытия Sp_z - и sp^2 -орбиталей внутри молекул и увеличении перекрытия Sp_z -орбиталей над их поверхностью. Такая ситуация может быть следствием разрыва $\sigma+\pi$ -связей или изменения формы молекулы фуллерена, а следовательно, и уменьшения его стабильности в результате увеличения мощности электронной бомбардировки. Действительно [2], при переходе от фуллерена C_{60} к C_{70} происходит изменение соотношений интенсивностей главного максимума c и центрального пика d и их разделение уменьшается (рис. 3). Кроме того (см. рис. 3) в спектре C_{60} пик e и наплыв f более четко разделены, чем в C_{70} , что наблюдалось и в полученных нами спектрах при увеличении анодного тока.

Таким образом, при прогреве образца вследствие возрастания мощности бомбардировки, вероятно, происходит переход от C_{60} к высшим фуллеренам. В фуллеренах, за

исключением C_{60} , ребра пространственной фигуры проходят через шестиугольники и обуславливают их искривление, в то время как пятиугольники, количество которых не изменяется, остаются на отдельной грани, вследствие чего не искривляются.

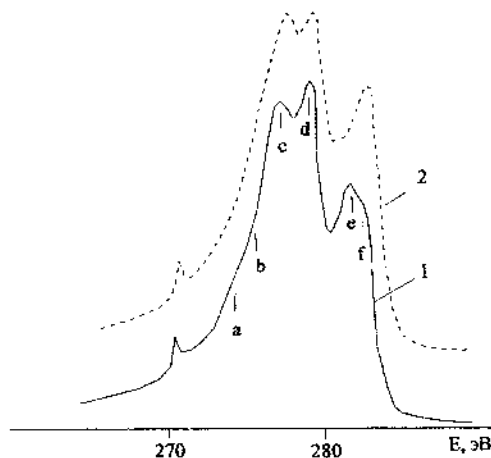


Рис. 3. СК $_{\alpha}$ -полосы эмиссии фуллеренов [2]: 1 – C_{60} , 2 – C_{70}

При переходе к высшим фуллеренам с увеличением числа атомов уменьшается кривизна поверхности и возрастают торсионные углы между вершинами шестиугольников и плоскостями пространственной фигуры, что приводит к уменьшению перекрытия p_z - и sp^2 -орбиталей внутри молекул. Эти изменения проявляются в снижении интенсивности пика d , соответствующего $\sigma+\pi$ -перекрытию внутри молекулы орбиталей атомов, находящихся на расстояниях 0,144 нм [3]. В то же время увеличивается перекрытие p_x - и p_y -орбиталей, расположенных тангенциально к поверхности молекул, т. е. повышается вклад σ -состояний, что выражается в некотором расширении вершины СК $_{\alpha}$ -эмиссионной полосы.

В фуллерене C_{60} максимум e вместе с наплывом f отображают соответственно π_4 - и π_5 -подполосы, возникающие вследствие перекрытия над поверхностью фуллерена p_z -орбиталей атомов, которые находятся на расстояниях 0,139 и 0,144 нм [3]. Интенсивность пика e при увеличении анодного тока от 0,5 до 10 мА почти не изменяется, однако его разделение постепенно уменьшается, что вызвано ослаблением перекрытия Sp_z -орбиталей внутри и соответственно усилением его над поверхностью молекул вследствие уменьшения кривизны их поверхности при увеличении количества атомов углерода. Поскольку при переходе к высшим фуллеренам с увеличением количества атомов изменяется геометрическая форма молекул, возрастает количество разных положений атомов углерода и увеличивается количество связей разных типов, то такого четкого разделения пиков e и f , как в C_{60} , не наблюдается. Так, в C_{70} можно выделить восемь типов связей, однако их условно можно разделить на две группы, близкие по длине, поэтому в спектрах, полученных при 0,5–1,5 мА, наплыв f еще довольно четко разделен. В то же время в спектрах при высших анодных токах этот наплыв «замывается», вероятно, вследствие значительного увеличения количества разных положений атомов углерода и разных длин связей между ними.

Таким образом, показано, что с ростом интенсивности электронного бомбардирования фуллеренов C_{60} обнаружено снижение заселенности смешанной $\pi+\sigma$ -полосы, которое также проявляется при переходе к высшим фуллеренам.

Литература

1. Kurmaev E. Z. Shamin S. N. CK_{α} X-ray emission spectra of C_{60} // *Physica C*. 1992. Vol. 195. Pp. 352–354.
2. Jun Kawai, Muneyuki Motoyama. $CK-V$ X-ray emission spectra of C_{70} with comparison to C_{60} // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 47. Pp. 12988–12991.
3. Зауличный Я. В., Солонин Ю. М., Звезда С. С. Особенности рентгеновских CK_{α} -спектров эмиссии фуллерена C_{60} // *Доповіді НАНУ*. 2004. № 9. С. 76–80.

**DEPENDENCE OF ELECTRONIC STRUCTURE
PECULIARITIES OF FULLERENES
ON THE BOMBARDING ELECTRONS BEAM POWER**

S. S. Zvezda, J. V. Zaulichnyj, Yu. M. Solonin

I. N. Frantsevich Institute of problems of materiology of NAS
of the Ukraine, Kiev, Ukraine, zvezda@ipms.kiev.ua

The present paper concentrates on the dependence of electronic structure peculiarities of fullerene C_{60} on the bombarding electrons beam power. The result of experimental study by means of the ultrasoft X-ray emission spectroscopy with high resolving capacity is presented for different conditions. It's shown that changes of fine structure peculiarities of fullerene C_{60} CK_{α} are due to the fact that molecule shape modified under increase of anode current. It was established that such change can be conditioned by the decrease of the p_z -orbitals overlapping inside the molecule and increase outside one under the transition from C_{60} to higher fullerenes.

**СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ
И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**М. И. Игнатовский¹, А. И. Свиридёнок¹, А. П. Солнцев²,
П. Э. Шкута¹**

¹Научно-исследовательский центр проблем
ресурсосбережения НАН Беларуси, Гродно, Беларусь,
resource@mail.grodno.by

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, apsolntsev@rambler.ru

Исследованы свойства композитов на основе поливинилового спирта и полиамида ПА-6 с различным содержанием многостенных углеродных нанотрубок. Для композитов на основе полиамида ПА-6 при оптимальном содержании многостенных углеродных нанотрубок 0,5 мас. % наблюдается увеличение модуля упругости на 33,1 % и микротвердости на 24,6 %. Для матрицы поливинилового спирта подобный результат достигается при содержании многостенных углеродных нанотрубок 3 мас. %.

Введение. Анализ научной литературы показывает, что в ряде развитых стран мира активно ведутся работы по наномодификации химических волокон и полимерных композитов [1–3]. Цель работы – получить композиционный материал с высокими прочностными параметрами, повышенной теплопроводностью и изменёнными электрическими свойствами.

Нефтехимическая промышленность Республики Беларусь крупнотоннажно производит химические волокна и композиты на основе полиамидов, полиэфиров и полиолефинов. В Институте тепло- и массообмена НАН Беларуси успешно разрабатываются технологии получения углеродных наномодификаторов. Это создаёт предпосылки для разработки новых нанокompозитов.

Материалы и методики. На ОАО «ГродноХимволокно» методом двухшнековой экструзии произведен гранулят полиамида ПА-6, наполненный 0,0; 0,05; 0,1 и 0,5 мас. % углеродных многостенных нанотрубок – МУНТ (ИТМО НАН Беларуси).

Из полученного гранулята ПА-6 изготавливались плёнки. Гранулы промывались в этиловом спирте и сушились при температуре 333 К в течение 2 ч, затем прессовались и принудительно охлаждались. Плёнки имели цилиндрическую форму диаметром 31–34 мм и толщиной (70 ± 20) мкм.

Для моделирования наномодификации композитов, формируемых из растворов, применяли поливиниловый спирт (ПВС). Порошок ПВС растворяли в дистиллированной воде при 353–373 К. Раствор выливали на плоскую стеклянную поверхность и высушивали при 288–293 К в течение 36 ч.

Испытания на разрыв ПА-6 проводились на разрывной машине Instron 5566, испытания ПВС – на универсальной электронной цифровой разрывной машине, тип FУ-40.

Микротвёрдость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3М при нагрузках 30–80 г по методу Виккерса на пластинах ПА-6, приготовленных литьём под давлением.

Исследования морфологии поверхностей композитов, образованных без внешних механических воздействий (плёнки ПВХ, полученные наливным способом, и капли ПА-6, сформированные из гранулята), проводили при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) «NT-204» в статическом режиме, используя кремниевые кантилеверы CSC12/15.

Электрофизические измерения композитов осуществлялись по методу двухэлектродной ячейки при помощи моста переменного тока Е7-11 и низкочастотного генератора сигналов ГЗ-56/1 на частотах в диапазоне от 25 Гц до 0,1 МГц.

Результаты и обсуждение. В результате испытаний на разрыв полимерных композитов (рис. 1) установлен рост значений модуля Юнга для ПА-6 (рис. 1, а) уже при малом наполнении. При 0,5 мас. % модуль Юнга увеличивается на 33 %. Подобный результат для матрицы ПВХ достигается при наполнении 3,0 мас. % (рис. 1, б). Характерно, что уже самая минимальная модификация матрицы ПА-6 изменяет характер деформации от пластичного (относительное удлинение ≈ 250 %) к хрупкому. Для матрицы ПВХ этот процесс менее выражен.

Как показали измерения микротвёрдости, при наполнении композита 0,05 мас. % отмечается некоторое уменьшение микротвёрдости, при 0,1 мас. % рост микротвёрдости незначителен ($\approx 2,0$ %); при 0,5 мас. % происходит повышение микротвёрдости на 24,6 %.

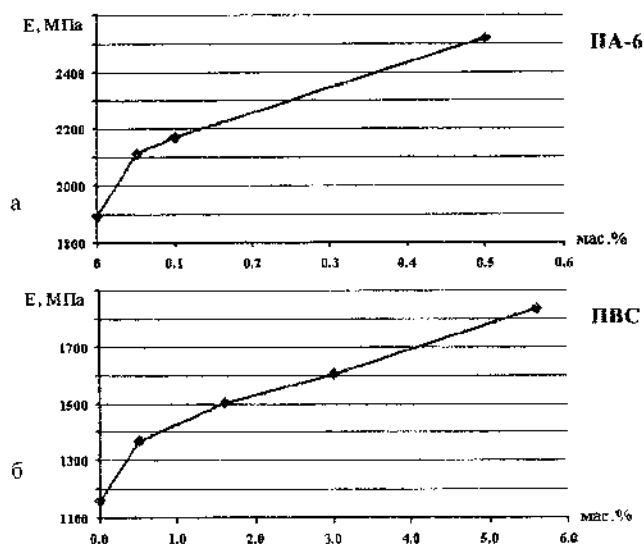


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от наполнения нанотрубками полимерных матриц: ПА-6 (а); ПВХ (б)

Важной стадией процесса создания твёрдых полимеров является формирование их поверхностей. Согласно основным термодинамическим принципам, система стремится к образованию поверхности с минимальной свободной энергией при двух наиболее важных влияющих факторах: энергетике поверхности и подвижности молекулярных цепей [4].

На основе АСМ измерений топографии поверхности плёнок ПВХ показана зависимость роста упорядоченных наноструктур и шероховатости поверхности от увеличения процентного содержания нанонаполнителя в композиционном материале. Для окна сканирования с апертурой 10×10 мкм значения среднего квадратичного отклонения высот точек поверхности увеличиваются от 2 до 8 нм. От-

мечено развитие равномерной сетчатой структуры из сферических образований.

АСМ измерения капель ПА-6 с термодеструктурированной поверхностью позволили получить изображения нанотрубок, внедрённых в матрицу (рис. 2). Выступившие на поверхность нанотрубки имеют дугообразную форму. Длина видимого сегмента порядка 1 мкм. Ориентация трубок близка к соосной.

Диэлектрические свойства полимеров связаны с особенностями их строения: наличием длинных цепных молекул и возможностью внутреннего вращения атомов в главной и боковых цепях. Тепловое движение макромолекул определяет подвижность свободных ионов и дипольную поляризацию полимеров. Измерены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПА-6 от частоты (рис. 3). Точка времени релаксации дипольной поляризации сдвинулась в низкочастотную область у наполненного композита.

Выполнено численное моделирование плоского конденсатора, в котором слой полимерного композита расположен между двумя пластинами проводника. Моделировались шаровые частицы (углерод) диаметром 1, 5, 10, 50 нм и нанотрубки длиной 100 нм и внешним диаметром 10 нм с изменяемой пространственной ориентацией.

Выводы. Механические испытания показали увеличение значения модуля упругости ПА-6 на 33,1 % при наполнении 0,5 мас. % и повышение микротвёрдости на 24,6 %.

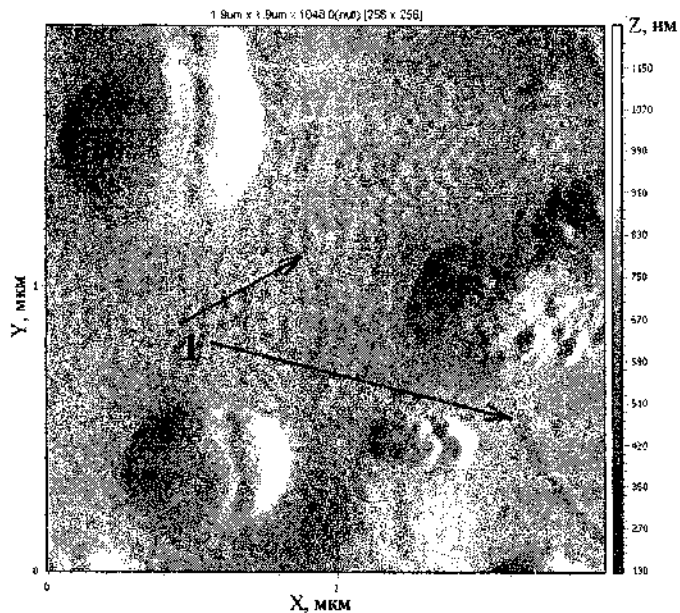


Рис. 2. АСМ изображение (deflection) поверхности ПА-6

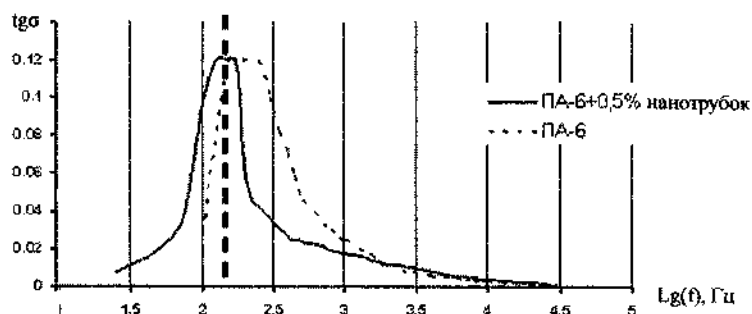


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты

Сравнение измеренных электрических параметров ПА-6 и полученных на основе моделирования свидетельствует о том, что изменение с ростом наполнения экспериментальных и рассчитанных параметров имеет одинаковое

направление и порядок величин, однако у реальных объектов значения изменяются значительно, чем у расчётных. Следовательно, свойства композита не являются суперпозицией влияния исходных параметров его компонентов, т.е. в процессе создания материала компоненты вступили в реакцию и образовали межфазный слой.

Литература

1. Роко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатоса П. Нанотехнология в ближайшем будущем. М.: Мир. 2002. С. 292.
2. Xushan G., Yan T., Shuangyan H., Zhenfu G. Application of multi-wall carbon nanotubes in polymer fibers // *Chemical fibers international*. 2005. Vol. 55. Pp. 170–172.
3. Schartel B., Potschke P., Knol U., Abdel-Goad M. Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites // *Europ. Polymer J.* 2005. Vol. 41. Pp. 1061–1070.
4. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 192 с.

**PROPERTIES OF COMPOSITES BASED
ON POLYMER MATRICES AND MULTIWALLED
CARBON NANOTUBES**

**M. I. Ignatovskij¹, A. I. Sviridenok¹, A. P. Solntsev²,
P. E. Shkuta¹**

¹The Research Center of Resource Saving Problems
of NAS, Grodno, Belarus, resource@mail.grodno.by

²A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus, apsolntsev@rambler.ru

Properties of composites based on polyvinyl alcohol and polyamide PA-6 with different multiwalled carbon nanotubes content had been investigated. It was observed that modulus elasticity increasing on 33,1 % and microhardness on 24,6 % take place for composites based on polyamide PA-6 at optimal multiwalled carbon nanotubes content 0,5 wt. %. Such result is reached for polyvinyl alcohol matrix at multiwalled carbon nanotubes content 3 wt. %.

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ
 $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce, Gd$) В РЕАКЦИИ
ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЯ**

**В. П. Бубнов¹, И. Е. Кареев¹, А. И. Котов¹,
Д. Н. Федутин¹, Э. Б. Ягубский¹, Е. Э. Лаухина²,
О. В. Болталига³, С. Г. Страусс³**

¹Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, bubnov@icp.ac.ru, kareev@icp.ac.ru,
kotov@icp.ac.ru, yagubski@icp.ac.ru

²Институт материалов, Барселона, Испания,
laukhina@icmab.es

³Университет штата Колорадо, США,
steven.strauss@colostate.edu, ovbolt@lamar.colostate.edu

Методом твердофазной реакции диметилформа-
мид-экстрактов эндоэдральных металлофуллеренов
 $M@C_{2n}$ ($M = Y, Ce, Gd$) с трифторацетатом серебра
синтезированы, выделены высокоэффективной
жидкостной хроматографией и охарактеризованы
трифторметильные производные $M@C_{82}(CF_3)_5$ ($M =$
 Y, Ce, Gd). Проанализировано влияние различных
атомов металлов, внедренных в фуллереновую обо-
лочку, на реакционную способность эндоэдраль-
ных металлофуллеренов в реакции трифтормети-
лирования.

Новые углеродные соединения – эндоэдральные ме-
таллофуллерены (ЭМФ) – являются перспективными кон-
струкционными элементами при создании наноразмерных

материалов нового поколения. Они обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и химическими свойствами. К данному моменту наиболее развита химия фуллеренов благодаря их доступности для широкого круга исследователей. Однако химические свойства ЭМФ практически не исследованы из-за проблем синтеза и выделения чистых ЭМФ в препаративных количествах. Этим можно объяснить столь небольшое количество работ, посвященных исследованию реакционной способности ЭМФ и синтезу производных на их основе. Первые производные ЭМФ получены в 1995 году. Установлено [1], что реакция циклоприсоединения дисилациклопропана к $Gd@C_{82}$ протекает с более высокой скоростью, чем к аналогичному «пустому» фуллерену. Затем синтезирован ряд других циклоаддуктов ЭМФ [2], но только в работе [3] проведена точная структурная характеристика этого соединения. В последнее время осуществлены попытки синтеза водорастворимых производных ЭМФ с целью использовать их в качестве контрастных агентов для ядерной магниторезонансной (ЯМР) томографии [4]. Так, Х. Шиохара и др. [4] синтезировали водорастворимые полигидроксипроизводные ЭМФ $Gd@C_{82}(OH)_n$ и показали их более высокую эффективность в качестве контрастных агентов для ЯМР томографии по сравнению с известными и коммерчески доступными препаратами.

Новизна обсуждаемого в работе подхода состоит в следующем. Ранее установлено [5], что оптимизация условий электродугового синтеза и выделения ЭМФ с использованием для экстракции ЭМФ из сажи *N,N*-диметилформамида (ДМФА) позволяет получать значительное количество ЭМФ (6–8 % от веса сажи). Для изуче-

ния реакционной способности ЭМФ предлагается использовать вместо нестабильных нейтральных ЭМФ, выделенных хроматографически, ДМФА экстракты, в которых ЭМФ находятся в анионной форме [6], и их можно получать в граммовых количествах [5].

Трифторметильные производные ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, Ce, Gd$) методом высокотемпературной твердофазной реакции ДМФА экстрактов ЭМФ с трифторацетатом серебра извлечены из реакционной смеси экстракцией толуолом и выделены в чистом виде (99 %) высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) [7].

Анализ состава вновь образованных соединений на основании данных ВЭЖХ и масс-спектрометрии показал, что твердофазная реакция ДМФА экстрактов анионов ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, Ce, Gd$) с трифторацетатом серебра, в отличие от реакции с фуллереном C_{60} , селективная и основными продуктами реакции являются соединения ЭМФ с пятью CF_3 группами $M@C_{82}(CF_3)_5$ ($M = Y, Ce, Gd$). Как установлено, в случае ЭМФ $M@C_{82}$ с одним атомом металла ($M = Y, Ce, Gd$) природа атома металла не влияет на число присоединенных CF_3 групп, но приводит к образованию различного числа изомеров основного соединения $M@C_{82}(CF_3)_5$. В реакции ДМФА экстракта ЭМФ $Ce@C_{2n}$ с $AgCF_3COO$ трифторметильные производные ди-ЭМФ $Ce_2@C_{80}$ не образуются, в отличие от реакций ди-ЭМФ с иттрием и гадолинием, для которых синтезированы соединения $M_2@C_{80}(CF_3)_n$ ($M = Y, Gd; n = 1, 3$).

По сравнению с исходными ЭМФ $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce, Gd$) – парамагнитные, производные же $M@C_{82}(CF_3)_5$ из-за наличия нечетного количества заместителей диамагнитны, что позволяет исследовать их строение методом ЯМР

спектроскопии. Как установлено из данных ЯМР, все CF_3 группы в молекуле неэквивалентны, но сосредоточены в одной части углеродного каркаса, и наиболее вероятная топология присоединения CF_3 группы – цепочки, в которых пары CF_3 групп расположены в параположении в соответствующих шестичленных циклах на каркасе (рис. 1).

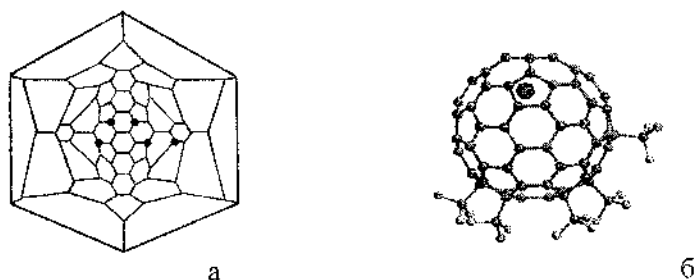


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля (а) и структура $\text{Y}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$ (изомер I) – б

Спектры поглощения трифторметильных производных ЭМФ $\text{M}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}$) в толуоле представлены на рис. 2. Они существенно отличаются от оптических спектров поглощения исходных ЭМФ $\text{M}@\text{C}_{82}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}$), которые имеют три характерные полосы в области 600, 1000 и 1400 нм. По-видимому, при образовании экзоэдральных производных электронная структура молекулы ЭМФ претерпевает сильные изменения. Как видно, спектры разных изомеров производных одного и того же ЭМФ не имеют общих особенностей, существенно отличаются друг от друга и представлены своим набором характерных полос для каждого соединения. В то же время спектры соединений разных ЭМФ – $\text{Y}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$ (изомер I), $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$ (изомер I) и $\text{Ce}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$ (изомер II) – обладают общими особенностями. Аналогичная картина

наблюдается и для производных $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (изомер II), $Gd@C_{82}(CF_3)_5$ (изомер II) и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ (изомер III). Вероятно, такая зависимость связана с тем, что углеродные каркасы с присоединенными к ним функциональными группами имеют одинаковую симметрию. Следовательно, основные отличительные особенности оптических спектров молекул трифторметильных производных ЭМФ определяются не столько природой внедренного атома металла, сколько структурой фуллеренового каркаса.

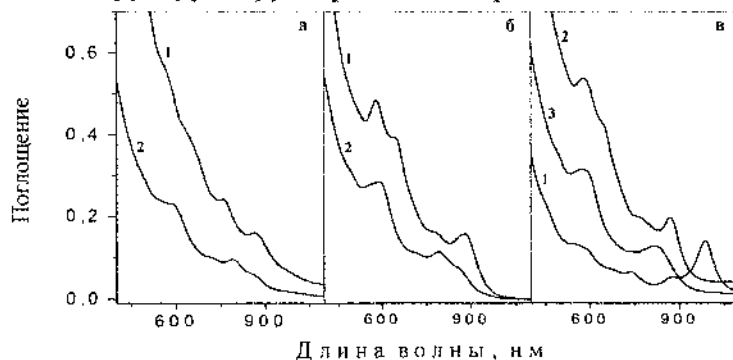


Рис. 2. Оптические спектры поглощения трифторметильных производных ЭМФ в толуоле: а) $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (1 – изомер I, 2 – изомер II); б) $Gd@C_{82}(CF_3)_5$ (1 – изомер I, 2 – изомер II); в) $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ (1 – изомер I, 2 – изомер II, 3 – изомер III)

Таким образом, впервые синтезирована и выделена (методом препаративной ВЭЖХ) серия трифторметильных производных ЭМФ: $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (изомеры I, II), $Gd@C_{82}(CF_3)_5$ (изомеры I, II) и $Ce@C_{82}(CF_3)_5$ (изомеры I, II, III), а также ди-ЭМФ $M_2@C_{80}(CF_3)_n$ ($M = Y, Gd; n = 1, 3$) высокой чистоты (98–99 %). Установлено, что высокотемпературная твердофазная реакция ДМФА экстрактов анионов ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = Y, Ce, Gd$) с трифторацетатом серебра в отличие от реакции с фуллереном C_{60} селективная

и основным ее продуктом являются диамагнитные соединения $M@C_{82}(CF_3)_5$ ($M = Y, Ce, Gd$). Проанализировано влияние атомов металлов, внедренных в фуллереновую оболочку, на реакционную способность ЭМФ в реакции трифторметилирования.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (05-03-33051 и 06-03-33147) и программой Минобрнауки (контракты 02.435.11.2013 и 02.434.11.2023).

Литература

1. Akasaka T., Nagase S., Kobayashi K., Suzuki T., Kato T., et. al. Exohedral derivatization of an endohedral metallofullerene $Gd@C_{82}$ // Chem. Commun. 1995. 13. 1343–1344.
2. Feng L., Zhang X., Yu Z., et. al. Chemical Modification of $Tb@C_{82}$ by Copper (I)-Catalyzed Cycloadditions // Chem. Mater. 2002. 14. 4021–4022.
3. Lu X., Xu J., He X., Shi Z., Gu Z. A Symmetric Derivative of the Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerene, $Sc_3N@C_{80}$ // Chem. Mater. 2004. 16(6). 953–955.
4. Mikawa M., Kato H., Okumura M., Narazaki M., Kanazawa Y., Miwa N., Shinohara H. Paramagnetic Water-Soluble Metallofullerenes Having the Highest Relaxivity for MRI Contrast Agents // Bioconjugate Chem. 2001. 12. 510–514.
5. Bubnov V. P., Laukhina E. E., Kareev I. E., et. al. Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation // Chem. Mater. 2002. 14(3). 1004.
6. Kareev I. E., Bubnov V. P., Laukhina E. E., et. al. Experimental evidence in supporting of the formation of anionic endohedral metallofullerenes during their extraction

with N,N-dimethylformamide // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. 12(1). 65.

7. Kareev I. E., Lebedkin S. F., Bubnov V. P., et. al. Trifluoromethylated endohedral metallofullerenes: Synthesis and characterization of $Y@C_{82}(CF_3)_5$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. 44(12). 1846–1849.

**REACTIVITY OF ENDOHEDRAL
METALLOFULLERENES $M@C_{82}$ ($M = Y, Ce, Gd$)
IN TRIFLUOROMETHYLATION REACTION**

**V. P. Bubnov¹, I. E. Kareev¹, A. I. Kotov¹, D. N. Fedutin¹,
E. B. Yagubski¹, E. E. Laukhina², O. V. Boltalina³,
S. H. Strauss³**

¹Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka, Russia, bubnov@icp.ac.ru

²Institute de Ciencia de Barcelona, Spain

³Colorado State University, Colorado, USA

Trifluoromethyl derivatives $M@C_{82}(CF_3)_5$ ($M = Y, Ce, Gd$) have been synthesized using a solid-phase reaction of DMFA extracts of $M@C_{2n}$ ($M = Y, Ce, Gd$) with silver trifluoroacetate, isolated by HPLC, and characterized. The effect of different metal atoms incorporated in the fullerene cage on reactivity of EMF in the trifluoromethylation reaction has been analyzed.

СТАБИЛИЗАЦИЯ МЕМБРАННЫХ БЕЛКОВ ЭРИТРОЦИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА

С. П. Рожков¹, Г. А. Суханова¹, А. С. Горюнов¹,
А. Г. Борисова¹, Н. Н. Рожкова²

¹Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия
rozhkov@krc.karelia.ru; goryunov@krc.karelia.ru;
borisova@krc.karelia.ru

²Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия
rozhkova@krc.karelia.ru

Методом электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов, а также дифференциальной сканирующей микрокалориметрии исследовано влияние гидратированных фуллеренов, фуллереноподобных наночастиц шунгитового углерода, нанодIAMAZOV на состояние белков в мембране эритроцитов человека в диапазоне температур от 0–80 °С. Обнаружен универсальный стабилизирующий эффект наночастиц, проявляющийся в усилении взаимодействия белков и увеличении температуры их денатурации.

Введение. Известно, что производные фуллеренов обладают мембранотропными свойствами [1], однако молекулярный механизм этого влияния не изучен. С разработкой способов получения водорастворимых, гидратированных наночастиц углерода [2] появилась возможность проводить исследования такого механизма для немодифицированных фуллеренов. Задача работы заключалась в регистрации отклика белковой компоненты теней эритроци-

тарной мембраны, в том числе актин-спектринового цитоскелета, на присутствие в суспензии теней наночастиц углерода различного происхождения с концентрацией 0,01 мг/мл.

Методы и материалы. Водные дисперсии наночастиц углерода приготовлены из порошка шунгита I разновидности (месторождения Шуньга) и порошка фуллеренов, содержащего $C_{60}/C_{70} = 83:16$ и около 1 вес. % высших фуллеренов (производства компании «Интеллект», С. Петербург). Использованы процедуры, предложенные для фуллеренов C_{60} [2]. Образцы дисперсии наноалмазов предоставлены проф. Е. Осавой (Япония).

Белки актин-спектринового цитоскелета модифицировали спиновой меткой 4-maleimido-TEMPO (Sigma) согласно методике [3], а состояние фосфолипидного микроокружения интегральных белков исследовали с помощью спин-зонда 5-DOXYL-stearic acid (Sigma). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре EMX Bruker с блоком термостатирования. Термограммы плавления записывали на микрокалориметре ДАСМ-4.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены зависимости отношения экспериментальных параметров W/S спектра ЭПР спин-метки, модифицирующей белки актин-спектринового комплекса, от температуры, где W и S – амплитуды соответственно узкой и широкой низкочастотной компоненты СТС спектра. Этот параметр используется для характеристики конформационного состояния белков и взаимодействия между ними [3]: чем больше это отношение, тем выше их конформационная и межмолекулярная подвижность. Как видно из рис. 1, в присутствии

наночастиц углерода – наноалмазов (ND) и шунгита (ShC) – белки приобретают соответствующую норме (K) конформационную подвижность при более высоких температурах. Эффект присутствия фуллеренов выражен в меньшей степени (на рис. 1 не показан).

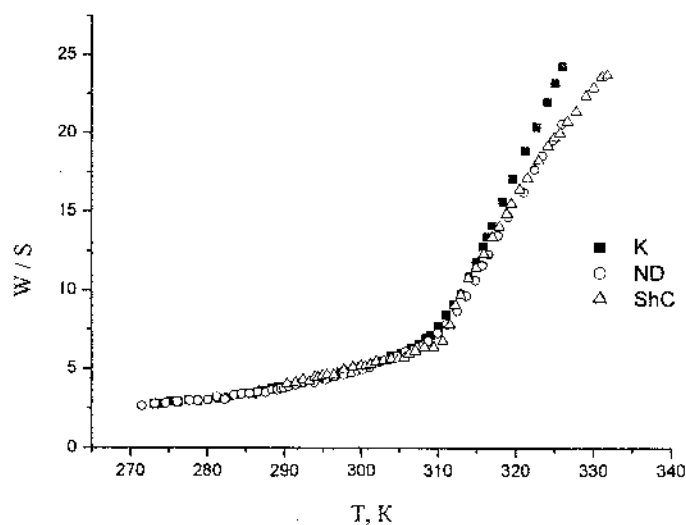


Рис. 1. Влияние наноалмазов (ND) и наночастиц шунгитового углерода (ShC) на конформационную динамику, характеризуемую отношением W/S белков актин-спектринового комплекса эритроцитов. (K) – контрольная суспензия мембран (тений) эритроцитов в 0,05 М фосфатном буфере, pH 8

Данные сканирующей микрокалориметрии свидетельствуют о том, что в присутствии наночастиц углерода денатурационные пики теплопоглощения спектрина и мембранного домена белка полосы 3 сдвигаются в область повышенных температур на 1–2 градуса, причем эффект более выражен для наноалмаза и шунгитового углерода.

В экспериментах со спиновым зондом наблюдается двухкомпонентный спектр ЭПР, отражающий распределение зонда между разными микроокружениями. преимуще-

ственно он локализован в фосфолипидном окружении мембранных белков в слое, примыкающем к их гидрофобной поверхности (А-компонента). Отношение амплитуды (А) низкопольной сильно иммобилизованной компоненты СТС спектра к амплитуде узкой, высокопольной (В) компоненте использовали для характеристики эффекта наноглерода. Зависимость параметра А/В от температуры показана на рис. 2. Под воздействием фуллеренов (F) и нанодIAMазов (ND) это отношение убывает. Анализ показывает, что суммарный вклад обеспечивается как уменьшением А-компоненты, так и одновременным увеличением В-компоненты, т. е. перераспределением зонда по сравнению с контролем (К) между микроокружениями в сторону более равномерного распределения.

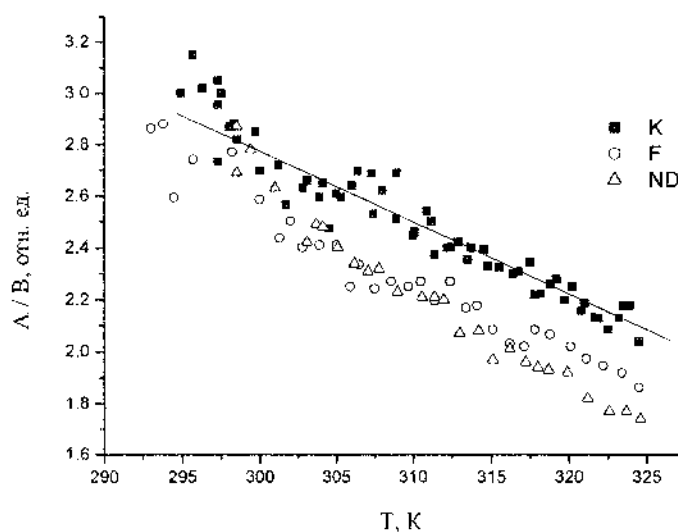


Рис. 2. Зависимости от температуры отношения амплитуд А/В низкопольной и высокопольной компонент спектра ЭПР спинового зонда, соответствующих двум микроокружениям зонда в мембране эритроцита, и влияния на них присутствия наночастиц в суспензии мембран в 0,05 М фосфатном буфере; рН 8

Анализ формы спектров ЭПР и характеристических сдвигов угловой зависимости параметров анизотропии СТС спектров показал, что наночастицы не оказывают влияния на $2A_{\parallel}$ и $2A_{\perp}$, в то время как изменения формы подобны тем, которые происходят при простом увеличении концентрации зонда в суспензии мембран, причем тем большие, чем выше концентрация наночастиц. Данные можно интерпретировать как уменьшение объема доступной спин-зонду области фосфолипидов, примыкающих к поверхности мембранных белков. Вероятно, это обусловлено усилением белок-белкового взаимодействия в присутствии наночастиц. Такое взаимодействие может приводить к стабилизации более жесткой конформации белков.

Работа поддержана грантом МНТЦ № 2769.

Литература

1. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // *Фундаментальные направления молекулярной медицины: Сб. статей*. СПб.: Росток. С. 195–268.
2. Andrievsky G. V. , Kosevich M. V. , Vovk O. M., Shelkovsky V. S., Vashenko L. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. Vol. 12. Pp. 1281–1282.
3. Butterfield D. A. Spin labelling in disease // *Biol. Magn. Reson.* 1982. Vol. 4. Pp. 1–78.

**STABILIZING EFFECT OF CARBON
NANOPARTICLES ON ERYTHROCYTE MEMBRANE
PROTEINS**

**S. P. Rozhkov¹, G. A. Sukhanova¹, A. S. Goryunov¹,
A. G. Borisova¹, N. N. Rozhkova²**

¹Institute of biology KarSC of RAS, Petrozavodsk, Russia
rozhkov@krc.karelia.ru; goryunov@krc.karelia.ru;
borisova@krc.karelia.ru

²Institute of geology KarSC of RAS, Petrozavodsk, Russia
rozhkova @krc.karelia.ru

EPR spin labelling and spin probing as well as differential scanning microcalorimetry were used to study the effects of hydrated fullerenes, fullerene-like nanoparticles of shungite carbon and nanodiamonds on the state of proteins in human erythrocyte membrane in temperature range 0–80 °C. An universal stabilizing effect of nanoparticles was revealed manifesting itself in intensification of protein-protein interaction and increasing of denaturation temperature.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК C_{60} -Bi,
СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОТОКА C_{60} И УСКОРЕННЫХ ИОНОВ ВИСМУТА**

**А. Н. Дроздов, А. С. Вус, В. Е. Пуха, В. И. Пинегин,
В. В. Варганов, А. Т. Пугачев**

Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт». 61 002, Харьков, Украина.
E-mail: Drozdov@kpi.kharkov.ua

Экспериментально изучены процессы совместной конденсации ионов висмута и молекул фуллерена на кремниевые подложки. Обнаружен эффект ионно-стимулированной конденсации фуллерена при бомбардировке поверхности роста пленки ускоренными частицами металла. Установлено ухудшение структурного совершенства конденсатов при повышении содержания висмута в пленках.

Введение. В работах, посвященных синтезу композиций фуллерена с металлами, уделено мало внимания вопросам формирования конденсатов из потоков с повышенной энергией компонентов. Наличие в осаждаемом потоке низкоэнергетичных ионов может способствовать возникновению новых центров конденсации, активировать химическое взаимодействие компонентов как между собой, так и с подложкой, не вызывая радиационных повреждений в конденсатах [1].

Методика эксперимента. Пленки системы C_{60} -Bi формировались при совместной конденсации молекуляр-

ного потока фуллерена и ускоренного потока ионов висмута, экстрагированных из плазмы вакуумной дуги на Si (001) подложки при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па. Плотность потока висмута составляла $1,25 \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹. Для изменения энергии осаждаемых частиц на подложку подавался ускоряющий потенциал.

Температура кремниевых подложек T_n устанавливалась 270 °С, соотношение потоков компонентов составляло $\Phi_{\text{Вi}}/\Phi_{\text{С60}} = 3:1$, ускоряющий потенциал изменялся от 0 до 90 В.

Эффективную толщину висмута находили по интенсивности аналитической линии Вi-L α в спектре рентгеновской флуоресценции на спектрометре «Спрут-2». Коэффициент конденсации висмута k определяли по методике, описанной в [2].

Результаты и их обсуждение. Известно, что при осаждении парового потока висмута плотностью $1,25 \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹ на нагретые до 200 °С кремниевые подложки коэффициент конденсации практически равен нулю. В то же время при осаждении ускоренного потока ионов висмута наблюдается скачок коэффициента конденсации до значения $k = 0,6$ и повышение критической температуры до 300 °С [2].

При совместном осаждении зависимость толщины конденсата от ускоряющего потенциала имеет немонотонный характер (рис. 1). Интервал 0–15 В соответствует скачку конденсации висмута на кремниевых подложках, природа которого рассмотрена в [2].

С увеличением потенциала выше $U = 15$ В начинается формирование пленок С₆₀–Вi. При этом $k_{\text{Вi}}$ увеличивается

от 0,6 до 1 при $U = 25$ В, а $k_{C_{60}}$ достигает единицы при $U = 60-70$ В.

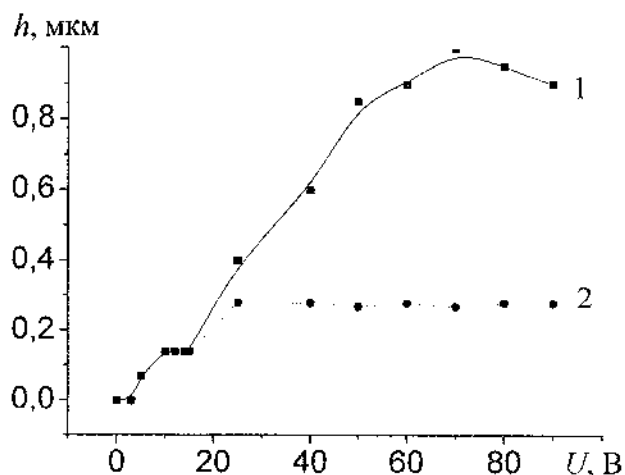


Рис. 1. Зависимость толщины металлофуллереновых конденсатов от величины ускоряющего потенциала на подложке. 1- C_{60} -Bi, 2 - Bi

Вид кривой осаждения 1 указывает на эффект стимулированной конденсации фуллерена за счет бомбардировки поверхности роста ускоренными ионами висмута. Эффект заключается в том, что совместная конденсация фуллерена и металла происходит при температуре подложки выше критической при условии, когда энергия ионов выше некоторого порогового уровня. Пленки C_{60} -Bi, полученные в данных условиях, являются двухфазными и содержат аморфный фуллерит и кристаллический висмут.

С использованием эффекта ионно-стимулированной конденсации при $U = 50$ В получены пленки C_{60} -Bi с соотношением висмута и фуллерена от $N_{Bi}/N_{C_{60}} = 1:50$ до $N_{Bi}/N_{C_{60}} = 3:1$. Типичные дифрактограммы образцов приведены на рис. 2.

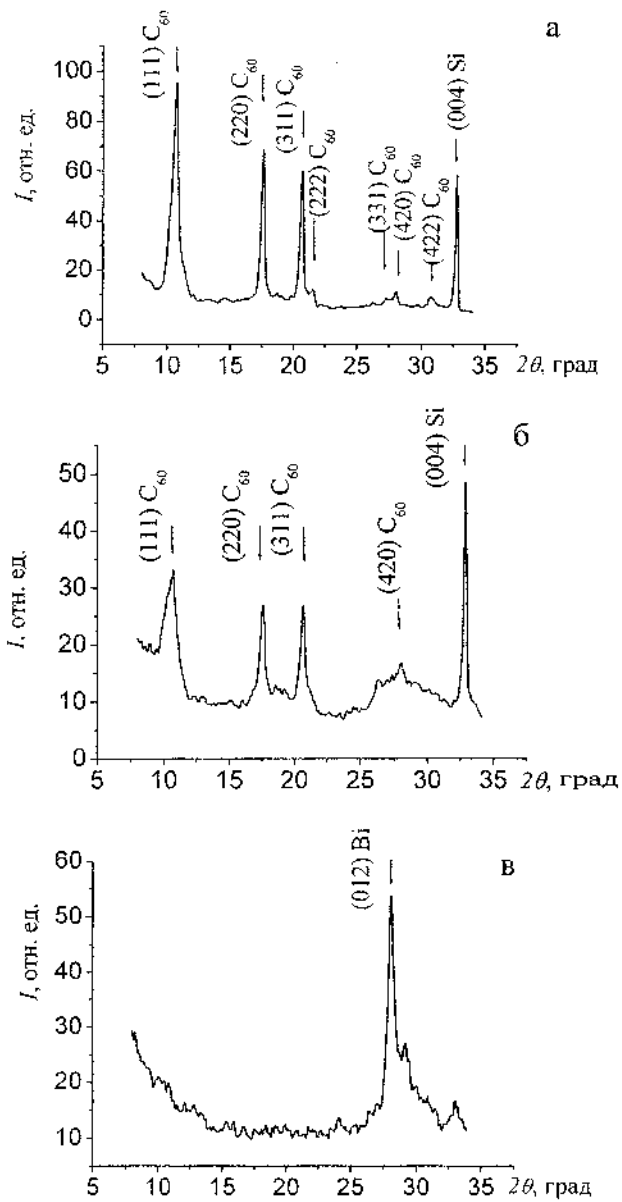


Рис. 2. Дифрактограммы пленок C_{60} -Bi. а - $N_{Bi}/N_{C_{60}} \approx 1:10$; б - $N_{Bi}/N_{C_{60}} \approx 1:1$; в - $N_{Bi}/N_{C_{60}} \approx 3:1$

При малых концентрациях висмута дифрактограммы соответствуют ГЦК-структуре фуллерита. С увеличением содержания висмута в пленках степень их совершенства снижается вплоть до формирования аморфного фуллерита. При этом наблюдается выпадение висмута в отдельную фазу.

Выводы

1. Исследована зависимость коэффициентов конденсации фуллерена и висмута от энергии ионов висмута при их совместном осаждении на кремниевые подложки.

2. Обнаружен эффект ионно-стимулированной конденсации фуллерена при бомбардировке поверхности роста ускоренными ионами висмута.

3. Увеличение содержания висмута в пленках приводит к ухудшению их структурного совершенства вплоть до полной аморфизации фуллерита при $N_{C_{60}}/N_{Bi} \geq 1:3$.

Литература

1. Габович М. Д., Плешивцев Н. В., Семашко Н. Н. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 117.
2. Пуха В. Е., Михайлов И. Ф., Дроздов А. Н., Фомина Л. П. Зависимость коэффициента конденсации висмута от энергии частиц, осаждаемых из ионного пучка на кремниевые подложки // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, № 3. С. 572.

**STRUCTURAL FEATURES OF C₆₀-Bi FILMS,
FORMED FROM MOLECULAR BEAM OF C₆₀
AND ACCELERATED IONS OF BISMUTH**

**A. N. Drozdov, A. S. Vus, V. E. Pukha, V. I. Pinegin,
V. V. Varganov, A. T. Pugachev**

The National technical university «Kharkov polytechnic
institute». 61 002, Kharkov, Ukraine.

E-mail: Drozdov@kpi.kharkov.ua

The processes of simultaneous condensation of bismuth ions and fullerene molecules on Si substrates are experimentally studied. The effect of ionstimulated condensation of fullerene at bombardment of film growth surface by accelerated particles of metal are found. Deterioration of condensate structural perfection at the increasing of bismuth maintenance in films are established.

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ОДИНОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ

М. В. Шуба, Г. Я. Слепьян, С. А. Максименко

НИИ ядерных проблем БГУ, Минск, Беларусь

shuba@date.by

Построена теория рассеяния света на одиночной некиральной углеродной нанотрубке. Теория основывается на квантовой микроскопической модели проводимости углеродной нанотрубки и строгом решении граничной задачи электродинамики для углеродной нанотрубки конечной длины (интегриродифференциальное уравнение Леонтовича – Левина). Вычислена поляризуемость углеродной нанотрубки в диапазоне низких частот и диаграмма направленности в области проявления мультипольных эффектов. Выявлены резонансы сильно замедленных поверхностных волн, обусловленные краевыми эффектами.

Уникальные электронные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) [1] обусловили ряд принципиальных особенностей их взаимодействия с электромагнитным излучением. Проводимость УНТ отличается сильной анизотропией и частотной дисперсией. Она варьируется в широких пределах в зависимости от типа углеродной нанотрубки (металлы либо полупроводники). Эти свойства в сочетании с особенностями конфигурации УНТ определяют электромагнитные явления в них, в частности распространение сильно замедленных волн [1].

До недавнего времени электромагнитные свойства углеродных нанотрубок рассматривались на основе модели бесконечно длинной трубки. Учет краевых эффектов в электродинамике одиночной полубесконечной УНТ с использованием метода факторизации впервые выполнен в [2]. Позже на базе метода интегральных уравнений была построена адекватная теория рассеяния света одиночной трубкой конечной длины [3, 4].

Целью настоящей работы является применение разработанной в [4] теории для выяснения свойств УНТ как одиночного рассеивателя электромагнитного излучения, а также для исследования антенных свойств УНТ. Анализ охватывает широкий диапазон частот (от терагерцевого до ультрафиолетового диапазона), включая область квантовых оптических переходов.

Пусть углеродная нанотрубка длиной L и радиусом R ($L \gg R$) находится во внешнем поле с аксиальной компонентой $E_z(\mathbf{r}, t) = E_{0z}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$. Длина волны в свободном пространстве λ существенно превышает радиус трубки ($\lambda \gg R$). Внешнее поле возбуждает на поверхности трубки плотность аксиального тока $j(z, \varphi)$ (z, ρ, φ – координаты цилиндрической системы с осью z , направленной вдоль оси УНТ, и с началом в центре трубки).

Так как $L \gg R$ и $\lambda \gg R$, то решение уравнений Максвелла, удовлетворяющее: 1) граничным условиям [2] на поверхности одиночной УНТ конечной длины, 2) условию излучения на бесконечности, 3) условию равенства нулю сосредоточенных зарядов на концах трубки $j(\pm L/2, \varphi) = 0$, сводится к решению интегродифференциального уравнения относительно усредненной по азимутальному углу плотности тока в УНТ [4]:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(k^2 - \frac{i\omega}{2\pi\sigma_{zz}RX} \right) \right\} j(z) = -\frac{i\omega}{2\pi RX} E_{0z}(z) + \frac{1}{X} \left\{ \frac{d^2}{dz^2} + k^2 \right\} V(z, j(z)), \quad (1)$$

$$\text{где } V(z, j(z)) = \int_{-L/2}^{L/2} \ln(2p|z-z'|) \left[\frac{z-z'}{|z-z'|} \frac{\partial j(z')}{\partial z'} - ikj(z') \right] e^{ik|z-z'|} dz',$$

$p = R^{-1} \exp(X/2)$, $X = -2K_0(\sqrt{\kappa^2 - k^2}R)I_0(\sqrt{\kappa^2 - k^2}R)$, κ – корень дисперсионного уравнения бесконечно длинной УНТ [1].

Формула (1) представляет собой интегродифференциальное уравнение, в котором первый член в правой части описывает действие сторонней ЭДС, а второй – влияние концов на распределение тока по трубке (собственная ЭДС). Пренебрежение вторым слагаемым в правой части уравнения (1) преобразует последнее к общеизвестному телеграфному уравнению для импедансного провода, которое в модифицированном виде было применено к УНТ в работе [5]. При $\sigma_{zz} \rightarrow \infty$ уравнение (1) сводится к уравнению Леонтовича – Левина для идеально проводящего вибратора [6]. Решение уравнения (1) при заданном стороннем поле $E_{0z}(z)$ и граничном условии $j(\pm L/2) = 0$ позволяет найти распределение плотности тока вдоль оси УНТ и затем определить поляризуемость трубки и распределение напряженности электрического и магнитного полей в ближней и дальней зонах [4].

Рассмотрим численные результаты для некиральных трубок, которые следуют из уравнения (1) с учетом частотной дисперсии ее проводимости. Как видно из рис. 1 для металлических нанотрубок в длинноволновой области ($L \gg \lambda$) наблюдается резонансное поведение электрической поляризуемости. Такое поведение электромагнитного

отклика УНТ аналогично геометрическим резонансам Ми в малых частицах оптически плотного диэлектрика. В отличие от последних, в УНТ резонируют формируемые в ней собственные поверхностные волны. Коэффициент замедления поверхностных волн (отношение фазовой скорости волны к скорости света) для металлических трубок достигает 10^{-2} , а для полупроводниковых трубок – 10^{-4} . Поэтому резонансы для металлических трубок смещены в терагерцевую, а для полупроводниковых трубок – в гигагерцевую области частот.

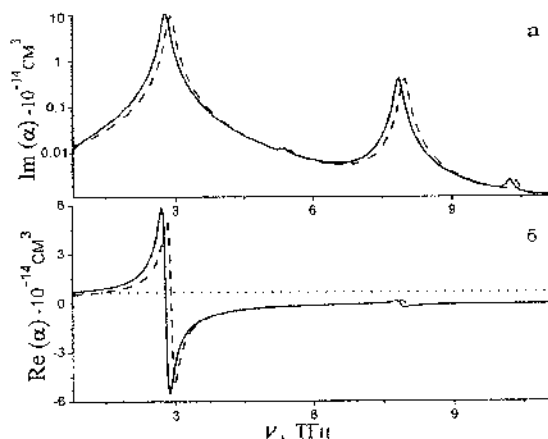


Рис. 1. График зависимости мнимой (а) и действительной (б) восприимчивости одиночной металлической УНТ (9,0) от частоты падающего излучения. $L = 1$ мкм. Точками представлен расчет для идеально проводящей трубки

При сопоставлении полученных результатов для одиночной трубки с экспериментальными данными по оптическим свойствам композитов из нанотрубок выяснилось, что похожие резонансы диэлектрических свойств композитов из УНТ наблюдались в терагерцевом и дальнем ИК-диапазонах частот [7].

В диапазоне частот, где имеют место оптические переходы (от ближнего ИК до УФ), поверхностные волны испытывают сильное затухание. При этом распределение тока в средней части трубки подчиняется закону Ома, т. е. идентично распределению напряженности падающего поля. Поверхностные волны, сравнимые по амплитуде с напряженностью падающего поля E_{0z} , возбуждаются лишь вблизи концов УНТ.

На рис. 2 приведены диаграммы направленности, описывающие антенные свойства УНТ в оптическом диапазоне частот. С увеличением длины трубки линейно возрастает и сужается главный максимум диаграммы направленности (ср. рис. 2, а и б). При $L > \lambda/2$ главный максимум диаграммы направленности наблюдается под углом падения света на трубку θ_0 ; с изменением θ_0 характерен поворот основного и появление дополнительных лепестков в диаграмме направленности трубки (ср. рис. 2, а и в).

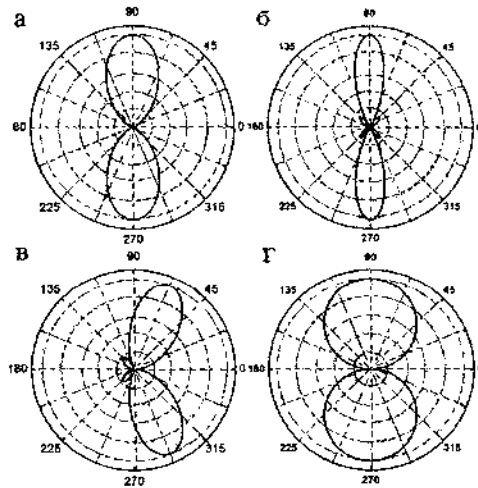


Рис. 2. Диаграмма направленности для УНТ (9,0) в видимом диапазоне частот при разной длине трубки ($L = \lambda$ (а, в), $L = 2\lambda$ (б), $\lambda = 432,4$ нм) и разных углах падения света: $\theta_0 = 90^\circ$ (а, б); 60° (в); г — диаграмма излучения в длинноволновой области ($L \ll \lambda$)

Работа выполнена при поддержке ГКНТ РБ и ИНТАС (проект 03-50-4409) и программы «Наука ради мира» научного комитета НАТО (проект SfP-981051).

Литература

1. Slepryan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia A., et. al. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dinamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, No. 24. Pp. 17136–17149.
2. Slepryan G. Ya., Krapivin N. A., Maksimenko S. A., et. al. Scattering of Electromagnetic waves by a semi-infinite carbon nanotube // *Int. J. of Electron. and Commun.* 2001. Vol. 55, No. 4. Pp. 273–280.
3. Hanson G. W. Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas // *IEEE Trans. Antennas Propagat.* 2005. Vol. 53. Pp. 3426–3435.
4. Slepryan G. Ya., Shuba M. V. , Maksimenko S. A., Lakhtakia A. Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes, and their potential as optical nanoantennas // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. P. 195416.
5. Burke P. J., Li S., Yu Z. Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance, cond-mat/0408418 (2004).
6. Леонтович М. А., Левин М. Л. К теории возбуждения колебаний в вибраторных антеннах // *ЖТФ*. 1944. Т. 14, № 9. С. 481–506.
7. Ugawa A., Rinzler A. G., Tanner D. B. Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, No. 16. Pp. R11305–R11308.

OPTICAL SCATTERING BY SINGLE CARBON NANOTUBE

M. V. Shuba, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko

Belarus State University, Institute of Nuclear Problems,
Minsk, Belarus; shuba@date.by

The Leontovich-Levin equation for optical scattering by an achiral carbon nanotube (CNT) of finite length is formulated, based on a quantum-mechanical microscopic model of the conductivity. Application over a wide frequency range from the terahertz to the ultraviolet is possible. The CNT polarizability in low-frequency range and the scattering pattern in the range of optical interband transitions as well as in the vicinity of plasmon resonance are calculated. Geometric resonances of strongly retarded surface waves emerge, and can be used for the qualitative interpretation of experimentally observed features in the optical response characteristics of CNT-based composite mediums.

ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МАРГАНЦЕМ

Э. А. Петраковская¹, Н. В. Булина^{1,2}, А. С. Федоров¹,
Г. Н. Чурилов¹

¹Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

²Красноярский государственный технический университет,
Красноярск, Россия

В высокочастотной углеродно-гелиевой плазме атмосферного давления получены фуллерены, содержащие атомы марганца и железа. В спектре ЭПР данного вещества кроме линий железа присутствуют линии марганцевой пары с дополнительной сверхтонкой структурой, отнесенные нами к эндоэдральному комплексу $Mn_2@C_n$ ($n > 70$). Для оценки возможности существования таких структур проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии эндоэдрального фуллерена $Mn_2@C_{84}$ симметрии C_{2v} . Определено, что атомы марганца располагаются в центре молекулы, расстояние между ними составляет $\sim 2,72$ Å.

С момента открытия методики синтеза фуллеренов началась активная работа в направлении получения эндоэдральных соединений [1–3].

Для эндоэдральных комплексов $La@C_{82}$, $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$ электронное состояние определялось по спектрам ЭПР в растворе [4]. Характерная особенность спектров –

наличие сверхтонкой структуры с аномально малой величиной константы сверхтонкого расщепления. Этот факт является свидетельством сверхтонкого взаимодействия ядра атома с электроном, находящимся на более отдаленной орбитали – окружающей его фуллереновой сфере.

Как считают авторы работы [5], ионы марганца и фуллерен могут образовывать как экзоэдральные комплексы, так и эндоэдральные. Структура полученных веществ определялась по продуктам деструкции и по переносу заряда.

В данной работе описан синтез эндоэдральных соединений, проводившийся в плазмохимическом реакторе с высокочастотным дуговым испарением графитовых электродов [6]. Использовались электроды марки С-3, в осевое отверстие которых помещался мелкодисперсный порошок карбонильного железа. Соотношение вводимых в плазму железа и углерода составило 1:10. Из углеродного конденсата, собранного со стенок камеры, экстракцией бензолом удалялись чистые фуллерены, затем выделялись вещества, растворимые в пиридине. В обоих случаях экстракция выполнялась в аппарате Сокслета. Исследовался пиридиновый экстракт, из которого растворитель удалялся перегонкой на песчаной бане.

В спектре ЭПР опытного образца кроме радикала фуллерита и линий различных состояний железа Fe^0 и Fe^{3+} , при $T = 7,5$ К наблюдается спектр, состоящий из набора структурированных линий (рис. 1), интенсивность которых на два порядка меньше основного сигнала. Различаются группы, имеющие одиннадцатикомпонентную структуру (вставка на рис. 1) с интервалами между группами 35–40 Э и расстоянием между линиями 2,93 Э, интенсивности рас-

пределены по биномиальному закону. В структуре групп также можно заметить распределение интенсивностей, близкое к биномиальному. Для наиболее интенсивной линии $g = 2,02$.

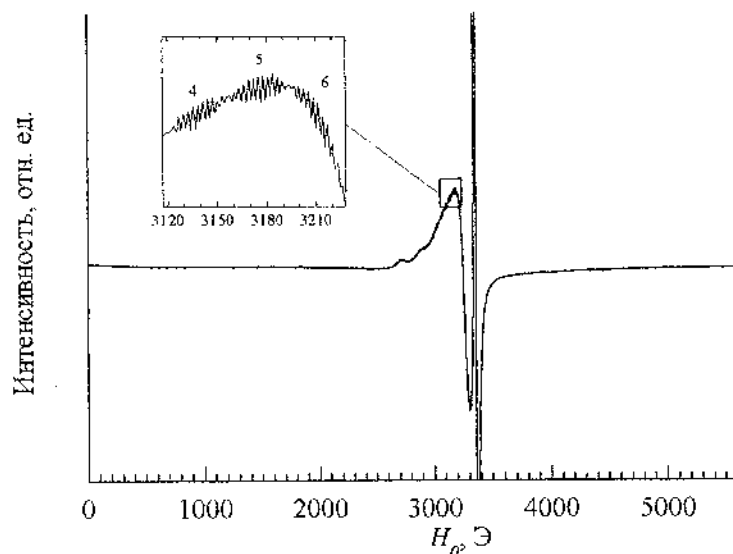


Рис. 1. Спектр ЭПР пиридинового экстракта в твердом виде. $T = 7,5$ К

Наблюдаемый спектр имеет сверхтонкую структуру (СТС) с константой расщепления $A = 40$ Э и дополнительную сверхтонкую структуру (ДСТС) с константой расщепления $a = 3$ Э. По количеству компонентов и величине СТС восемь «основных» линий можно отнести к изолированной паре обменно-связанных ионов Mn^{2+} [7]. Интерпретация спектра затрудняется поликристаллической структурой материала, что приводит к перекрыванию линий различных переходов и размыванию спектра. Положение выделенной группы линий с g -фактором, близким к двум, и их температурное поведение (увеличение интенсивности при

снижении температуры) свидетельствуют о том, что наблюдается переход в одном из низколежащих уровней энергии. По величине g -фактора его можно связать со значением результирующего спина пары $S = 5$ или $S = 2$ [8]. Размывание линий, относящихся к другим переходам, не позволяет сделать точную интерпретацию, что затрудняет определение знака обменного взаимодействия в паре ионов марганца.

Линии ДСТС марганцевой пары также связаны с ядерным спином двух атомов марганца. Однако в этом случае электронно-ядерное взаимодействие в ~ 10 раз меньше того, которое проявляется в СТС пары. Оно обеспечивается связью двух ядерных спинов и электронов $3d$ -оболочки ионов марганца. Одним из возможных объяснений наблюдаемого спектра может быть эндодральное включение обменно-связанных ионов Mn^{2+} . ДСТС спектра ЭПР такой величины можно связать с электронной плотностью, возникающей на «фуллереновом каркасе», источником которой является $4s$ -оболочка эндодральных ионов. В отличие от работ [5, 6], в нашем случае наличие спектра ЭПР пары ионов марганца с характерной СТС свидетельствует об их валентном состоянии, близком к двум. Наличие ДСТС указывает на неполную компенсацию спиновых магнитных моментов четырех электронов, перешедших на «фуллереновый каркас».

По данным РФА исследуемое вещество не имеет кристаллической структуры, что исключает наличие регулярных пустот решетки, где могут разместиться марганцевые пары. Хорошо разрешенный спектр ЭПР показывает достаточно высокую однородность полученной конфигурации, что является дополнительным подтверждением их эн-

доэдрального размещения. Следует отметить, что спектр ЭПР эндоэдральных комплексов в твердом веществе с таким хорошим разрешением наблюдается впервые.

Интенсивность спектра указывает на очень малое содержание эндоэдральных соединений марганца. Вероятней всего атомы находятся внутри молекул C_{84} или других высших фуллеренов, позволяющих вместить два атома гостя.

Для оценки возможности существования эндоэдральных структур марганца проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии молекулы $Mn_2@C_{84}$ (симметрия $C_{84} - C_{2v}$). Расчеты выполнялись в рамках формализма функционала плотности методом псевдопотенциала с помощью программного пакета VASP. Определено, что эндоэдральное соединение $Mn_2@C_{84}$ является устойчивой структурой, в которой марганцевая пара локализована в центре молекулы. Расстояние между атомами металла составляет $\sim 2,72$ Å. Структура данной молекулы аналогична эндоэдральному соединению $Sc_2@C_{84}$, полученному авторами работы [9].

Столь малые количества марганца, участвующего в образовании эндоэдральных соединений, попадают в углеродный пар из электродов, где его содержание составляет не более 0,0001 %.

Таким образом, при распылении порошка железа и графитовых электродов, содержащих незначительное количество марганца, в высокочастотном электродуговом разряде получены эндоэдральные фуллерены, содержащие марганцевую пару.

Поскольку эндоэдральные комплексы с марганцем до сих пор не синтезированы и электронная концентрация в

плазме оказывает существенное влияние на процесс сборки молекул [10], нами сделано предположение, что именно кластеры железа, изменяя электронную концентрацию, создают условия, благоприятные для формирования эндодральных фуллеренов с марганцем.

Авторы выражают благодарность А. М. Воротынову за проведение измерений фуллереновых соединений в ИФ ПАН (г. Варшава).

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ и Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский конкурс молодёжных проектов СО РАН, 2006).

Литература

1. Heath J. R., O'Brien S. C., Zhang Q., Liu Y., Curl R. F., Kroto H. W., Tittel F. K., Smalley R. E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. P. 7779.
2. Shuying L., Suqing S. // *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 599. P. 74.
3. Елецкий А. В. // *УФН.* 2000. Т. 170, № 2. P. 113.
4. Bartl A., Dunsch L., Kirbach U. // *Solid State Commun.* 1995. Vol. 94. Pp. 827–831.
5. Basir Y., Anderson S. L. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 243. P. 45.
6. Чурилов Г. Н. // *ПТЭ.* 2000. № 1. С. 5.
7. Абрагам А., Блини Б. *Электронный парамагнитный резонанс.* М.: Мир, 1972.
8. Гарифулина Р. А., Зарипов М. М., Степанов В. Г. // *ФТТ.* 1974. № 16. С. 457–461.
9. Nagase Sh., Kobayashi K. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 276. P. 55.
10. Fedorov A. S., Novikov P. V., Churilov G. N. // *Chemical Physics.* 2003. Vol. 293, No. 2. P. 253.

ENDOHEDRAL CONTAINED MAGNESIUM WITH FULLERENES

E. A. Petrakovskaya¹, N. V. Bulina^{1,2}, A. S. Fedorov¹,
G. N. Churilov¹

¹L. V. Kirensky Institute of Physics RAS, Krasnojarsk, Russia,
churilov@iph.krasn.ru

²Krasnojarsk State Technical University, Krasnojarsk, Russia

Fullerenes contained magnesium and iron atoms have been synthesized in high frequency carbon-helium plasma at atmospheric pressure. EMR spectrum of the substance contains besides the iron lines the lines of magnesium couple with additional super thin structure, which was identified by us as ehdohedral complex of $Mn_2@C_n$ ($n > 70$). Quantum-chemical calculations of optimal geometry for $Mn_2@C_{84}$ ehdohedral fullerene with C_{2v} symmetry have been carried to estimate the possibility of the structure existing. It has been determined that magnesium atoms are located at the molecule center and the distance between atoms is about 2,72 Å.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СТРУКТУР

М. Л. Хейфец

Полоцкий государственный университет,
Новополоцк, Беларусь, mlk-z@mail.ru

Проектировать структуры новых материалов позволяет физико-химический анализ неравновесных систем. Анализ проводится на диаграммах – геометрических образах соотношений состав – свойство системы.

Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н. С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия [1].

Принцип непрерывности свойств системы. Согласно принципу, при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных ее фаз меняются непрерывно, в то время как свойства системы в целом изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые [1].

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса [2]

$$\Phi = K + П - С, \quad (1)$$

где Φ – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и термодинамическим свойствам; K – число компонентов, т. е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; Π – число переменных налагаемых полей (давления, гравитационных, электрических, магнитных и др.); S – число степеней свободы, т. е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы [2].

Уравнение Гиббса (1) получено для замкнутой равновесной системы, исходя из того, что

$$E = e - T\varepsilon^* = const \quad (2)$$

или
$$W = h^* - T\varepsilon^* = const, \quad (3)$$

где E – свободная энергия системы; e – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; ε^* – энтропия; W – термодинамический потенциал; h^* – энтальпия.

Вместе с тем условия (2) и (3) выполнимы и для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации Ψ^* и производство энтропии σ^* определяются как

$$\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^* / d\tau, \quad (4)$$

где $\Psi^* \geq 0$, $\sigma^* \geq 0$.

В замкнутых условиях, в процессе эволюции с $d\varepsilon^* \geq 0$, система движется к состоянию равновесия, в котором $\varepsilon^* = max$, $d\varepsilon^* = 0$; при этом производство энтропии не возрастает ($d\varepsilon^* \leq 0$). В открытой системе условие эволюции

сохраняется ($d\varepsilon^* \leq 0$), а условие равновесия предполагает $\sigma^* = \min, d\sigma^* = 0$; при производной по времени

$$d\sigma^* / d\tau \leq 0. \quad (5)$$

Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Глендсдорфа [3], при движении к стационарному состоянию в произвольных системах с неизменяемыми по времени краевыми условиями выполняются: условие эволюции ($d\sigma^* \leq 0$); условие стационарности ($d\sigma^* = 0$); условие устойчивости ($\delta\sigma^* \geq 0$).

Следовательно, условия (2) и (3) выполняются как для замкнутых, так и для открытых равновесных систем, причем для последних появляется дополнительное условие (5), описывающее диссипацию (4) энергии и вещества, а значит, уравнение Гиббса (1) позволяет рассматривать открытые системы.

На конкретных операциях технологического процесса при неизменном числе компонентов (К) используемых веществ и потоков (П) вносимой энергии управлять формирующимися фазами (Ф), согласно уравнению Гиббса (1), позволяют степени свободы (С) системы.

При возникновении новых и исчезновении старых фаз и структур, прерывисто, скачком изменяющих состояние системы, с учетом принципа непрерывности стоит вопрос о структурно-фазовой устойчивости технологической системы в целом. Это требует исследования системы в окрестностях особых точек диаграмм и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Принцип соответствия топологической модели системе. Согласно принципу, каждому составу фаз, нахо-

дящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов, причем понятие комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы [1].

Следуя принципу соответствия, представим компоненты (К) физико-химической системы точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины (В) многогранника; переменные, налагаемые на систему поля (П), – поверхностями или гранями (Г) комплексов. Тогда образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз (Ф) линии соединения вершин (В) или пересечения граней (Г) целесообразно обозначить ребрами (Р) формируемого графа или многогранника. При этом необходимо отметить, что вместо соответствий $K \rightarrow B$ и $P \rightarrow G$ можно рассматривать $K \rightarrow G$ и $P \rightarrow B$.

Формирующийся геометрический образ можно представить в виде многомерного графа или многогранника, проекция которого на плоскость – многоугольник – также является замкнутым графом. Если граф вложим в плоскость и состоит из связных кусков, общее число которых C_b , то он разбивает плоскость на определенное число областей, граней (Г) [4].

$$Г = C_b - В + Р + 1.$$

Тогда для связного графа, начерченного на сфере ($C_b = 1$), справедливо равенство

$$В + Г - Р = 2 = C_b + 1 = X, \quad (6)$$

называемое формулой Эйлера. В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника. Согласно (6), число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Число дырок $d_0 = 1 - X/2$.

Коши доказано, что всякий выпуклый многогранник с жесткими гранями (Γ), шарнирно соединенными в ребрах (P), остается тем не менее твердым телом. Это определяет однозначность описываемого многогранником состояния системы. Шлеффи распространил формулу Эйлера на случай любого числа измерений, что позволяет в рамках предлагаемой модели рассматривать неограниченное число компонентов (K), полей (Π) и фаз (Φ) технологической системы.

Таким образом, между технологической системой произвольного неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса (1), и диаграммой состояния – геометрическим образом системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера (6), существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы S системы как эйлеровы характеристики:

$$X = S = C_v + 1 = 2 - 2d_0.$$

Анализ топологической модели системы. Проведем анализ соответствия степеней свободы технологической системы числу связанных кусков C_v , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ) технологической системы, ее состояние рационально представить как странный аттрактор, ко-

тому достаточно трех степеней свободы ($C \geq 3$) для возникновения хаотического режима. Таким образом, во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества для их диссипации системе нужно предоставлять не более двух степеней свободы.

Самоорганизация структурных изменений и фазовых переходов. Исследование состояний системы по элементам диаграмм, согласно предложенной топологической модели, позволило выявить процессы самоорганизации при образовании структур и фаз:

1. Система находится в состоянии, которому вследствие чувствительной зависимости от начальных условий, достаточно трех степеней свободы ($C \geq 3$) для возникновения хаотического режима.

2. При числе степеней свободы $C \geq 3$ система переходит в неустойчивый режим, при этом стабилизация достигается снижением числа степеней свободы ($C \leq 2$) в нескольких ($C_b = C - 1$) стационарных состояниях.

3. Стабилизация состояний системы при неустойчивом режиме ее существования может быть обеспечена физико-химическими превращениями на ином структурном уровне ($C = 0 \Rightarrow C_b = -1$).

4. Существуют два основных пути эволюции системы: на первом последовательность наследуемых состояний имеет нечетное число степеней свободы ($C = 2n + 1$, где $n = 0; 1; 2; 3; \dots$), на втором – четное ($C = 2n$).

5. Переход системы с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе особых и сингулярных элементов с их последующим обособлением и наследованием, т. е. при введении новых структур или об-

разовании в системе недиссоциированных структур из диссоциированных.

Литература

1. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: АН СССР, 1940. 562 с.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гос-техтеориздат, 1950. 492 с.
3. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 280 с.
4. Понтрягин Л. С. Основы комбинаторной топологии. М.: Наука, 1986. 118 с.

THE PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF FORMATION OF NONEQUILIBRIUM STRUCTURES

M. L. Kheifetz

Polotsk State University, Novopolotsk, Belarus,
mlk-z@mail.ru

The physical and chemical analysis of nonequilibrium systems allows to project structures of new materials. The analysis is carried out on diagrams – geometrical images of parities: structure – property of system.

ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК В СРЕДЕ АММИАКА

**В. Н. Фокин, Ю. М. Шульга, Э. Э. Фокина,
В. Е. Мурадян, И. И. Коробов, А. А. Володин,
А. Г. Бурлакова, В. М. Мартыненко, Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, e-mail: btarasov@icp.ac.ru

Исследовано взаимодействие углеродных многостенных нанотрубок с аммиаком при 20–550 °С и начальном давлении аммиака 0,6–0,8 МПа. При использовании ИК-, ЭПР- и масс-спектрального, рентгенографического и химического методов анализа показана устойчивость нанотрубок в атмосфере аммиака до 450 °С. Установлено вскрытие концов нанотрубок под действием аммиака при 500–550 °С. Отмечен факт повышения удельной поверхности продуктов взаимодействия при 150–500 °С.

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию взаимодействия углеродных наноматериалов, и в частности углеродных нанотрубок, с различными соединениями в целях получения функционализированных углеродных наноматериалов с перспективными для использования в разных областях техники свойствами [1–3].

В настоящей работе представлены и проанализированы результаты исследования взаимодействия углеродных многостенных нанотрубок (УМНТ) с аммиаком при различных температурах. Эти исследования направлены на поиск путей функционализации УМНТ и решение пробле-

мы вскрытия концов УМНТ, закрытых, как правило, "половинками" молекул фуллеренов.

УМНТ синтезировали электродуговым испарением графитовых стержней. Внешний диаметр полученных УМНТ составлял 20–30 нм, длина ~1 мкм. Удельная поверхность закрытых УМНТ равнялась 12,1 м²/г. Для сравнения также готовили открытые с обоих концов трубки путем их окисления кислородом воздуха в муфельной печи при 650 °С. Удельная поверхность открытых трубок достигала 31,2 м²/г. Обработку УМНТ аммиаком проводили при начальном давлении аммиака 0,6–0,8 МПа в интервале температур 20–550 °С в присутствии хлорида аммония (10 мас. % от массы УМНТ) как промотора реакции в лабораторной установке высокого давления из нержавеющей стали.

Изучено влияние широкого диапазона температур (150–500 °С) и числа циклов гидроазотирования на состав продуктов взаимодействия. Условия обработки закрытых и открытых углеродных нанотрубок аммиаком представлены в табл. 1.

Методами рентгенографического, ИК-, ЭПР- и масс-спектрального и химического анализов установлено, что закрытые нанотрубки не взаимодействуют с NH₃ при нагревании до ≤ 450 °С.

Однако отмечено изменение продуктов, полученных при обработке закрытых нанотрубок аммиаком при 500–550 °С. По данным электронной микроскопии такие изменения касаются внешнего вида трубок: «накопечник» из «половинки» молекулы фуллерена разрушается, т. е. трубка открывается (рис. 1).

Таблица 1

Условия обработки закрытых и открытых углеродных нанотрубок аммиаком

| Номер образца | Условия обработки | | | $S_{уд}$ м ² /г |
|---------------|-------------------|----------|---------------------------|-------------------------------|
| | T, °C | Время, ч | P (NH ₃), МПа | |
| 1 | 20 | 480 | 0,72 | 21,4 |
| 2* | 150 | 28 | 0,64 | 26,5 |
| 2 | 150 | 28 | 0,68 | 15,9 |
| 3 | 200 | 30 | 0,76 | 18,2 |
| 4 | 250 | 30 | 0,64 | 21,8 |
| 5 | 350 | 30 | 0,72 | 27,9 |
| 6 | 450 | 30 | 0,74 | 28,9 |
| 7 | 500 | 30 | 0,72 | 28,3 |
| 8** | 450 | 30 | 0,68 | 14,0 |
| 9** | 500 | 30 | 0,68 | 16,1 |
| 10** | 550 | 30 | 0,76 | 16,4 |

Примечание. *Синтез в отсутствие NH₄Cl; **данные для закрытых УМНТ.

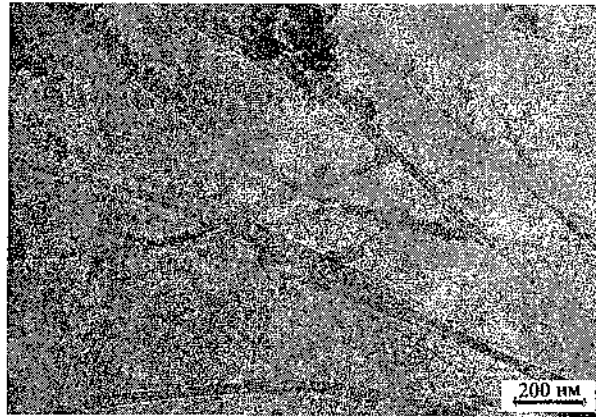


Рис. 1. Микрофотография образца, полученного при обработке УМНТ аммиаком (температура 500 °C)

При этом в масс-спектрах выделяемых из образцов газов помимо традиционных пиков с $m/z = 18$ ($[\text{H}_2\text{O}]^+$), 28 ($[\text{CO}]^+$, $[\text{N}_2]^+$) и 44 ($[\text{CO}_2]^+$) появляется достаточно интенсивный пик с $m/z = 78$ (рис. 2). По-видимому, пик относится к молекулярному иону бензола, который образуется в результате взаимодействия водорода из аммиака с фуллереноподобными фрагментами нанотрубок.

В области температур $150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ открытые УМНТ устойчивы в среде аммиака – анализ дифрактограмм продуктов обработки, ИК- и масс-спектров газовой фазы не выявил каких-либо изменений.

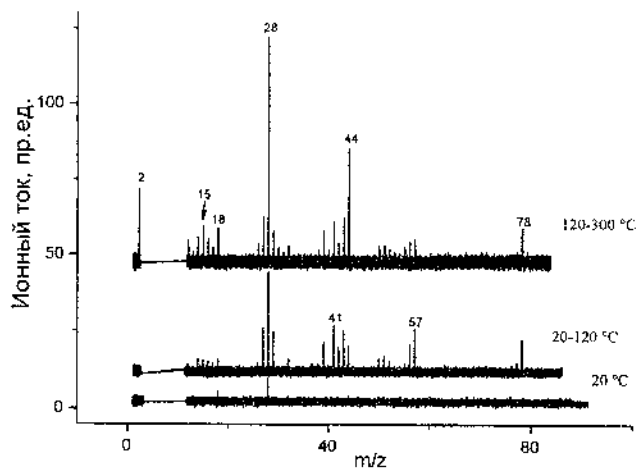


Рис. 2. Масс-спектры газа, выделенного образцом 9 при его нагревании от 20 до $120\text{ }^\circ\text{C}$ и от 120 до $300\text{ }^\circ\text{C}$. Для сравнения внизу приведен спектр остаточного газа над образцом после его откачки до давления $4 \cdot 10^{-7}$ торр

Установлен факт повышения удельной поверхности продуктов взаимодействия открытых УМНТ с аммиаком при повышении температуры от 150 до $500\text{ }^\circ\text{C}$.

«Догидрирование» обработанных аммиаком УМНТ высокочистым водородом не увеличивает количества сорбируемого трубками водорода.

Таким образом, при использовании рентгенографического, ИК- и масс-спектрального и химического методов анализа показана устойчивость углеродных многостенных нанотрубок в среде аммиака при температурах обработки 20–450 °С. Отмеченное изменение продуктов, полученных при обработке закрытых нанотрубок аммиаком при 500–550 °С, связано с вскрытием концов нанотрубок и появлением в масс-спектрах выделяющихся из образцов газов молекулярного иона бензола.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 04-03-97231).

Литература

1. Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., et. al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature* (London). 1997. Vol. 386, No. 6623. Pp. 377–379.
2. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 2. С. 149–166.
3. Feng X., Irle S., Witek H., et. al. Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, No. 30. Pp. 10533–10538.

TREATMENT OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES IN AMMONIA MEDIUM

V. N. Fokin, Yu. M. Shul'ga, E. E. Fokina,
V. E. Muradyan, I. I. Korobov, A. A. Volodin,
A. G. Burlakova, V. M. Martynenko, B. P. Tarasov

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS

The interaction of carbon multi-wall nanotubes with ammonia was investigated at 20–550 °C and initial pressure of ammonia of 0,6–0,8 MPa. The stability of nanotubes in an atmosphere of ammonia up to 450 °C was shown at use of X-ray graphic, IR, ESR and mass-spectral and chemical methods of the analysis. Opening the ends of nanotubes under action of ammonia was established at 500–550 °C. The fact of increase of specific surface areas of interaction products at 150–500 °C was marked.

**BIS(ARENE)VANADIUM(I) FULLERIDS,
CpMn(η^2 -C₆₀)(CO)₂ AND INTERACTION C₆₀
WITH ARNOLD'S BASE
AND 3,3',5,5'-TETRA-T-BUTYLBIPHENYL**

**G. V. Markin, G. A. Domrachev, V. K. Cherkasov,
Yu. A. Shevelev, M. A. Lopatin, A. A. Fagin, A. I. Kirillov,
T. I. Lopatina**

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS
Nizhny Novgorod, Russia,
e-mail: mag@iomc.ras.ru

The π -complex of fullerene CpMn(η^2 -C₆₀)(CO)₂, fullerids $[(\eta^6$ -C₆H_{6-n}Et_n)(η^6 -C₆H_{6-m}Et_m)V]⁺[C₆₀]⁻, n = 1-3; m = 1-3 were prepared. The charge-transfer complex of C₆₀ with bis-(p-dimethylaminophenyl)-methane (Arnold's base, AB) and 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenyl (TBD) have been studied.

C₆₀ reacts with cymantrene (CTM) on irradiation by UV-light, in decaline or o-C₆H₄Cl₂, at 293 K and forms a mixture of compounds (Fig.1, left), from which the green compound (I) is separated by chromatography on Al₂O₃. The compound (I) is soluble in aromatic solvents, sparingly soluble in CH₂Cl₂, insoluble in hexane, is stable at presence of air in darkness. The IR spectrum of I indicates absorption bands, which are characteristic for C₆₀ and CTM at 493, 525, 577, 838 and 1181 cm⁻¹. In comparison with CTM the CO-stretching frequencies for the I is shifted to a lower energy (to 1930 and 1984 cm⁻¹) on 17

and 42 cm^{-1} , characteristic for the derivatives of CTM with CO replaced. The UV-vis spectroscopy of **I** in CH_2Cl_2 (Fig. 1, right) has shown the presence of absorption bands which are characteristic for C_{60} at 595, 329, 253 nm and for fullerene adducts (430 nm). In comparison with CTM (3,89 ppm, C_6D_6), the resonances of C_5H_5 ring protons are shifted to a lower field in ^1H NMR spectrum of **I** (4.29 ppm, C_6D_6), characteristic for the derivatives of CTM with CO replaced. The solid sample **I** decomposes above 423 K with formation of gas in vacuum 10^{-2} torr and loses 14 % of weight on heating to 623 K. The solid residue of thermal decomposition has molar ratio C_{60}/Mn is close to 1. Thus, **I** is the fullerene π -complex – $\text{CpMn}(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{CO})_2$ (**I**). The compound **I** decomposes on irradiation by light at the air presence to form C_{60} and manganese oxides.

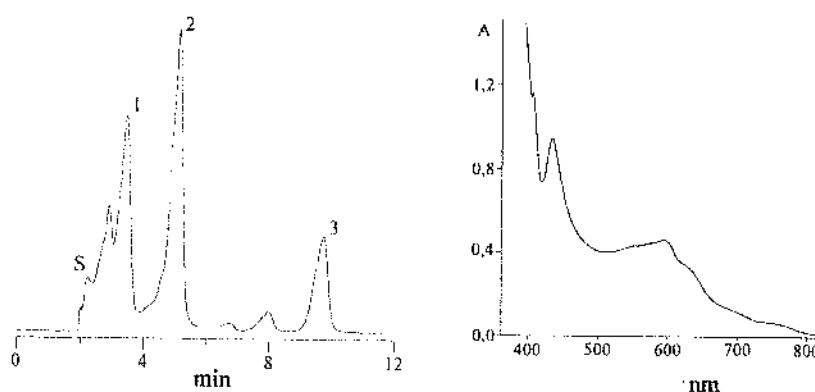


Fig. 1. HPLC of the reaction mixture $\text{C}_{60}/\text{CpMn}(\text{CO})_3$, (UV-detect, 324 nm, Diasfer-110-C18, MeOH:PhMe 1:1), S – solvent, 1 – $(\text{CpMn}(\text{CO})_2)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})$, 2 – **I**, 3 – C_{60} (left); UV-vis spectr. of **I** in PhMe (right)

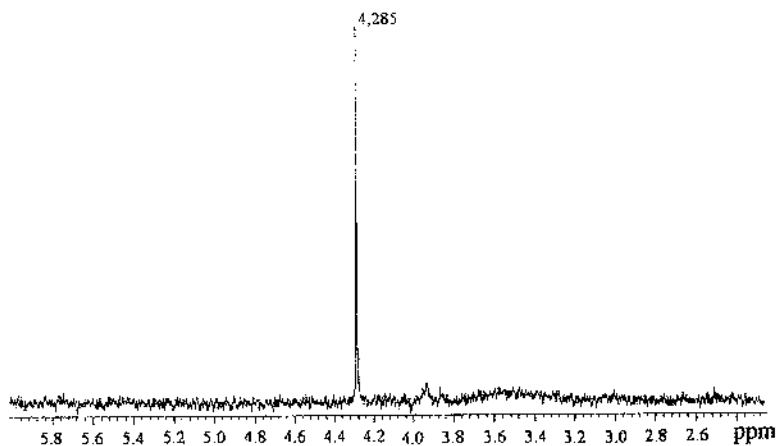


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of **I** in C_6D_6 solution

C_{60} reacts with mixture of compounds $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_{6-n}\text{Et}_n)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_{6-m}\text{Et}_m)\text{V}]^0$, $n=1-3$; $m=1-3$ in PhMe or $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ at 293 K and forms microcrystalline black compound (**II**). The compound **II** insoluble in hexane, sparingly soluble in PhMe, soluble in PhCN. Analysis of the V content in the **II** and in the initial organometallic compounds (OMC) shows that the OMC : C_{60} molar ratio in **II** is close to 1. The visible spectroscopy of **II** in PhCN has shown presence of absorption band which is characteristic for $[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$ at 1079 nm. The decomposition of **II** was performed in evacuated systems (10^{-2} torr). Volatiles were trapped using liquid N_2 . Complex **II** begins to decompose above 393 K. According to the data of ^1H NMR spectroscopy and chromatography, ethylbenzene, diethylbenzenes and *symm*-triethylbenzene are liquid products of the thermal decomposition, and they are completely isolated when complexes **II** was heated above 493 K. The composition of this mixture and of the liquid products of oxidizing decomposition of initial OMC is equal. Diethylbenzenes are the main

component. Compound **II**, in difference from starting OMC, is EPR-silent. The magnetic moment of **I** is close to $3,6 \mu_B$ at 293 K, which corresponds to three electron spins. Thus, taking into account that the $(\eta^6\text{-arene})_2\text{V}^+$ cation has two electron spins, **II** is the mixture of salt-like, ion-radical type fullerides $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_{6-n}\text{Et}_n)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_{6-m}\text{Et}_m)\text{V}]^+[\text{C}_{60}]^-$ (with $n = 1-3$; $m = 1-3$).

The UV-vis spectra of C_{60} ($9,4 \times 10^{-4}\text{M}$) in CCl_4 with addition of excess AB in comparison with C_{60} solution in CCl_4 ($9,4 \times 10^{-4}\text{M}$) has shown the presence of broad absorption band with maximum at 610 nm (Fig. 3, a). Its intensity increases with concentration of AB, and solutions of AB in CCl_4 of the same concentration without C_{60} have no absorption in this area. This is characteristic of donor-acceptor interaction, hence, C_{60} and AB form a charge-transfer complex. The approximate value of a formation constant (K_c) calculated by method Benesi-Hildebrand is equal 0,6 (l mol^{-1}). The UV-vis spectra of C_{60} ($2,5 \times 10^{-2}\text{M}$) in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ with addition of excess TBD (m.p. 442-443 K) in comparison with solution of C_{60} in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ diluted proportionally to quantity TBD has shown the presence of absorption band with maximum at 425 nm (Fig. 3b). Its intensity increased with concentration of TBD, and solutions of TBD in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ of the same concentration without C_{60} have no absorption in this area. This is characteristic of donor-acceptor interaction, hence, C_{60} and TBD form charge-transfer complex.

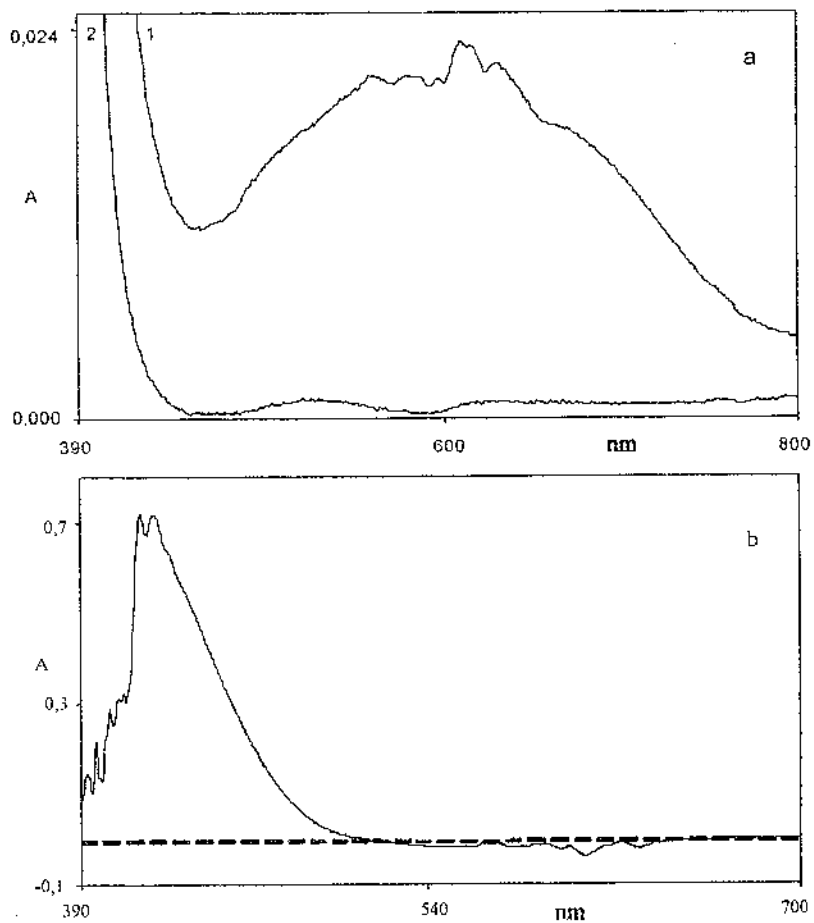


Fig. 3. a) Charge-transfer band for C_{60} with Arnold's base (1); Spectrum of Arnold's base (2); b) Charge-transfer band for C_{60} with TBD "—"; Spectrum of TBD "----"

This work was supported by the Grant Sci. School-8017.2006.3, projects RFBR 06-03-32728-a, 02.442.11.7286 and Programs of RAS.

**СrMn(η^2 -C₆₀)(CO)₂, ФУЛЛЕРИДЫ
БИС(АРЕН)ВАНАДИЯ(I) И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ C₆₀
С ОСНОВАНИЕМ АРНОЛЬДА
И 3,3',5,5'-ТЕТРА-Т-БУТИЛДИФЕНИЛОМ**

**Г. В. Маркин, Г. А. Домрачев, В. К. Черкасов,
Ю. А. Шевелев, М. А. Лопатин, А. А. Фагин,
А. И. Кириллов, Т. И. Лопатина**

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
РАН России, Нижний Новгород, e-mail: mag@iomc.ras.ru

Получен π -комплекс фуллерена CrMn(CO)₂(η^2 -C₆₀), фуллериды [(η^6 -C₆H_{6-n}Et_n)(η^6 -C₆H_{6-m}Et_m)V]⁺[C₆₀]^{-•}, n = 1–3; m = 1–3. Изучены комплексы с переносом заряда C₆₀ с основанием Арнольда бис(п-диметиламинофенил)метан (АБ) и 3,3',5,5'-тетра-т-бутилдифенилом.

АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА

П. А. Витязь¹, М. Л. Хейфец²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

²Полоцкий государственный университет,
Новополоцк, Беларусь, mlk-z@mail.ru

На основании топологической модели проведен анализ диаграммы состояния углерода. Показана возможность различных механизмов синтеза алмаза в неравновесных условиях.

Исследование состояний физико-химической системы по топологической модели позволяет выявить принципы самоорганизации при образовании структур и фаз: 1) физико-химическая система находится в состояниях, которым вследствие чувствительной зависимости от начальных условий достаточно трех степеней свободы для возникновения хаотического режима; 2) при числе степеней свободы более трех система переходит в неустойчивый режим, стабилизация достигается снижением числа степеней свободы в нескольких стационарных состояниях; 3) стабилизация состояний системы при неустойчивых режимах может быть обеспечена переходом физико-химических превращений на иной структурный уровень; 4) при эволюции физико-химической системы последовательность наследуемых состояний может иметь как нечетное число степеней свободы, так и четное число степеней свободы; 5) пе-

переход системы с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе особых или сингулярных элементов с их последующим обособлением, т. е. при введении новых структур или образовании в системе недиссоциированных структур из диссоциированных.

Существование различных путей развития процессов в физико-химической системе при определенных вариантах наследования свойств дает возможность использовать приведенные принципы для изучения процессов синтеза материалов как в метастабильных, так и в неравновесных условиях.

На основании принципов самоорганизации неравновесных физико-химических систем рассмотрим процессы синтеза сверхтвердых материалов на фазовой диаграмме состояния углерода с позиций термодинамики открытых систем.

Фазовые диаграммы углерода, построенные Р. Берманом, Ф. П. Банди и Диккинсоном, показывают фазовые границы между графитом и алмазом и их ликвидусом (рис. 1). При давлении свыше 60 ГПа имеется участок, свидетельствующий о существовании металлической фазы углерода-3.

Синтез алмазов из графита (рис. 1, а) при высоких статических давлениях (более 4,0 ГПа) и температурах (свыше 1400 К) осуществляется при наличии катализаторов – растворителей углерода, в качестве которых используются металлы: Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cr, Mn и Ta.

Механизм образования алмазов в присутствии переходных металлов и их сплавов при высоких статических давлениях длительное время оставался одной из сложнейших проблем.

Экспериментально установлено, что для каждого типа растворителя можно выделить определенную область давлений и температур (р, Т-условий) образования алмазов. Рассматривая ряд металлов-растворителей, построенных в порядке роста температуры плавления эвтектических растворов в них углерода, включая и карбидные эвтектики, становится очевидной прямая зависимость параметров процесса синтеза от температуры плавления растворов углерода в металлах. Исследование различных физико-химических систем Me-C при высоких давлениях показало, что алмазы зарождаются и растут в условиях пересыщенного раствора углерода в металле, который в определенный период оказывается пересыщенным в отношении концентрации алмаза, но недосыщенным в отношении концентрации к графиту.

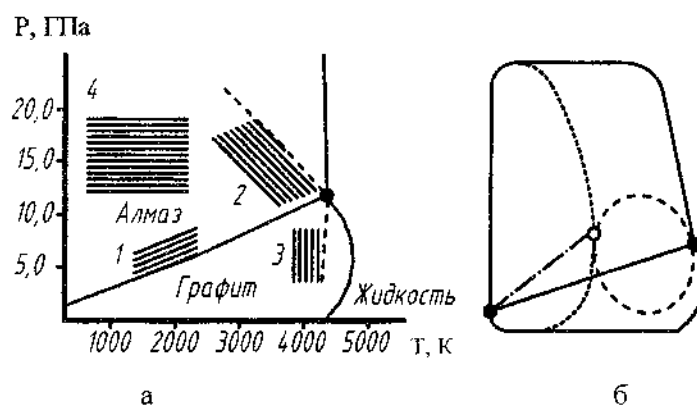


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния углерода (а) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б): 1 – область каталитического синтеза алмаза из графита; 2 – область прямого перехода графита в алмаз; 3 – область прямого превращения алмаза в графит; 4 – область прямого превращения графита в лонсдейлит

Изучая механизм образования алмаза, необходимо рассмотреть процесс зародышеобразования при синтезе. Как известно, зародыш кристалла должен иметь не только определенное строение и свойство поверхности, но и размеры. При появлении зародыша метастабильная фаза превращается в более устойчивую стабильную фазу. Экспериментальным путем установлено, что кристаллиты графита являются источниками центров кристаллизации алмаза. Кристаллиты представляют собой частицы графита с высокой степенью упорядоченности. При растворении металлом эти частицы достигают определенного размера и становятся центрами кристаллизации алмаза.

В дальнейшем рост кристаллов происходит за счет транспортировки атомов углерода через расплав, а не в результате притока алмазных частиц. Это подтверждается работой П. Кэннона, который на основании масс-спектрографических исследований показал, что процесс образования алмазов в системе Me-C принадлежит к диффузионным превращениям. Изучение им градиента отношения изотопов углерода в алмазных зернах выявило следующее: углерод, перешедший в синтетические алмазы, должен был предварительно диссоциироваться на атомы во время стадии, контролируемой процессом диффузии.

Таким образом, образование алмазов при статических давлениях в системе, растворяющей углерод, представляет собой рост кристаллов из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла, а рост кристаллов осуществляется за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл. При этом источниками центров кристаллизации являются кристаллиты графита.

При давлении, большем 12 ГПа, и температуре более 4000 К (рис. 1, а) происходит прямое превращение мартенситного типа графита в алмаз. Такой переход осуществляется при трансформации решетки графита в алмазную без присутствия металла – растворителя углерода. При давлениях и температурах более низких, чем соответствующие условиям прямого перехода, естественно предположить, что в присутствии растворителя углерода возможен рост кристаллов за счет диффузии атомов углерода и микрогруппировок графита через расплавленный металл.

На основании экспериментальных данных по топологической модели с учетом введения дополнительных компонентов и формирования новых связей физико-химической системы при изменении числа степеней свободы, стабильности и равновесности системы рассмотрим топологию диаграммы состояния углерода (рис.1, б).

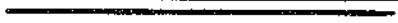



Топологическая модель (рис. 1, б) строилась по фазовой диаграмме состояния (рис. 1, а) на базе анализа числа степеней свободы физико-химической системы (табл. 1) при метастабильных состояниях и с учетом устойчивости неравновесных процессов при эволюции системы к стационарному состоянию.

Анализ формирования связей (табл. 1) на топологической модели (рис. 1, б) показывает, что дополнительное введение в сингулярной точке (зачерненной) только петли, охватывающей метастабильные состояния (отмечено штриховой линией), предоставляет системе три степени свободы S и перспективу перехода к хаотическому состоянию без возможности стабилизации неравновесных процессов. Стабилизация в одной из точек (незачерненной) предельного состояния (штрихпунктирная линия) при вве-

дении дополнительного компонента (табл. 1) также невозможна, поскольку $C = 3$. Поэтому, только рассматривая новый узел (незачерненная точка) как формирование нового химического соединения с добавлением линий (рис. 1, б), отделяющих его из раствора (пунктирные линии), можно обеспечить устойчивость системы при ее эволюции к стационарному состоянию ($C = 2$).

Таблица 1

Формирование связей на топологической модели

| Формирующиеся связи системы (рис. 1) | Степени свободы физико-химической системы $V + \Gamma - P = C$ |
|---|---|
|  | $2 + 3 - 3 = 2$ |
|  | $2 + 5 - 4 = 3$ |
|  | $3 + 6 - 6 = 3$ |
|  | $3 + 7 - 8 = 2$ |

Примечание. V – число вершин, Γ – граней, P – ребер.

Таким образом, синтез алмаза, согласно рассмотренной топологической модели, проходит двумя путями: прямым и каталитическим, при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой).

Следовательно, при синтезе алмаза из графита в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза синтез может осуществляться по различным механизмам:

1) при экстремальных условиях (прямой переход графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация графитовой решетки в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллов алмаза (малых пресыщениях) рост кристаллов обеспечивается за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

3) при синтезе поликристаллических алмазов (больших пресыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии атомов углерода и микрогруппировок графита через расплавленный металл.

THE ANALYSIS OF NONEQUILIBRIUM PROCESSES UNDER THE DIAGRAM OF THE CONDITION OF CARBON

P. A. Vitiaz¹, M. L. Kheifetz²

¹The Joint Institute of Mechanical Engineering
of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Polotsk State University, Novopolotsk, Belarus,
mlk-z@mail.ru

On the basis of topological model the analysis of the diagram of a condition of carbon is lead. The opportunity of times-personal of mechanisms of synthesis of diamond in non-equilibrium conditions is shown.

**СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В УСЛОВИЯХ
ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ**

Л. М. Гревнов, С. А. Оглезнева

ФГНУ “Научный центр порошкового материаловедения”,
Пермь, Россия, e-mail: krmc@pm.pstu.ac.ru, osa@pm.pstu.ac.ru

Исследованы структурно-фазовые превращения углерода в порошковых сталях. Установлено, что при спекании в интервалах температур фазовых превращений железа происходит синтез из углерода металлофуллеритов, количество которых возрастает при увеличении пористости, уменьшении размеров пор и легировании марганцем и медью.

Новым направлением в материаловедении следует считать создание конструкционных материалов, содержащих фуллереновые фазы [1, 2]. Известные условия трансформации углерода в другие его формы (алмаз, фуллерен) предполагают внешнее приложение сверхвысоких давлений и температур. Такая возможность может быть реализована в дисперсно-пористом материале, где лапласовское давление на поверхностях, обладающих большой кривизной, достигает высоких значений. Установлено, что методом порошковой металлургии можно получить стали, содержащие фазы на основе фуллерита C_{60} [3]. Нами изучены возможности формирования металлофуллеритовых фаз в порошковых материалах на основе железа при двух температурах его фазовых превращений.

В случае высокотемпературного фазового превращения исследовали прессовки из смеси железного порошка ПЖР 3.200.28 и частиц эвтектического чугуна. Образцы прессовали при давлении 600 МПа. Состав смеси железного порошка и эвтектического чугуна подбирали таким образом, чтобы содержание углерода в образцах составляло 1,2 %. Прессовки из смеси порошков железа и эвтектического чугуна спекали таким образом, чтобы при нагреве высокоуглеродистый компонент (чугун) расплавлялся, а низкоуглеродистый (железный порошок) оставался в твердом состоянии.

Для исследования превращения при относительно низкой температуре (850–900 °С) смеси готовили из порошка карбонильного железа Р-10, содержащего 1 % углерода, 8 % карбида титана и 2 % оксида кремния, вводимых как α -стабилизаторы.

Как видно из табл. 1, в процессе спекания образцов системы железо – чугун обнаружено зарождение неизвестной фазы. Большинство линий можно приписать кубической фазе с параметром ячейки $a=12,3 \text{ \AA}$, предположительно Fe_xC_{60} .

Наиболее вероятный путь образования металлофуллеритовой фазы при обработке прессовок из смеси железного порошка с фуллереном – диффузионный. Взаимодействие атомов железа с молекулами фуллерена C_{60} в структуре металлофуллерита Fe_xC_{60} , по-видимому, облегчает образование полимеризованных структур с параметром ячейки, уменьшенным по сравнению с ГЦК фазой C_{60} .

Таблица 1

Металлофуллеритовая фаза в образцах из смеси железного порошка с частицами чугуна после жидкофазного спекания

| № | d, Å | Г | hkl | a, Å |
|---|-------|-------|-----------------------------|-------|
| 1 | 18,0 | Ср. | $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ | 12,7 |
| 2 | 7,09 | Сл. | 111 | 12,28 |
| 3 | 4,14 | О.с. | 220 | 11,71 |
| 4 | 3,73 | Ср. | 311 | 12,37 |
| 5 | 3,56 | Сл. | 222 | 12,33 |
| 6 | 2,985 | О.сл. | 400 | 11,94 |
| 7 | 2,49 | Сл. | 422 | 12,19 |

Исследовано влияние легирующих элементов на высокотемпературный синтез фуллеренов. Для легирования были использованы как карбидообразующие (W, Cr), так и некарбидообразующие элементы (Ni, Mn, Cu). Легирующие элементы вводили в количестве 2, 6 и 10 % по массе.

Установлено, что наибольшее влияние на синтез фуллеренов оказывают медь и марганец, введенные в количестве 6 %. Все наблюдаемые линии относятся к ГЦК фазе с периодом решетки либо $(12,3 \pm 0,1)$ Å, либо $(14,4 \pm 0,1)$ Å (табл. 2).

Как показали исследования, активность синтеза фуллеренсодержащих фаз усиливается с увеличением пористости порошковой стали и уменьшением размера пор.

Повышение активности синтеза фуллеренов при уменьшении размера пор, очевидно, связано с тем, что по мере уменьшения радиуса кривизны поверхности пор растет лапласовское давление [3], которое приводит к существенному искажению кристаллической решетки графита и способствует ее перестройке.

Таблица 2

Индексирование дифрактограмм фуллеренсодержащих фаз, синтезированных в спеченных образцах из смеси порошков железа и чугуна

| Номер образца | I | d/n, Å | Фаза 1 | | Фаза 2 | |
|---------------|-----|--------|--------|-------|--------|-------|
| | | | hkl | a, Å | hkl | a, Å |
| 1 | Сл. | 7,09 | 111 | 12,30 | – | – |
| 2 | Ср. | 4,12 | – | – | 222 | 14,27 |
| 3 | Сл. | 3,74 | 311 | 12,30 | – | – |
| 4 | С. | 3,56 | 222 | 12,33 | 400 | 14,27 |
| 5 | Сл. | 3,34 | – | – | 331 | 14,56 |
| 6 | С. | 2,82 | 331 | 12,29 | – | – |
| 7 | Ср. | 2,53 | – | – | 440 | 14,31 |

Вероятно, в процессе спекания сначала формируется фуллерит на межфазных поверхностях и прежде всего на поверхности пор. По мере увеличения длительности спекания развивается процесс взаимодействия фуллеренов с железом с образованием соединения Fe_xC_{60} .

В результате спекания при 850–900 °С также обнаружено образование металлофуллеритов в стальной матрице, изготовленной на основе дисперсных механически легированных порошков с пористостью 17 % и размерами пор меньше 5 мкм. Большинство наблюдаемых линий относится к ГЦК фазе с параметром $14,4 \pm 0,1$ Å, что отличается от ГЦК фазы на основе C_{60} , у которой $a = 14,16$ – $14,2$ Å. Отличие параметров синтезированной фуллереновой фазы от ГЦК C_{60} можно объяснить внедрением в междоузлия атомов металлов (образованием металлофуллеритов или фуллеридов) (табл. 3).

Таблица 3

Индексация фуллереновой фазы, синтезированной в твердофазной порошковой системе на основе железа

| Номер образца | I | d, Å | Фаза | | Фаза | |
|---------------|------|------|------|-------|------|-------|
| | | | hkl | a, Å | hkl | a, Å |
| 1 | Сл. | 7,24 | 111 | 12,54 | 200 | 14,48 |
| 2 | Сл. | 4,27 | 220 | 12,08 | 311 | 14,16 |
| 3 | Сл. | 4,82 | - | - | 220 | 13,63 |
| 4 | Сл. | 4,14 | - | - | 222 | 14,34 |
| 5 | О.с. | 3,56 | 222 | 12,33 | 400 | 14,27 |
| 6 | С. | 3,34 | - | - | 331 | 14,56 |
| 7 | С. | 3,24 | - | - | 420 | 14,52 |
| 8 | С. | 2,96 | - | - | 422 | 14,50 |
| 9 | Ср. | 2,52 | - | - | 440 | 14,28 |

Предположительно локальное давление при малых размерах пор существенно искажает кристаллическую решетку графита и интенсифицирует синтез металлофуллеритов. В упругом приближении с учетом низкой величины модуля Юнга графита деформации могут достигать сотых долей процента. Кроме указанного влияния кривизны поверхности не исключено действие фазовых превращений матрицы, сопровождающихся изменениями объемов и давления, создаваемого в порах атомами водорода (среды спекания). Композиционный материал, упрочненный фуллеритами, обладает высокой износостойкостью.

Таким образом, в результате исследований установлено, что в процессе жидкофазного спекания порошковой композиции железо – чугун происходит синтез фуллеренсодержащих фаз; синтез фуллеренсодержащих фаз более активно идет в менее плотных образцах. Уменьшение раз-

мера пор способствует синтезу фуллеренов в порошковых сталях. Легирование порошковых железочугунных композиций марганцем и медью способствует синтезу фуллеренов по всему объему образцов. Наиболее активно синтез фуллеренов протекает в композициях, легированных 6 % марганца и меди. В процессе твердофазного спекания обнаружено образование металлофуллеритов при относительно низкой температуре.

Литература

1. Кузсев И. Р., Закиричная М. М., Самигуллин Г. Х., Мекалова Н. В. Фуллеренная модель структуры высокоуглеродистых сплавов на основе железа // *Металлы*, 1999. № 1. С. 74–79.
2. Осипов К. А., Белоусов О. К., Блинов В. М., Конверистый Ю. К., Пименов В. В. Физико-химические основы и экспериментальные исследования объемного легирования углеродными кластерами и фуллеренами сплавов на основе железа и других металлов // *Перспективные материалы*. 1996. № 6. С. 17.
3. Анциферов В. Н., Гилев В. Г., Оглезнева С. А., Шацов А. А. Низкотемпературный твердофазный синтез металлофуллеритов // *Перспективные материалы*. 2000. № 1. С. 11–15.

**SYNTHESIS FULLERENS IN CONDITIONS
OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS
IN POWDER ALLOYED STEELS**

L. M. Grevnov, S. A. Oglezneva

FSSE "Scientific Centre of powder metallurgy", Perm, Russia,
e-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru, osa@pm.pstu.ac.ru

Structural-phase transformations of carbon in powder steels are investigated. It is established, that at sintering in intervals of temperatures of phase transformations of iron there is a synthesis from carbon metallofullerites which quantity grows at increase in porosity, reduction of the sizes porous and alloying manganese and copper.

FLUORINATED CARBON NANOMATERIAL

S. A. Zhdanok¹, Z. Roslaniec³, B. P. Tarasov²,
A. P. Sontsau¹, V. E. Muradyan², A. V. Krauklis¹,
N. V. Polyakova², I. A. Zhukova¹, M. Kwiatkowska³,
P. P. Samtsou¹, I. S. Krylov¹

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, E-mail apsolntsev@rambler.ru

²Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia, E-mail muradyn@icp.ac.ru

³Szczecin Technical University, Szczecin, Poland, E-mail zbigniev.roslaniec@ps.pl

Carbon nanomaterial, produced in high voltage atmospheric discharge plasma was fluorinated in relatively mild conditions. Fluorinated materials, containing from 6 to 48 % of fluorine, were characterized.

In this paper is disclosed the process of fluorination of carbon nanomaterial, obtained in high voltage atmospheric pressure discharge plasma and properties of the fluorinated material.

TEM and X-ray diffractogram of the initial carbon nanomaterial are presented in figs. 1, 2.

Carbon nanomaterial (CNM), produced in high voltage atmospheric pressure discharge plasma [1] was fluorinated in a Ni reactor at a temperature of about 80 °C in a flow of F₂ diluted with N₂ (1:10).

Depending on the time of fluorination the samples with the fluorine content from 6 up to 48 wt. % were obtained.

Electron diffractograms of CNM with different fluorine content are presented in fig. 3.

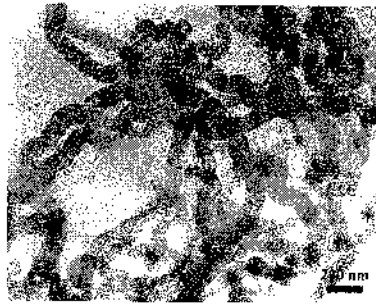


Fig. 1. TEM of the initial carbon nanomaterial. Mean diameter of nanoparticles is about 100 nm

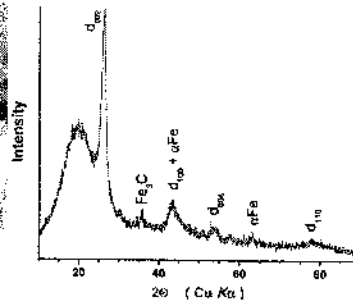


Fig. 2. X-ray diffractogram of the initial carbon nanomaterial. Interlayer distance is 0.34 nm

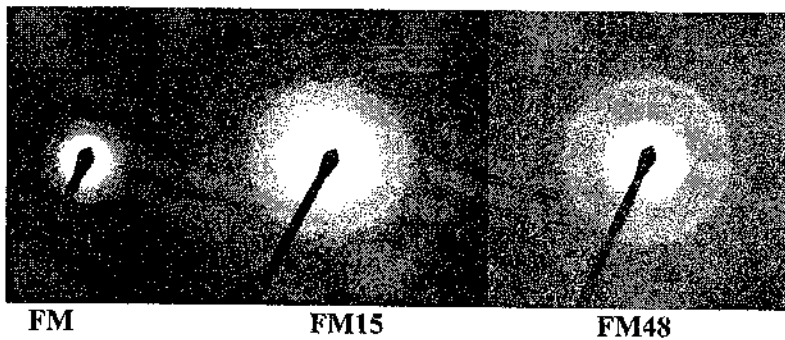


Fig. 3. Electron diffractograms of CNM with different fluorine content
Sample d002 (nm); FM22.3 0.353; FM33.5 0.645; FM48 0.67

It may be seen from this data that interlayer distance d_{002} is increased with increasing of fluorine content. It may be explained by the fact that fluorination take place over carbon nanoparticle volume. It also is confirmed by TEM images of fluorinated CNM, presented in fig. 4.

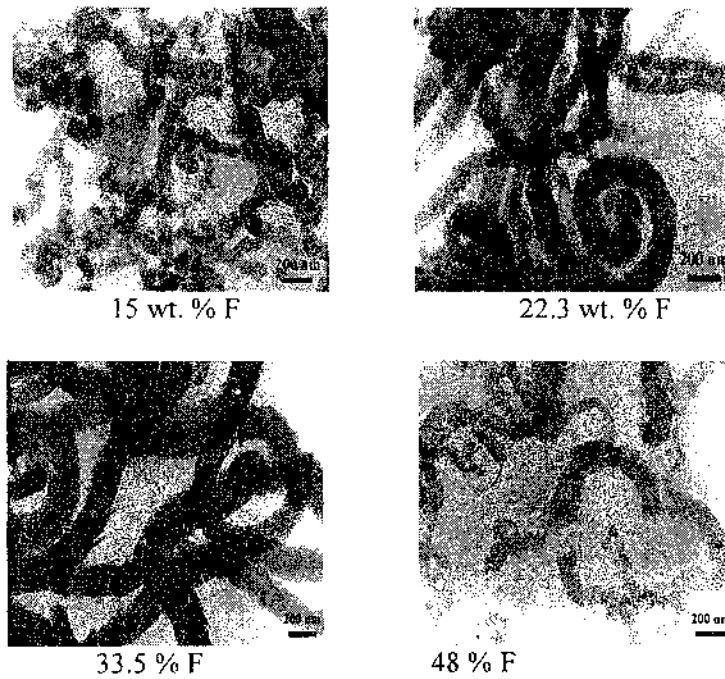
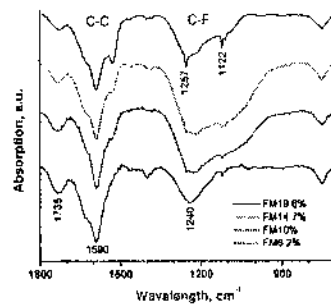


Fig. 4. TEM images of fluorinated CNM

Increasing of fluorine content results in increasing of nanoparticles dimensions. At fluorine content more than 40 % carbon nanoparticles are destroyed.

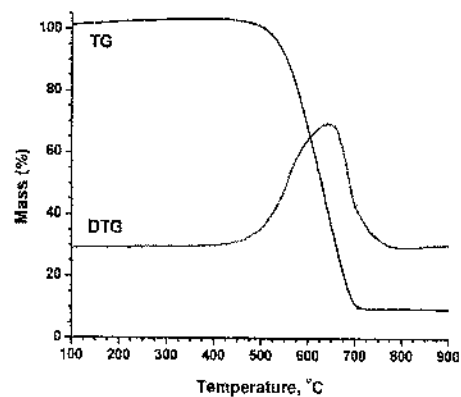
IR spectra of the fluorinated CNM (fig. 5) shows bands of C-C links and C-F links.



The width of asymmetric absorption band C-F link of fluorinated CNM is increased with increasing the fluorine content in a sample.

Fig. 5. IR spectra of the fluorinated CNM

Oxidation thermograms of CNM before and after fluorination are presented on figs. 6, 7.



More than 500 °C – oxidation of the sample with the maximum (640 °C) in a DTG curve.

Fig. 6. Oxidation thermogram of the initial CNM

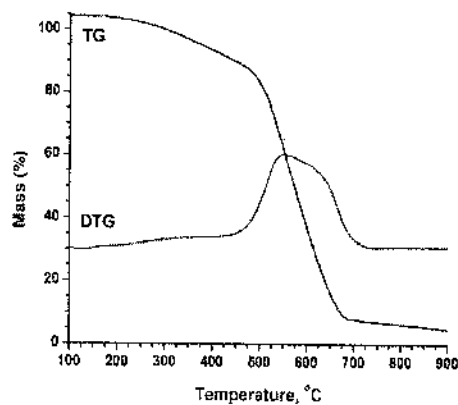


Fig. 7. Oxidation thermogram of the CNM with fluorine content 19.6 %

For fluorinated specimen at 100–460 °C destruction of fluorinated material and evolution of gaseous fluorocarbons take place. More than 480 °C – oxidation of the sample with the maximum (550 °C) in a DTG curve.

Then we are presenting sorption properties of the fluorinated CNM. Pores volume of the initial and fluorinated CNM

is presented in the Table and pore size distribution curves of CNM with different fluorine content are presented in fig. 8.

Table 1

Pores volume of CNM before and after fluorination

| Sample | S_{spec} m ² /g | Vol _{pores} cm ³ /g | Vol _{impores} cm ³ /g (%) |
|---------|-------------------------------------|---|---|
| FM | 166 | 0.43 | $3.5 \cdot 10^{-2}$ (8.1) |
| FM6.2% | 178 | 0.37 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ (6.5) |
| FM10% | 185 | 0.4 | $2.9 \cdot 10^{-2}$ (7.3) |
| FM14.7% | 190 | 0.4 | $3.2 \cdot 10^{-2}$ (7.9) |
| FM19.6% | 180 | 0.3 | $3.2 \cdot 10^{-2}$ (10.7) |

The volume of pores of fluorinated CNM varies lightly (180–190 m²/g). Pores with the diameters ranging in 1.5–2.0 nm also are observed at increasing the fluorine content.

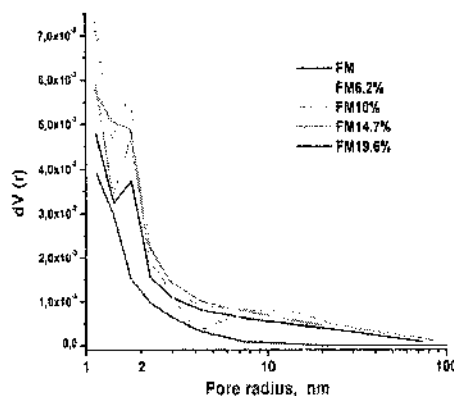


Fig. 8. Pore size distribution curves of CNM with different fluorine content

Fluorinated CNM with the fluorine content of 6–55 wt. % were prepared. Samples were characterized by methods of X-ray diffraction, electron microscopy, oxidative thermogravimetry, IR-spectroscopy and adsorption of nitrogen.

It has been shown, that fluorinated CNM have C–F bonds with different degree of ionicity and exhibit the interlayer distance.

The fluorination of carbon nanotube view as a first stage of their chemical functionalization.

Presented research was financed from INTAS Grant №04-80-6932.

Referencies

1. Zhdanok S. A., et. al. Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology”. St. Petersburg, Russia, 27–29 May, 2002.

ФТОРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ

С. А. Жданок¹, З. Росланец³, Б. П. Тарасов²,
А. П. Солнцев¹, В. Е. Мурадян², А. В. Крауклис¹,
Н. В. Полякова², И. А. Жукова¹, М. Квятковска³,
П. П. Самцов¹, И. С. Крылов¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, apsolntsev@ Rambler.ru

²Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, muradyan@icp.ac.ru

³Технический университет Щетина, Щетин, Польша,
zbigniev.roslaniec@ps.pl

Углеродный наноматериал, полученный в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления, профторирован в относительно мягких условиях. Охарактеризованы фторированные материалы, содержащие от 6 до 48 % фтора.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ SiO_x
НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ**

В. В. Баркалин¹, В. В. Нелаев², А. С. Чашинский³

¹Белорусский научно-технический университет, Минск,
Беларусь, barkaline@yahoo.com

²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь,
nvv@bsuir.unibel.by

³Объединенный институт проблем информатики НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, cyber@tut.by

Методом молекулярной динамики исследовано получение подзатворного диэлектрика SiO_x в транзисторах на углеродных нанотрубках. Показано, что для выращивания качественного атомно-тонкого диэлектрика на нанотрубке целесообразно использовать пироксеновые цепочки. Цепочки должны быть связаны между собой мостиковыми кислородными атомами при использовании поворотных форм связей (не менее четырех на нанотрубку). Силикатная оболочка термостабильна и может быть многослойной.

Углеродные нанотрубки (CNT) в качестве каналов нанотрубных полевых транзисторов (CNTFET) являются перспективным элементом наноэлектронных устройств. Предложены две модификации CNTFET. Первая содержит электрод затвора над проводящим CNT каналом, отделен-

ным слоем диэлектрика SiO_2 толщиной 15–20 нм [1]. Другая представляет собой структуру с обратным смещением затвором и более тонким (~2–5 нм) диэлектриком [2]. Для обеих модификаций существенна разработка технологии системы SiO_x -на-CNT.

Мощным средством исследования основанных на CNT систем является метод молекулярной динамики. Для ковалентно связанных молекулярных систем применяются валентные силовые поля, базирующиеся на многочастичных межатомных взаимодействиях. В работе использовался потенциал MM+ [3].

Получение оксида кремния на CNT требует изучения химических взаимодействий в молекулярных системах из атомов C, Si и O. Как следует из данных о прочности соответствующих химических связей в цепочечных гомо- и гетерополимерах (табл. 1), структура SiO_x -на-CNT должна состоять из подсистемы C–C связей (CNT) и подсистемы на основе связей Si–O, соединенных –O– мостиками в цепочках –C–O–Si–. Это означает, что оксидирование нанотрубок может быть существенной частью технологии SiO_x -на-CNT.

Таблица 1

Энергии связей C, Si и O

| Связь | Энергия связи, ккал/моль |
|-------|--------------------------|
| Si–O | 89,3 |
| C–C | 80,0 |
| O–C | 79,0 |
| Si–C | 57,6 |
| Si–Si | 45,0 |
| O–O | 34,0 |

Базовой структурой различных форм соединений Si–O является тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Полисиликаты содержат множество атомов O в мостиковой форме, которые соединяют атомы Si в олигомерные или полимерные структуры [4]. Для образования полисиликатов из тетраэдрической формы удаляются «лишние» кислородные атомы, при этом оставшиеся должны образовать мостиковые связи. С их помощью могут быть получены, в частности, линейные полимеры $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, называемые пироксенами. Если процесс образования боковых связей между пироксеновыми цепочками продолжить, создаются двумерные листовые силикаты, содержащие анионы $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$. Листы могут объединяться в трехмерные слоистые структуры, которые после исключения терминального кислорода образуют массив диоксида кремния $[\text{SiO}_2]_n$. Таким образом, происходит последовательное снижение величины атомного отношения O/Si с 4:1 в ортосиликатах до 2:1 в оксиде кремния путем уменьшения числа терминальных атомов кислорода, приходящихся на каждый атом кремния. Чем ниже величина отношения O/Si, тем более полимеризованной становится структура силиката.

Для моделирования слоя SiO_x на нанотрубках генерировались нанотрубки с различной хиральностью $\{n,m\}$. Длины всех трубок составляли $\approx 50 \text{ \AA}$ с диаметром $\approx 14 \text{ \AA}$. Их геометрия оптимизировалась до достижения градиента потенциала менее $0,01 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{\AA})$ на атом, при этом существенного искажения формы трубок не происходило. Далее методом молекулярной динамики были изучены взаимодействия между CNT и различными соединениями Si–O. Показано, что листовый силикатный слой, размещенный около CNT, сначала охватывает ее, а затем выталкива-

ет из образовавшегося силикатного «кармана». По-видимому, силикатные листы $(\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-})_n$ непосредственно не могут использоваться для получения подзатворного диэлектрика. Наиболее многообещающими силикатными формами с этой точки зрения представляются циклический силикат $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ и квазистабильные пироксеновые цепочки $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$. Показано, что в случае цепочек когезионная энергия системы силикат-нанотрубка в два раза больше, чем в случае колец. В процессе сорбции цепочки ориентируются вдоль нанотрубок и образуют стабильную квазикристаллическую структуру (рис. 1), силикатные кольца в поле CNT – аморфную структуру.

Следующей стадией синтеза диэлектрика SiO_x на нанотрубке является удаление лишних терминальных атомов кислорода и образование мостиковых связей между цепочками пироксена и между ними и нанотрубками. При этом цепочки существенно деформируются, что требует значительных энергетических затрат.

При моделировании была обнаружена возможность формирования поворотных связей между пироксеновыми цепочками, которые снижают энергетическую стоимость исключения терминальных атомов кислорода при образовании неплоских силикатных листов (рис. 2). На основе таких поворотных связей вокруг нанотрубки можно получить как однослойные (рис. 3), так и многослойные цилиндрические силикатные оболочки.

Показано, что каждая трубка характеризуется оптимальным числом цепочек, создающих оболочку, для которого энергия связи оболочки с трубкой, приходящаяся на одну цепочку, максимальна (рис. 4).

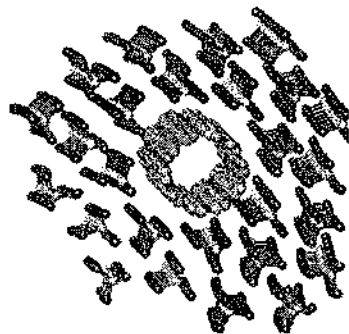


Рис. 1. Цепочки Si_nO_{2n} в полсе нанотрубки

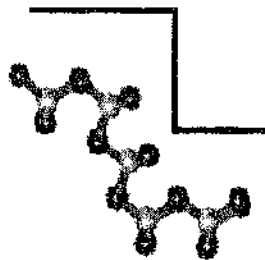


Рис. 2. Поворотные связи между цепочками

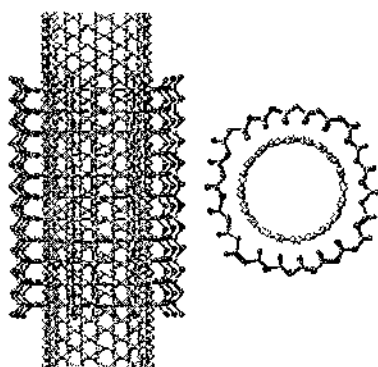


Рис. 3. Идеальная однослойная силикатная оболочка вокруг CNT

При температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ нанотрубки становятся нестабильными и на воздухе разлагаются с образованием диоксида углерода. В то же время силикаты стабильны до температур выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, при нагревании структур, показанных на рис. 3, в принципе, можно получить силикатные

нанотрубки. Такие трубки оказываются очень стабильными и не коллапсируют при отжиге вплоть до температуры $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Их можно рассматривать как реализацию силикатных нанотрубок. Ориентированные массивы таких силикатных трубок очень интересны с точки зрения разработки фотонных и фононных одномерных кристаллов.



Рис. 4. Энергия связи на цепочку от числа цепочек

Литература

1. Wind S. J. Vertical scaling of CNTFET using top gate electrodes // *Applied Physics Letters*. 2002. No. 20. Pp. 3817–3819.
2. Bachtold E. J., Hadley P. Fabrication and electrical characterization of top gate CNTFET // *Science*. 2001. No. 294. Pp. 1317–1319.
3. HyperChem Release 7 for Windows, Hypercube, Inc., Publication HC70-00-01-00, January, 2002.
4. Henry M. Retrosynthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks // *Coordination Chemistry Reviews*. 1998. No. 178. Pp. 1109–1163.

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF GROWING SiO_x DIELECTRIC ON CARBON NANOTUBES

V. V. Barkaline¹, V. V. Nelayev², A. S. Chashinski³

¹Belarusian scientific and technical university, Minsk, Belarus,
barkaline@yahoo.com

²Belarusian state university of computer science and radio
electronics, Minsk, Belarus, nvv@bsuir.unibel.by

³The incorporated institute of problems of computer science of
NAS of Belarus, Minsk, Belarus, syber@tut.by

On the basis of molecular dynamics the technology of SiO_x dielectric CNT transistor was simulated. Pyroxene chains are shown to be most promising initial stage for growing atomic-thin dielectric due to their ability to orient themselves along CNT. Then the chains must be bonded by bridge oxygen atoms with no less than four special turning configurations of bonds for every tube. Every tube is shown to have certain optimal number of pyroxene chains in corresponding silicate shell. Such shells are stable with respect to annealing and could be multilayered.

**РОЛЬ ОКОНЕЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
В АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ**

А. С. Чашинский¹, В. В. Баркалин²

¹Объединенный институт проблем информатики НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, syber@tut.by

²Белорусский научно-технический университет, Минск,
Беларусь, barkaline@yahoo.com

Представлены результаты исследования адсорбционных взаимодействий пучков углеродных нанотрубок с молекулами газов. Методами молекулярной динамики обнаружено свойство селективной проницаемости таких пучков. Предложены пути использования данного эффекта.

В настоящее время большой интерес вызывает возможность использования наноструктурированного углеродного материала в качестве сорбента газовых молекул вследствие большой площади поверхности, доступной для адсорбции (на единицу массы) и высокой чувствительности нанотрубного материала к адсорбированным молекулам и радикалам. Указанные факторы определяют перспективность разработок высокочувствительных сверхминиатюрных газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок [1].

Для исследования адсорбционных свойств углеродных нанотрубок в работе использовался метод молекулярной динамики, позволяющий применять классические

уравнения движения для вычисления энергии и равновесной геометрии нанообъектов и их молекулярной динамики. Потенциальная энергия межатомного взаимодействия зависит от параметров ковалентных (длины и углы связей, торсионные углы) и нековалентных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, электростатические взаимодействия и водородные связи).

Расчеты проводились на основе эффективного потенциала MM+, подходящего для моделирования углеродного нанотрубного материала. При этом он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассматриваемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи.

Моделирование адсорбции молекул газа на пучке нанотрубок заключалось в поиске глобального минимума потенциальной энергии системы на основе алгоритмов многомерной оптимизации. Из полученных таким образом данных вычислялись основные параметры адсорбции.

Моделирование проводилось на трубках, закрытых наиболее подходящими по геометрии фуллереновыми крышками с одной стороны. Обнаружено, что при адсорбции газов на пучке нанотрубок важно учитывать взаимное расположение крышек нанотрубок, в частности входящих в их состав пятигранников (рис. 1, 2).

Моделирование проводилось на пучке нанотрубок {10,10} с минимальным межтрубным расстоянием 0,334 нм. Газ свободно проникает между углеродными трубками, когда пятигранники расположены на наибольшем расстоянии от центральной оси межтубулярной полости, на которой находятся адсорбционные минимумы (рис. 1). Однако при изменении положения пятигранников

путем поворота труб на угол γ увеличивается энергия системы вплоть до появления энергетического барьера на входе пучка (для CO угол $\gamma \sim 290$, для O₂ угол $\gamma \sim 340$). Из рис. 3 и 4 видно, что в этом случае молекула газа не может ни покинуть области между нанотрубками в пучке, ни проникнуть в нее извне.

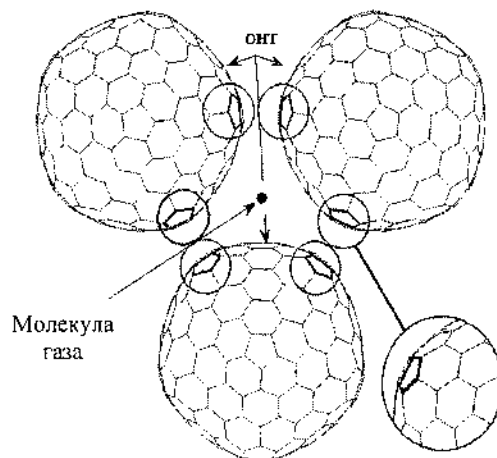


Рис. 1. Попарно совмещенные пятиугольники крышек параллельных нанотрубок {10,10} в пучке

Если трубки в пучке расположены так, как показано на рис. 1, газы проникают сквозь пучок, а при расположении нанотрубок, представленном на рис. 2, проникновение отсутствует (рис. 3 и 4).

Таким образом, селективность углеродного материала существенно зависит от наличия у них крышек и их формы.

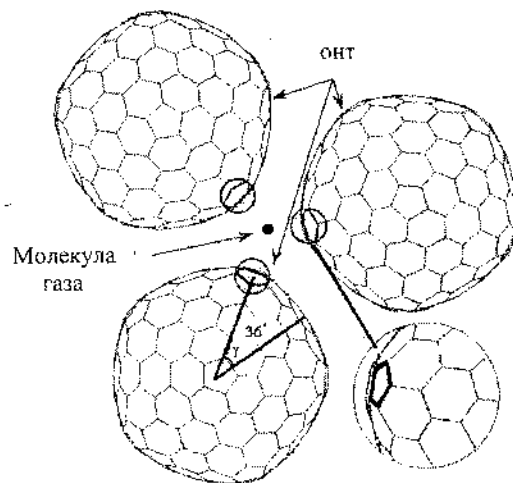


Рис. 2. Тройка совмещенных пятиугольников крышек параллельных нанотрубок {10,10} в пучке

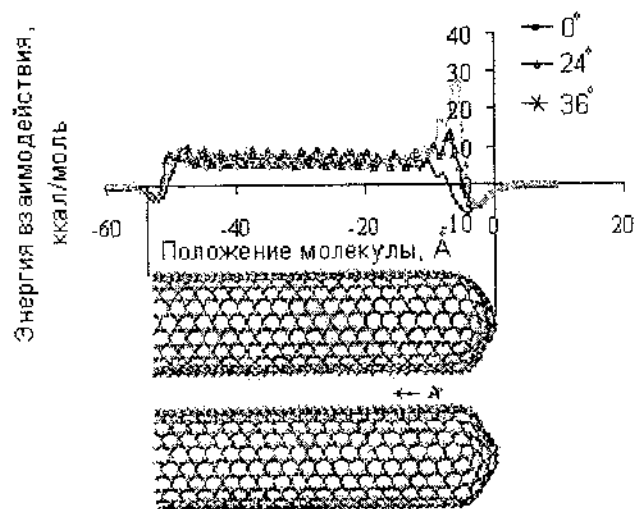


Рис. 3. Взаимодействие молекулы оксида углерода с углеродными нанотрубками

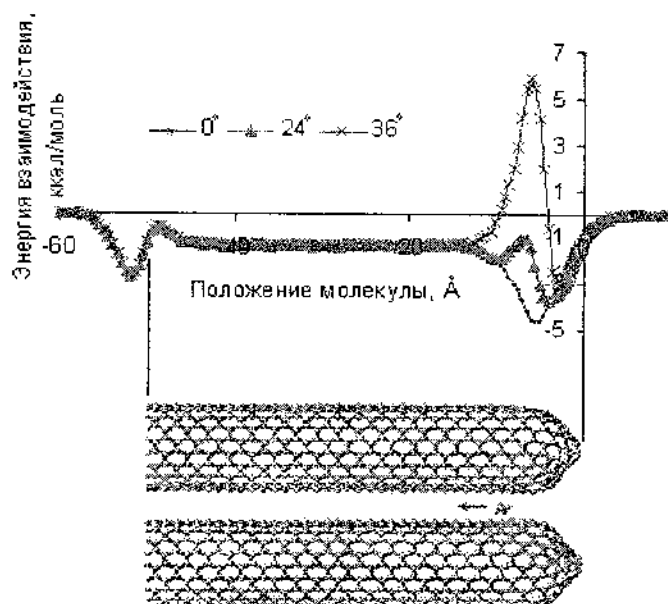


Рис. 4. Взаимодействие молекулы кислорода с углеродными нанотрубками

Результаты исследования показывают, что углеродный наноматериал с контролируемой геометрией углеродных нанотрубок может применяться в селективных сенсорах, молекулярных ситах и хроматографах с регулируемой газопроницаемостью, а также в контейнерах для хранения газообразного топлива и катализаторов. Аналогичного эффекта можно ожидать и при использовании вместо фуллереновых крышек других молекулярных объектов.

Литература

1. Баркалин В. В., Паутино А. А., Чашинский А. С. Акустические и адсорбционные свойства наноструктурированного углеродного материала // E-MRS Fall Meeting 2004: Сб. материалов. 2004. С. 79–81.

ROLE OF TERMINAL STRUCTURE ELEMENTS OF CARBON NANOTUBES IN GAS ADSORPTION

A. S. Chashinski¹, V. V. Barkaline²

¹The incorporated institute of problems of computer science of
NAS of Belarus, Minsk, Belarus, syber@tut.by

²Belarusian scientific and technical university, Minsk, Belarus,
barkaline@yahoo.com

The results of molecular dynamics study of the adsorption interactions of gas molecules are presented. Intriguing property of selective penetrability of the fiber of nanotubes is described. Some applications of the effect are proposed.

**ЭФФЕКТ ДИСПЕРСИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ СЕНСОРАХ
НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

В. В. Баркалин

Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь, barkaline@yahoo.com

Обсуждаются перспективы ориентированных массивов углеродных нанотрубок в химической сенсорике с акустическим информационным сигналом в частотном диапазоне 100–1000 МГц. Массивы рассматриваются как наноструктурированная дисперсная среда с межтрубными молекулярными взаимодействиями, модулированными внешними молекулами между трубками. Эти взаимодействия изменяют упругие свойства массива. Оценена химическая чувствительность таких систем.

Наиболее интересными с точки зрения разработки химических сенсоров с акустическим выходом являются свойства упорядоченных массивов углеродных нанотрубок. Такие массивы рассматриваются как наноструктурированная дисперсная среда, связанная межмолекулярными взаимодействиями нанотрубок, которая моделируется молекулами внешней среды, занимающими пространство между ними, что приводит к изменению акустических и поляризационных свойств массива.

Работа химических сенсоров на акустических волнах (АВ) обусловлена влиянием физически или химически адсорбированных молекул на геометрические, электрические и упругие свойства газочувствительного слоя ПАВ структуры, а также на изменение нагружения поверхности подложки, несущей ПАВ (рис. 1).

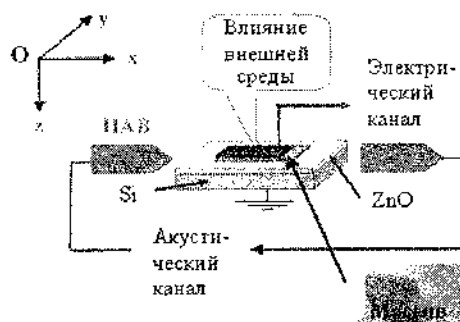


Рис. 1. Схема работы сенсора с чувствительным слоем на основе массива нанотрубок

Эти эффекты приводят к изменению фазовой скорости ПАВ, определяющему выходной сигнал сенсора. Показано, что для ПАВ, распространяющейся вдоль оси Ox , связь между относительным изменением фазовой скорости ПАВ и изменениями акустических свойств газочувствительного слоя представлена соотношением [1]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} = & \frac{kh}{\rho V^2} \left\{ C_{11} A \left(\frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta C_{11}}{C_{11}} \right) + C_{66} B \left(\frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta C_{66}}{C_{66}} \right) + \right. \\ & \left. + C_{55} C \left(\frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta C_{55}}{C_{55}} \right) \right\} - \frac{k}{\rho} (A + B + C) \Delta m + \\ & + \frac{D}{2\rho V^2} \left\{ \Delta(C_{12} - C_{66}) \frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\partial(C_{12} - C_{66})}{\partial y} \Delta h \right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь h , C_{11} , C_{12} , C_{55} , C_{66} – толщина и упругие модули слоя в системе Охуз (рис. 1); m – поверхностная плотность слоя; ρ – плотность подложки; A , B , C , D – параметры; k – волновое число АВ. Величины A , B , C , D для разных ориентаций кремниевой подложки даны в табл. 1. Всегда $A < B < C$. Объемная доля нанотрубок в слое будет обозначаться через ξ . Плотность слоя может быть представлена

$$m = m^{ad} (1 - \xi) + m^{tube} \xi, \quad (2)$$

где m^{ad} и m^{tube} – поверхностные плотности адсорбата и нанотрубок соответственно.

Таблица 1

| Углы Эйлера, град | | | 100 А | 100 С | 100 В | 100 D |
|-------------------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| λ | μ | θ | | | | |
| 45 | 90 | 90 | 11,3 | 16,5 | 0,0 | 0,0 |
| 45 | 90 | 35 | 5,1 | 13,7 | 0,3 | 0,0 |
| 45 | 90 | 0 | 4,1 | 12,2 | 0,0 | 0,0 |
| 45 | 54,74 | 0 | 3,1 | 9,3 | 1,6 | -2,2 |
| 0 | 0 | 45 | 10,2 | 18,5 | 0,0 | 0,0 |
| 0 | 0 | 0 | 11,6 | 17,4 | 0,0 | 0,0 |

Определены эффективные упругие модули слоя:

$$C_{ij} = C_{ij}^{inter} (1 - \xi) + C_{ij}^{tube} \xi, \quad (3)$$

где C_{ij}^{inter} , C_{ij}^{tube} – эффективные упругие модули среды в пространстве между трубками и самих трубок соответственно. Методом молекулярной динамики оценены эффективные упругие модули одностенных нанотрубок хиральности {10,10}:

$$C_{11}^{tube} = 3,855 \cdot 10^{10} \text{ Па}, C_{12}^{tube} = C_{13}^{tube} = 2,065 \cdot 10^{10} \text{ Па},$$

$$C_{33}^{tube} = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ Па}, C_{44}^{tube} = 0,895 \cdot 10^{10} \text{ Па}.$$

Из (3) следует, что максимальный модуль C_{33}^{tube} не дает вклада в выходной сигнал сенсора при вертикальной ориентации трубок в слое. Для увеличения чувствительности сенсора предлагается использовать массивы трубок, наклоненных в сторону направления распространения ПАВ.

Модули C_{IJ}^{inter} можно представить в виде

$$C_{IJ}^{inter} = C_{IJ}^{vdW} + C_{IJ}^{bond}, \quad (4)$$

C_{IJ}^{vdW} – вклад ван-дер-ваальсовых сил, а C_{IJ}^{bond} учитывает вклад химических связей между нанотрубками вследствие химически адсорбированных молекул и комплексов (рис. 2).

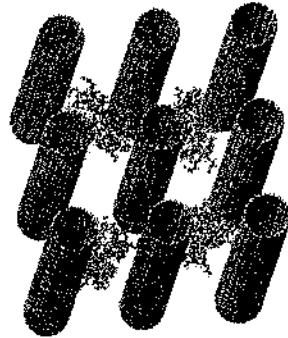


Рис. 2. Массив нанотрубок с адсорбированными молекулами (ингибитор бычьего панкреатита)

Дисперсионный вклад в упругие модули может быть оценен на основе общей теории межмолекулярных взаимодействий [2]. Для полупроводниковых труб, расстояние между которыми превосходит диаметр, но меньше длины характеристической электромагнитной волны λ_C , запишем ван-дер-ваальсову энергию массива:

$$E_{vdW} = -C_s Nzh(1 + \Pi)/4a^2 d^5, \quad (5)$$

где N – число нанотрубок в массиве, z – число ближайших соседей трубки, Π – модулирующий вклад внешних молекул, внедренных в массив, C_s – постоянная. Вычисление C_s и Π требует квантово-механического подхода [3] и включает анализ дисперсионных взаимодействий между элементарными блоками нанотрубок определенной длины a , которые могут состоять из десятков атомов. Элементарные блоки нанотрубок взаимодействуют по закону Лондона $E = -C_s/r^6$. Для “пустого” массива $\Pi = 0$ и $C_s \approx (1,5-3,0) \cdot 10^3$ ккал/моль (расстояние в Å).

Для металлических нанотрубок их взаимодействие определяется делокализованными π -орбиталями, энергия такого взаимодействия выражена как

$$E_{vdw} = -C_m N z h^5 (1 + \Pi) / d^p, \quad p = 3-6. \quad (6)$$

Энергия химических связей массива определяется химической природой адсорбированных молекул:

$$E_{bond} = 0,5 N z \alpha Q (d - d_0)^2, \quad (7)$$

где α – вероятность образования связи между ближайшими трубами, Q – силовая постоянная, d_0 – равновесная длина связей. Эффективные модули C_{ij}^{inter} могут быть найдены дифференцированием энергии взаимодействия, например

$$C_{11}^{inter} = d^2 \frac{\partial^2}{\partial d^2} \left(\frac{E_{vdw} + E_{bond}}{hS} \right), \quad (8)$$

S – площадь поверхности подложки, занятая массивом.

Основанные на массивах нанотрубок химические сенсоры имеют широкий динамический диапазон (до 20 % величины выходного сигнала) и управляемую специфич-

ность. Для ее дальнейшего повышения могут быть использованы химически функционализированные нанотрубы.

Литература

1. Barkaline V. V. Carbon nanotubes' arrays based Surface Acoustic Wave chemical sensor element // Proc. of Eurosensors XIX Intern. Conf. 2005. Pp. 2–4.
2. Лабунов В. А., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е. Л. Управляемый синтез, локализация и ориентация углеродных нанотрубок в электрическом поле // Металл, оборудование, инструмент. 2005. С. 20–22.
3. Каплан И. Г. Введение в теорию внутримолекулярного взаимодействия. М.: Наука. 1982. 187 с.

THE EFFECT OF LONDONS' FORCES IN ACOUSTOELECTRONIC SENSORS BASED ON ORIENTED ARRAYS OF CARBON NANOTUBES

V. V. Barkaline

¹Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Prospects of carbon nanotubes' oriented arrays in chemical sensorics are studied from the viewpoint of acoustic pickup of 100–1000 MHz frequency range. Nanotube arrays are understood as nanostructured dispersion medium bonded by intertube molecular interactions modulated by external molecules between nanotubes changing elastic properties of the array. Sensitivity coefficients of such systems are estimated.

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**С. А. Филатов, А. А. Гункевич, Г. С. Ахремкова,
Г. С. Кучинский, М. Н. Долгих**

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, fil@hmti.ac.by

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены характер плавления и кристаллизации полиэтилена и композитов на его основе, содержащих в качестве наполнителя углеродные нанотрубки. Установлено, что для композитов температура эндотермического эффекта фазового перехода соответствует температуре плавления полиэтилена, тогда как температура термоокислительной деструкции снижается.

Введение наноструктур в полимерные вещества интересно прежде всего тем, что даже при небольших концентрациях удается сильно изменить разнообразные свойства материала – механические, термические, оптические и т. д. [1]. Наполнители нанометровых размеров влияют на процесс формирования надмолекулярной структуры полимера, и их присутствие в уже сформированном полимере сложным образом сказывается на ряде его характеристик [2].

В настоящей работе исследовано влияние модифицирования углеродными нанотрубками полиэтилена на ха-

рактиер плавления композита. В качестве исходного материала использовали полиэтилен высокого давления базовой марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77). Методика синтеза композитов заключалась в смешивании в определенных пропорциях суспензии углеродных нанотрубок, диспергированных в органическом растворителе (параксилоле), с раствором полиэтилена в этом же растворителе при температуре 130 °С. Полученные образцы содержали 0,01; 0,5 и 1,5 мас. % углеродных нанотрубок.

Исследования композитов проводились на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 в атмосфере воздуха и аргона. В качестве эталонного вещества при калибровке калориметра использовался сапфир. Масса навески бралась в пределах 2,5–5 мг. Сканирование образцов выполнялось в широком интервале температур (от 40 до 400 °С) при равномерном нагревании (охлаждении) со скоростью 10 °С / мин.

Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полиэтилена и композитов в атмосфере воздуха представлены на рис. 1. Как видно, для всех образцов наблюдается эндотермический пик при $T_{\text{мин}} = 108$ °С, за которым следуют экзотермические пики: один при нагревании до 300 °С и два – до 400 °С. Эндотермический пик обусловлен плавлением полимера (температура плавления полиэтилена высокого давления 108–115 °С), происходящим в сравнительно узком температурном интервале (90–108 °С).

Экзотермические пики связаны с окислением и термической деструкцией полимера. Сложные пики в интервале температур 200–245 °С вызваны, очевидно, в первую очередь образованием кислородсодержащих групп, хотя не

исключено одновременное протекание деструктивных процессов.

При нагревании образцов 1, 2 выше ~ 300 °С отмечен экзотермический эффект в виде пика при $T_{\text{макс}} = 365$ и 385 °С соответственно. Происходит термическая деструкция – разложение полимера. Интенсивность процесса возрастает. Для образца, содержащего углеродные нанотрубки (рис. 1, кривая 2), температура максимума пика смещается в область более низких температур на ~ 25 °С.

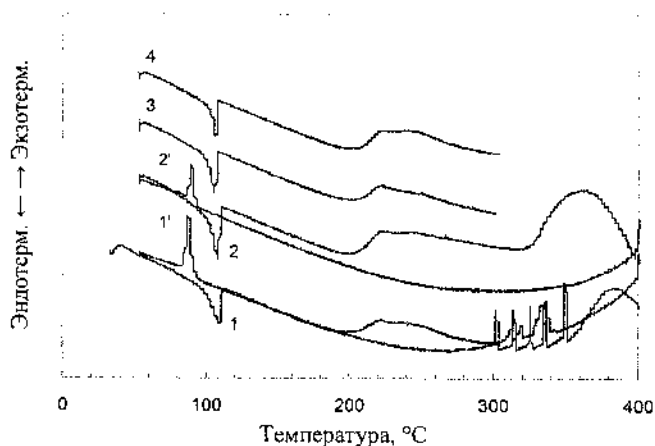


Рис. 1. Термограммы ДСК полиэтилена высокого давления с различным содержанием углеродных нанотрубок: 1 – 0 %, 2 – 0,01; 3 – 0,5; 4 – 1,5 (среда – воздух); 1–4 – нагревание, 1', 2' – охлаждение

Вполне вероятно, что при нагревании полимера не выше 400 °С в процессе термической деструкции происходит разрыв не всех связей С–С, а только части из них. При этом образуются крупные фрагменты макромолекул с кислородсодержащими концевыми группами. При последующем охлаждении фрагменты макромолекул способны

образовывать кристаллическую фазу, на что указывает экзотермический пик на термограммах охлаждения (рис. 1, кривые 1' и 2').

В атмосфере аргона (рис. 2) экзотермические пики на термограммах нагревания полиэтилена не наблюдались. Это подтверждает окислительный характер реакций, протекающих в атмосфере воздуха. Очевидно, механизмы термической деструкции в атмосфере воздуха и аргона различны.

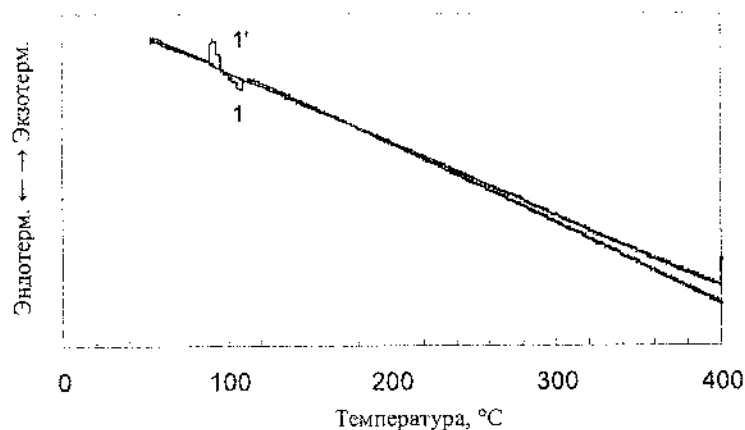


Рис. 2. Термограммы ДСК полиэтилена высокого давления: 1 – нагревание, 1' – охлаждение (среда – аргон)

Термическая обработка полиэтилена (нагрев до 300 °С) приводит к изменению характера термограмм. На рис. 3 показаны термограммы полиэтилена при последовательном нагревании вначале до 300 °С, а затем до 400 °С в атмосфере воздуха. Как видно, пик в интервале температур 200–220 °С при повторном нагревании образца исчезает.

Вероятно, протекающие в результате теплового воздействия различные физико-химические процессы вызывают ряд необратимых изменений в химическом и структурном составах исходного материала, что отражается на характере кривых нагрева – охлаждения.

Следует отметить, что температура максимума экзотермического пика на кривых охлаждения не соответствует температуре плавления исходных материалов. Для кристаллизации полимеров из расплава требуется переохлаждение, эквивалентное $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. В то же время скорость кристаллизации всех исследованных образцов (рис. 1) достигает максимума при температуре $T_{\text{макс}} = (0,82-0,83) T_{\text{пл}}$.

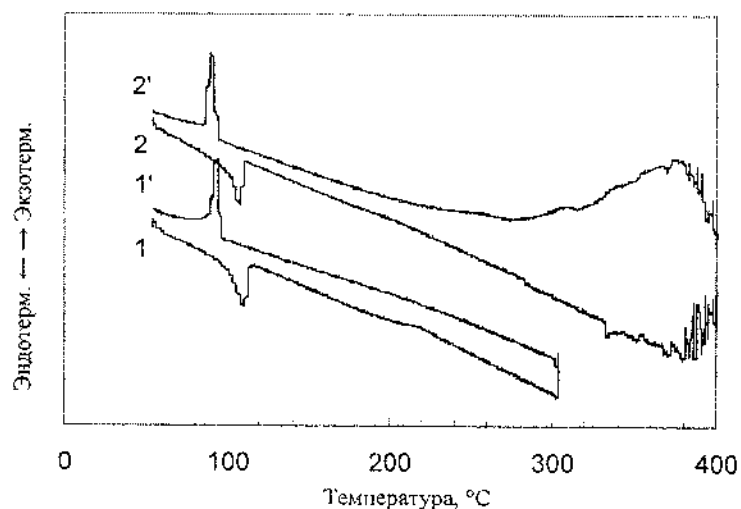


Рис. 3. Термограммы ДСК полиэтилена высокого давления (среда – воздух); 1, 2 – нагревание, 1', 2' – охлаждение

На основании анализа термограмм установлено, что введение в полиэтилен высокого давления до 1,5 % углеродных нанотрубок не оказывает существенного влияния

на температуру фазовых переходов (плавления и кристаллизации) композитов. В то же время наблюдается снижение температуры деструкции полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками.

Литература

1. Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology / Ed. W. A. Goddard, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, G. J. Iafrate. CRC Press. London – N. Y. – Washington, 2003. 755 p.
2. Яновский Ю. Г., Никитина Е. А., Теплухин А. В., Басистов Ю. А., Филипенков П. А., Карнет Ю. Н. Новые компьютерные технологии для моделирования структуры и микромеханических свойств гетерогенных вязкоупругих полимерных сред // Физическая мезомех. 2003. Т. 6, № 4. С. 129–142.

**THE INFLUENCE OF CARBON NANOSTUFFES
ON TEMPERATURES OF PHASE TRANSITIONS
FOR POLYMERIC COMPOSITES**

**S. A. Filatov, A. A. Gunkevich, G. S. Akhremkova,
G. S. Kuchinskij, M. N. Dolgikh**

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus, fil@hmti.ac.by

The nature of the melting and crystallization of polyethylene and composites of it with carbon nanotubes was studied on the base of the DSK method. It was determined that for that sort of composites the temperature of the endothermic effect of the phase transition is corresponding to the polyethylene melting temperature, whereas the thermal-oxidative degradation temperature is falling.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ
КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОСТРУКТУРНЫЙ УГЛЕРОД**

**С. В. Волков, В. М. Огенко, Л. В. Дубровина,
О. В. Голдун**

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина,
lysyuk@ionc.kar.net

Синтезированы микропористые композиты, представляющие собой остов из высокодисперсного диоксида кремния, покрытый наноструктурным углеродом. Свойства композитов зависят от конформации макромолекул полистирола, являвшегося прекурсором карбонизации.

Большой интерес к пористым углеродным материалам связан с возможностью их использования для разработки высокоэффективных сорбентов с целью осушки газов, мембран для фильтрации водных растворов, термостойких газоразделительных мембран и т. д. Хорошие сорбционные свойства имеют активированные угли и углеродные волокна, но у них невысокая механическая прочность, поэтому при эксплуатации таких сорбентов происходит загрязнение очищаемых продуктов частицами от разрушенных сорбентов. Высокой прочностью характеризуются материалы, в которых углеродный слой нанесен на неорганический остов – пироуглеродную модификацию пористых неорганических материалов [1–3].

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств углеродсодержащих пористых материалов, полученных пироуглеродной модификацией композитов-матриц на основе высокодисперсного диоксида кремния.

Прекурсором карбонизации для синтеза углерода служил полистирол (ПС). Использовали его растворы в этилацетате с концентрацией (С) 1,5 и 5,0 г/100 мл. Формирование композита-матрицы осуществляли одновременно с введением растворов прекурсора в качестве дисперсионной среды в высокодисперсный аморфный диоксид кремния (размер частиц ≤ 80 нм, $S_{уд} = 50$ м²/г). Образующийся гель высушивали и карбонизовали при 750 °С в потоке аргона. Размер и форму углеродных образований определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а их состав – методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Известно [4], что размер агрегатов макромолекул ПС в этилацетате при С = 1,5 г/100 мл составляет 4000 Å, при С = 5,0 г/100 мл – 890 Å, а их число – 0,27х10⁹ и 6,88х10⁹ соответственно.

При формировании композита с раствором ПС в качестве дисперсионной среды на процесс самоорганизации частиц диоксида кремния влияет адсорбция макромолекул на их поверхности. В зависимости от концентрации раствора при адсорбции изменяется не только конформация адсорбированных молекул, но и число, и размер макромолекулярных агрегатов в растворе. Это приводит к образованию структур сложной формы, которые связаны между собой системой невалентных взаимодействий и состоят из полимерно-неорганических блоков [5, 6]. Согласно [7], для использованных в настоящей работе концентраций ПС об-

разование монослоя полимера на поверхности диоксида кремния происходит примерно при $C = 1,5$ г/100 мл, концентрация ПС 5,0 г/100 мл соответствует примерно 4-кратному избытку полимера.

На рис. 1, а представлена микрофотография структур углерода, полученных при карбонизации композита, сформировавшегося с раствором ПС при $C = 5,0$ г/100 мл. Видно, что углеродные частицы представляют собой сегментированные сферические образования размером до 60 нм. Присутствуют также мелкие фрагменты, являющиеся, вероятно, обломками более крупных структур, а также конические и овоидные частицы.

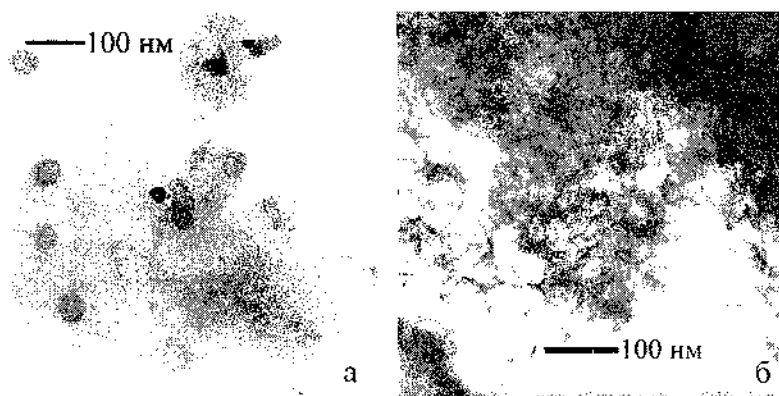


Рис. 1. Микрофотография углеродных структур, полученных при карбонизации ПС, введенного в виде раствора с $C = 5,0$ г/100 мл (а) и 1,5 г/100 мл (б)

При концентрации ПС 1,5 г/100 мл агрегаты макромолекул самые большие [4] и при их адсорбции на поверхности SiO_2 в адсорбционных слоях происходит образование гелеобразной структуры [5, 6]. Кроме того, наблюдается адсорбция отдельных макромолекул полимера. Угле-

родные структуры, полученные при карбонизации таких композитов (рис. 1, б) представляют собой тонкие сферические сегменты размером до 100 нм. Из макромолекул полимера, адсорбированных на поверхности структурных элементов из частиц SiO₂, формируются сростки из углеродных частиц размером до 100 нм и отдельные частицы с размером, соответствующим частицам SiO₂.

Поглощение воды, бензола, толуола и гексана композитами определяли в статических условиях при комнатной температуре, истинную плотность композитов – пикнометрически. Результаты по определению сорбционных свойств представлены в табл. 1. Отсутствие адсорбции метиленового голубого свидетельствует о том, что полученные композиты являются микропористыми [8].

Таблица 1

Характеристики монолитных образцов углеродсодержащих композитов

| Концентрация ПС, г/100мл | Истинная плотность, г/см ³ | Объем поглощенных растворителей, мл/г | | | |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
| | | Вода | Бензол | Толуол | Гексан |
| 1,5 | 2,20 | 1,71 | 1,79 | 1,76 | 1,76 |
| 5,0 | 2,17 | 1,81 | 1,82 | 1,78 | 1,76 |

Примечание. Ван-дер-ваальсов диаметр молекул, нм: 0,35 (вода); 0,59 (бензол); 0,63 (толуол); 0,67 (гексан) [9]

Уменьшение объема поглощенных растворителей с ростом размера их молекул позволяет сделать вывод о наличии молекулярно-ситового эффекта. Увеличение количества поглощенных растворителей при переходе от одного образца композита к другому указывает на рост порис-

тости при использовании для синтеза композитов растворов ПС с большей концентрацией и на изменение структуры углеродного покрытия. По поглощению воды нельзя судить о пористости композитов [8], но это свидетельствует о присутствии в составе углерода большого количества полярных групп.

Методом РФЭС установлено, что углеродное покрытие является сплошным, но неоднородным и представляет собой графитизированный или аморфный углерод, содержащий С–О-группы (пики при 284,5 и 286,1 эВ).

Таким образом, установлена перспективность использования растворов полистирола как прекурсора карбонизации для синтеза наноструктур углерода в пористых композитах-матрицах. Используя растворы полистирола, можно за счет изменения конформации его макромолекул и взаимодействия со структурными элементами композитаматрицы регулировать размер и форму образующихся структур углерода.

Литература

1. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
2. Комаров В. С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры. Минск: Беларуская навука, 1997. 287 с.
3. Солдатов А. П., Родионова И. А., Школьников Е. И., Паренаго О. П., Волков В. В. Пироуглеродная модификация неорганических мембран // Журн. физ. хим. 2004. Т. 78. С. 1659.
4. Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaya V. Adsorption of polymer mixtures from dilute and semidilute solutions // J. Coll. and Interf. Sci. 1993. Vol. 155. P. 283.

5. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982. 1128 с.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
7. Joppien G. R. Strukturuntersuchungen an Adsorptionsschichten makromolekularer Stoffe // Die Makromol. Chem. 1974. Vol. 175. P. 1931.
8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
9. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS
COMPOSITES CONTAINING NANOSTRUCTURED
CARBON**

**S. V. Volkov, V. M. Ogenko, L. V. Dubrovina,
O. V. Goldun**

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry
of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, lysyuk@ionc.kar.net

Microporous composites, which are a skeleton of fine silica coated with nanostructured carbon, have been synthesized. The properties of the composites depend on the conformation of the macromolecules of polystyrene, which was a carbonization precursor.

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ДЕФЕКТНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК

А. И. Бажин¹, А. Н. Троцан¹, С. В. Чертопалов¹,
В. А. Турченко², В. А. Глазунова²

¹Донецкий национальный университет, Донецк, Украина,
chsv@dongu.donetsk.ua

²Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина
на НАН Украины, Донецк, Украина

Методами электронной дифракции, рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии изучена дефектность фуллеритовых пленок C_{60} , осажденных в вакууме на подложки NaCl, Si, Cu, Ti. Показано существенное влияние типа подложки на концентрацию дефектов упаковки, плотность и характер распределения дислокаций.

Фуллериты в тонкопленочном состоянии являются объектом многочисленных исследований. Установлено [1–4 и др.], что структура тонких пленок C_{60} при вариации условий осаждения (тип и температура подложки, скорость осаждения, давление остаточных газов и т. п.) может изменяться в широких пределах: от неориентированной нанодисперсной (аморфноподобной) до эпитаксиальной.

Механизм формирования и роста пленок в значительной мере обуславливает типы, природу и механизм образования дефектов [2].

Настоящая работа посвящена изучению тонкой структуры фуллеритовых пленок, осажденных в вакууме на подложки с разным типом связи и кристалличности.

Пленки фуллерита C_{60} получены терморезистивным методом в вакууме при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-5}$ торр. Поток C_{60} направлялся нормально к нагретой до 160°C подложке. Температура испарителя составляла 460°C .

В качестве подложек использовались (100) сколы NaCl, окисленные и очищенные от оксида монокристаллические пластины кремния (111), и поликристаллические пластины титана и меди. Толщина исследованных пленок, зависящая от времени напыления, измерялась при помощи микроинтерферометра МИИ-4 и составляла от 50 до 500 нм.

Электронно-микроскопические исследования пленок толщиной 50–150 нм проводились на микроскопах УЭМВ-100АК и JEM200. Пленки толщиной 400–500 нм изучались рентгенодифрактометрическим методом. Измерения осуществлялись на дифрактометре ДРОН-2 в излучении $\text{CuK}\alpha$.

Концентрацию дефектов упаковки оценивали по смещению линий на дифрактограммах. Известно [5, 6], что наличие дефектов упаковки смещает линии, у которых сумма индексов не кратна трем: $(H+K+L) = 2n \pm 1$, где n – целое число. При $q = 2n-1$ линии смещаются в меньшие углы, при $q = 2n+1$ – в большие. Эталонным считали положение линий, найденное по значению параметра решетки, вычисленного по положению несмещающейся линии 333 фуллерита.

Фуллеритовые пленки, осажденные на NaCl в указанных условиях, – поликристаллические. В этих пленках

наиболее часто встречаются ориентации кристаллитов $\{110\}$, $\{111\}$ и $\{112\}$ C_{60} параллельно подложке.

Другой характерной особенностью фуллеритовых C_{60} пленок на NaCl является наличие сложных сдвойникованных кристаллитов, проявляющееся в расщеплении рефлексов на электронограммах рис. 1, а. Образование рефлексов может быть обусловлено слабой межфазной связью на границе фуллерит – подложка.

Образование двойников роста в фуллеритовых пленках на NaCl наблюдается в основном в кристаллитах, ориентированных $\{110\}C_{60} \parallel \{001\}NaCl$, причем плоскость двойникования (111), а двойники имеют ось зоны [114].

Для пленок на NaCl характерна высокая плотность дислокаций ($\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$), которые в кристаллитах образуют скопления и стенки, расположенные по границам сросшихся кристаллических островков (рис. 1, б, в).

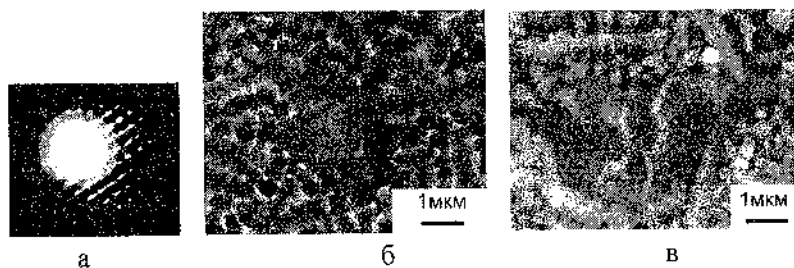


Рис. 1. Микродифракционная картина сдвойникованных кристаллитов C_{60} на NaCl (а); электронно-микроскопические изображения пленки C_{60} на NaCl (б, в)

Двойники роста характерны также для фуллеритовых пленок, сконденсированных на титановых подложках, как протравленных, так и покрытых оксидом.

Наличие многократно сдвойникованных островков в фуллеритовой пленке C_{60} системы $C_{60}/TiO_2/Ti$ можно рас-

смагивать как следствие незначительного межфазного взаимодействия на границе C_{60}/TiO_2 и низкой энергии двойниковых границ в C_{60} .

Фуллеритовые пленки, осажденные на окисленную поверхность титана, имеют высокую плотность дислокаций ($\sim 9 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$), которую оценивали по шагу муаровых картин и размеру дислокационных сеток. В дислокационной структуре преобладают сетки с гексагональными ячейками, образующими малоугловые границы вращения. Разный размер ячеек сетки свидетельствует о неодинаковой локальной разориентации сросшихся кристаллитов. Наблюдаются также петли Франка, которые лежат в плоскости (111) и имеют вектор Бюргерса $\vec{b} = 1/3 [111]$.

Отличительной чертой фуллеритовых пленок на протравленной поверхности титана является наличие микрополостей, образованных, по-видимому, вследствие коагуляции вакансий. Микропустоты располагаются, как правило, по границам сросшихся кристаллитов. О повышенной концентрации вакансий в этих пленках, по сравнению с пленкой на окисленной поверхности, может свидетельствовать также уменьшение периода решетки ГЦК-фазы C_{60} .

Дислокационная структура фуллеритовых пленок, выращенных на протравленной поверхности титана, существенно отличается от структуры пленок, выращенных на окисленной поверхности. Ячеистые дислокационные сетки встречаются главным образом на участках однородной толщины. Преобладают дислокации несоответствия, возникающие на границах срастания островков, вероятно, в результате расхождения сопрягающихся решеток либо из-за взаимного смещения, либо из-за угла поворота, либо из-за различия симметрии сопрягающихся граней. Границы

сдвига образованы дислокационными стенками, состоящими из дислокаций разного знака.

На электронно-микроскопических изображениях отдельных кристаллитов наблюдается большой набор неупорядоченно расположенных муаровых картин, который может быть следствием одновременной компенсации дислокационным способом несоответствия и по межплоскостному расстоянию, и по смещению.

Наличие микропустот и дислокаций несоответствия свидетельствует о том, что несоответствие решеток пленки C_{60} и титановой подложки при росте пленки может компенсироваться как точечными дефектами, так и дислокациями.

На кремниевой подложке формировались поликристаллические неориентированные фуллеритовые пленки. Параметр решетки таких пленок и концентрация дефектов упаковки зависели от состояния поверхности. На окисленной поверхности Si параметр решетки фуллерита C_{60} (ГЦК) составлял 1,411 нм, а концентрация дефектов упаковки $\alpha = 0,45$, в то время как на неокисленной поверхности Si параметр $a(\text{ГЦК}C_{60}) = 1,427$ нм, $\alpha = 0,36$. На поверхности поликристаллической меди фуллеритовые пленки имели параметр решетки $a(\text{ГЦК}C_{60}) = 1,415$ нм, $\alpha = 0,48$.

Таким образом, существенным фактором, определяющим дефектную структуру фуллеритовых пленок, является тип подложки.

Литература

1. Пугачев А. Т., Чуранова М. П., Горбенко Н. И., Саадли Х. Структура и параметр решетки тонких пленок C_{60}

- // Физика низких температур. 1999. Т. 25, № 3. С. 298–304.
2. Krakow W., Rivera N. M., Roy R. A., et al. The growth of crystalline vapor deposited carbon-60 thin films // Appl. Phys. 1993. A. 56. Pp. 185–192.
 3. Valsakumar M. C., Subramanian N., Yousuf M., et al. Crystal structure of solid C₇₀ // J. Phys. 1993. Vol. 40, No. 2. Pp. L137–L144.
 4. Лысенко А. В. Дефекты упаковки в частично упорядоченных фуллеритах C₆₀ и C₇₀ // Сверхтвердые материалы. 1997. № 2. С. 60–62.
 5. Палатник Л. С., Фукс М. Л., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
 6. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.

INFLUENCE OF SUBSTRATE ON THE DEFECT STRUCTURE OF THE FULLERITE FILMS

A. I. Bazhin¹, A. N. Trotsan¹, S. V. Chertopalov¹,
V. A. Turchenko², V. A. Glazunova²

¹Donetsk National University, Donetsk, Ukraine,
chsv@dongu.donetsk.ua

²Donetsk Physico-Technical Institute named after A. A. Galkin
NASU, Donetsk, Ukraine

The defect structure of the fullerite films C₆₀, deposited in vacuum on the substrates NaCl, Si, Cu, Ti, were studied by means of electron diffraction, X-ray diffraction and electron microscopy. The essential influence of substrate type on the concentration of stacking fault, density and character of dislocation distribution are shown.

**ВЛИЯНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀
НА МОРФОЛОГИЮ ЭРИТРОЦИТОВ ЧЕЛОВЕКА
ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

А. Г. Борисова

Институт биологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия, borisova@krc.karelia.ru

Исследовано влияние стабильной суспензии фуллера C₆₀ в воде на морфологию эритроцитов человека. С помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что водорастворимые фуллерены вызывают трансформацию эритроцитов в стоматоциты и эхиноциты, причем степень изменения формы клеток зависела от времени инкубации и от концентрации фуллера C₆₀.

Форма эритроцитов является одним из показателей их функционального состояния. В норме абсолютное большинство красных клеток крови (80–90 %) представлено двояковогнутыми дискоцитами, круглыми или слегка овальными. Переходные формы, способные к обратной трансформации, составляют около 10 % – это дискоциты с одним или множественными (эхиноциты) выростами (спикулами), эритроциты в форме "спущенного мяча" (стоматоциты), а также эллипсы и плоские клетки. При ряде заболеваний, а также под действием внешних факторов клетка может принимать патологические формы. Так, известно, что одни амфифильные соединения обладают эхиноцитогенным действием, другие – стоматоцитогенным, а

также могут вызвать как экзо-, так и эндовезикуляцию эритроцитов человека [1].

В последнее время повышенный интерес проявляется к биологической активности фуллеренов – сферических молекул C_{60} диаметром 0,7 нм; особое внимание привлекает их мембранотропное действие. С разработкой способов получения водорастворимых производных фуллеренов [2] интерес исследователей направлен на их потенциальное использование в медицинских целях, хотя исчерпывающих данных о влиянии этих соединений на мембраны клеток нет. С одной стороны, имеются сведения об антиоксидантной активности фуллерена – он легко присоединяет свободные радикалы [3]. С другой стороны, молекула фуллерена обладает способностью при облучении "генерировать" синглетный кислород [4], т. е. может вызывать повреждение мембран вследствие перекисного окисления липидов. В связи с этим целью настоящей работы было изучение методом сканирующей электронной микроскопии влияния этих молекул на морфологию эритроцитов человека *in vitro*.

В экспериментах использовался так называемый "нативный" водорастворимый фуллерен [C_{60} FWS], полученный ультразвуковой обработкой водной дисперсии частиц C_{60} в присутствии ряда агентов [2]. Фуллерен [C_{60} FWS] представляет собой коллоидный раствор, содержащий как одиночные молекулы фуллерена, окруженные гидратной оболочкой – [$C_{60} (H_2O)_n$], так и их фрактальные кластеры размерами до 60 нм [5].

В качестве объектов исследований служили эритроциты, выделенные из консервированной донорской эритроцитарной массы. Эритроциты суспендировали в физио-

логическом растворе, содержащем гидратированный фуллерен с концентрацией 5 и 10 мкМ. Контрольные и исследуемые образцы инкубировали при 37 °С в течение 10 мин или 22 ч. Для сканирующей электронной микроскопии препараты эритроцитов фиксировали в 1 %-м глутаровом альдегиде в течение 1 ч при комнатной температуре, затем отмывали водой и делали мазки на стеклянной подложке. На образцы напыляли слой серебра и исследовали их с помощью микроскопа РЭМ-200 – производили подсчет клеток в образцах.

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют об изменении количественного распределения отдельных морфологических форм красных клеток крови под действием дисперсии гидратированного фуллерена в зависимости от времени инкубации клеток и концентрации этого агента.

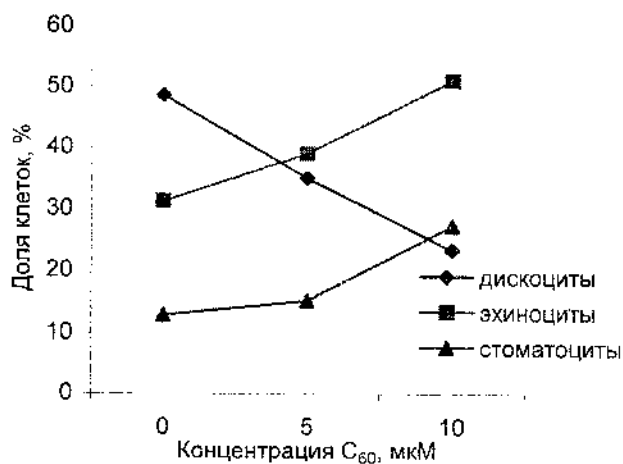


Рис. 1. Изменение относительного содержания морфологических форм эритроцитов в зависимости от концентрации фуллерена в растворе через 22 ч инкубации

После 10-минутной инкубации не наблюдалось достоверных различий в содержании дискоцитов, сфероцитов, стоматоцитов и плоских форм в контрольной суспензии красных клеток крови и в образцах с добавлением фуллерена.

Через 22 ч инкубации эти различия появляются – во всех образцах (и с фуллереном, и без него) доля стоматоцитов достоверно снижается, сфероциты исчезают, а доля эхиноцитов достоверно растет. При этом для дискоцитов наблюдается тенденция к уменьшению их доли в общей массе клеток как в контрольной группе, так и в присутствии фуллерена, но различие в содержании не является достоверным.

Через 22 ч инкубации проявляются и концентрационные различия: с увеличением концентрации C_{60} доля дискоцитов падает, а эхиноцитов и стоматоцитов – растет (рис. 1).

Таким образом, под действием гидратированных фуллеренов происходит изменение рельефа поверхности эритроцитов – снижается доля двояковогнутых дискоцитов при возрастании доли переходных форм.

Изменения формы эритроцитов, по-видимому, главным образом зависят от того, встраивается ли амфифильная молекула преимущественно во внешний или во внутренний слой плазматической мембраны, увеличивая таким образом площадь этого слоя относительно другого [6, 7]. В соответствии с гипотезой "бислошной пары" [6], если молекула встраивается во внешний монослой мембраны, то площадь эритроцита увеличивается и он стремится выгнуться выпуклостью наружу. Такое вещество называется кренатором и встраивается в мембрану чаще всего в виде

аниона [8]. Катионы обычно встраиваются во внутренний отрицательно заряженный монослой мембраны эритроцита, превращая его в стоматоцит.

По нашему предположению, молекулы гидратированного фуллерена, будучи гидрофобными и отрицательно заряженными, при взаимодействии с мембраной эритроцита встраиваются в нее, перераспределяясь между внутренним и внешним монослоями, и вызывают структурные изменения мембраны. Повышение доли эхиноцитов происходит, видимо, вследствие того, что молекулы фуллерена накапливаются преимущественно в наружном слое мембраны, тем самым расширяя его. Помимо этого увеличивается отрицательный заряд во внешнем монослое, что также может приводить к изменению формы эритроцита.

Таким образом, использование метода СЭМ позволило выявить морфологические изменения эритроцитов, происходящие под действием молекул гидратированного фуллерена, – возростала доля деформированных форм, которые, как показали наши эксперименты, менее устойчивы к гемолизу.

Выражаем признательность Н. Н. Рожковой за предоставленный препарат гидратированного фуллерена.

Литература

1. Hägerstrand H., Bobrowska-Hägerstrand M., Isomaa B. Do shape transformations in erythrocytes reflect the flip rate of amphiphilic compounds? // *Cell. Mol. Biol. Lett.* 1996. Vol. 1. Pp. 1–10.
2. Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Vovk O. M., Shelkovsky V. S., Vashenko I. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. Vol. 12. Pp. 1281–1282.

3. Krusic P. J., Wasserman P. N., Keiser P. N., Morton J. R., Preston K. F. Radical reactions of C₆₀ // *Science*. 1991. Vol. 254. Pp. 1183–1185.
4. Orfanopoulos M., Kambourakis S. Chemical evidence of singlet oxygen production from C₆₀ and C₇₀ in aqueous and other polar media // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. Pp. 435–438.
5. Avdeev M. V., Khokhryakov A. A., Tropin T. V., Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I., Rosta L., Garamus V. M., Priezzhev V. B., Korobov M.V., Aksenov V. L. Structural features of molecular-colloidal solutions of C₆₀ fullerenes in water by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2004. Vol. 20(11). Pp. 4363–4368.
6. Sheetz M. P., Singer S. J. Biological membranes as bilayer couples. A molecular mechanism of drug-erythrocyte interactions // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1974. Vol. 71. Pp. 4457–4461.
7. Svetina S., Iglič A., Kralj-Iglič V. , Zeks B. Cytoskeleton and red cell shape // *Cell. Mol. Biol. Lett.* 1996. Vol. 1. Pp. 67–78.
8. Deuticke B. Transformation and restoration of biconcave shape of human erythrocytes induced by amphiphilic agents and change of ionic environment // *Biochim. Biophys. Acta*. 1968. Vol. 163. Pp. 494–500.

**INFLUENCE OF WATER-SOLUBLE FULLERENES C₆₀
ON MORPHOLOGY OF THE HUMAN RED BLOOD
CELLS ACCORDING TO ELECTRONIC
MICROSCOPY**

A. G. Borisova

Institute of biology of the Karelian centre of science of the
RAS, Petrozavodsk, Russia, borisova@krc.karelia.ru

The influence of nano-fullerene (water-soluble fullerene, FWS) on in vitro was studied. It was shown by scanning electron microscope (SEM) that nanoparticles cause the stomatocytic and echinocytic transformation in dose-dependent manner.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ
ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}H_{2n}$ В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА**

Л. С. Карпушенкова, Г. Я. Кабо

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь, karpushenkava@bsu.by

Расчетными методами получены полные наборы термодинамических свойств гидрофуллеренов для поиска оптимальных путей их синтеза и оценки перспектив применения.

Интерес к исследованию гидридов фуллеренов связан с возможностью их практического использования в качестве аккумуляторов водорода [1].

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам гидридов фуллерена C_{60} в состоянии идеального газа в доступной литературе отсутствуют. Имеется ряд работ [2, 3], в которых рассчитывается структура и стабильность различных изомеров гидридов. Известна энтальпия образования $C_{60}H_{36}$ в состоянии идеального газа $\Delta_f H_m^\circ(298,15\text{ K}) = (1188 \pm 26) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [4], вычисленная из экспериментальной величины $\Delta_f H_m^\circ(\text{кр.}, 298,15\text{ K}) = (1013 \pm 26) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15\text{ K}) = (175 \pm 5) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [5], вычисленной с использованием экстраполированных от 340 до 630 К значений теплоемкости кристаллического $C_{60}H_{36}$ [6].

В рамках теории функционала плотности с потенциалом B3LYP в базисе 6-31G* (пакет программ GAMESS) нами рассчитаны равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний для следующих гидрофуллеренов:

трех изомеров $C_{60}H_2$, два из которых являются продуктами 1,2- и 1,4- присоединения к [6-6] связям (изомеры А и Б соответственно) и один – продуктом присоединения по [6-5] связи (изомер В);

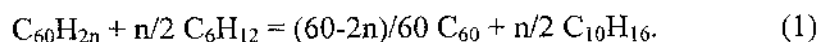
$C_{60}H_{18}$ симметрии C_{3v} (№ 3), этот изомер – полупродукт дегидрирования $C_{60}H_{36}$;

шести наиболее стабильных изомеров $C_{60}H_{36}$: T , T_h , D_{3d} , $D_{3d'}$, S_6 (№ 91) и C_3 (№ 3);

двух изомеров $C_{60}H_{60}$: I_h (все атомы водорода находятся снаружи фуллеренового каркаса) и T_h (часть атомов водорода находится внутри фуллереновой сферы [7]).

Молекулярное строение всех изученных изомеров и принятая нумерация приведены в [2, 8]. Расчетные спектры гидрофуллеренов сравнивались с имеющимися в литературе экспериментальными волновыми числами. При этом были получены масштабирующие множители: для частот C-H валентных колебаний 0,945, для остальных – 0,985. Произведен расчет термодинамических свойств гидрофуллеренов в состоянии идеального газа методами статистической термодинамики.

Расчет энтальпий образования гидрофуллеренов проведен с использованием гомодесмической реакции с участием фуллерена C_{60} , адамантана и циклогексана:



Энтальпии образования гидридов $C_{60}H_{2n}$ рассчитывались из энтальпий реакций (1), вычисленных квантово-химическими методами, и экспериментальных энтальпий образования газообразных фуллерена C_{60} (2530 кДж·моль⁻¹ [9]), адамантана (-134,6 кДж·моль⁻¹ [10]) и циклогексана (-123,4 кДж·моль⁻¹ [11]) по закону Гесса. Энергии нулевых колебаний и энтальпии ($\Delta_0^{298,15}H_m^o$) фуллерена C_{60} , адамантана и циклогексана рассчитаны по экспериментальным значениям частот нормальных колебаний [9–11].

Термодинамические свойства гидрофуллеренов $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа приведены в табл. 1.

Энтальпии образования изомеров T , T_h , D_{3d} , S_6 (№ 91), D_{3d} и C_3 (№ 3) гидридов $C_{60}H_{36}$, преимущественно образующихся в условиях реальных синтезов, удовлетворительно согласуются с оцененной из экспериментальных данных величиной (1188 кДж·моль⁻¹ [4]). Различия в энергетической устойчивости изомеров гидридов фуллеренов достаточно велики и достигают ~350 кДж·моль⁻¹ для $C_{60}H_{36}$ и ~900 кДж·моль⁻¹ для $C_{60}H_{60}$. Более высокая стабильность эндоструктуры $C_{60}H_{60}$ (изомер T_h) обусловлена снижением напряжения фуллеренового скелета за счет принятия циклогексановыми фрагментами формы “кресло” и уменьшения числа экранирующих взаимодействий атомов водорода.

Полученные наборы термодинамических свойств могут быть использованы для поиска оптимальных путей синтеза гидрофуллеренов и оценки перспектив их применения.

Таблица 1

Термодинамические свойства гидридов фуллерена $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа*

| Вещество | $\Delta_0^T S_m^o$ | $C_{p,m}^o$ | $\frac{\Delta_0^T H_m^o}{T}$ | Φ_m^o | $\Delta_f H_m^o$ |
|-------------------------------|--|-------------|------------------------------|------------|------------------------|
| | Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | | | кДж·моль ⁻¹ |
| $C_{60}H_2$, (А) C_2 | 582,4 | 507,0 | 198,7 | 383,7 | 2471 |
| $C_{60}H_2$, (Б) C_s | 583,1 | 507,7 | 199,2 | 383,9 | 2502 |
| $C_{60}H_2$, (В) C_1 | 587,3 | 506,7 | 198,3 | 389,0 | 2554 |
| $C_{60}H_{18}$, C_3 (№ 3) | 609,5 | 562,3 | 220,4 | 389,1 | 1753 |
| $C_{60}H_{36}$, T | 649,5 | 625,9 | 246,8 | 402,7 | 1049 |
| $C_{60}H_{36}$, T_h | 641,7 | 624,2 | 246,5 | 395,2 | 1145 |
| $C_{60}H_{36}$, S_6 (№ 91) | 646,9 | 618,5 | 242,7 | 404,2 | 1191 |
| $C_{60}H_{36}$, D_{3d} | 640,7 | 619,2 | 242,7 | 398,0 | 1352 |
| $C_{60}H_{36}$, D_{3d} | 644,5 | 622,6 | 244,7 | 399,8 | 1180 |
| $C_{60}H_{36}$, C_3 (№ 3) | 656,2 | 622,2 | 244,6 | 411,6 | 1243 |
| $C_{60}H_{60}$, I_h | 654,1 | 679,8 | 264,3 | 389,8 | 2063 |
| $C_{60}H_{60}$, T_h | 660,7 | 684,9 | 260,9 | 399,7 | 1124 |

* $T = 298,15$ К; $p^o = 101325$ Па.

Литература

1. Schur D. V., Tarasov B. P., Shul'ga Yu. M., Zaginichenko S. Yu., Matysina Z. A., Pomytkin A. P. Hydrogen in fullerenes // Carbon. 2003. Vol. 41. Pp. 1331–1342.
2. Clare B. W., Kepert D. L. The structure of $C_{60}F_{36}$ and new possible structure for $C_{60}H_{36}$ // J. Mol. Struct. (Theochem.) 1999. Vol. 466. Pp. 177–186.
3. Clare B. W., Kepert D. L. Structure, stabilities and isomerism in $C_{60}H_{36}$ and $C_{60}F_{36}$. A comparison of the AM1 Hamiltonian and density functional techniques // J. Mol. Struct. (Theochem). 2002. Vol. 589–590. Pp. 195–207.

4. Pimenova S. M., Melkhanova S. V., Kolesov V. P. The Enthalpy of formation and C-H Bond Enthalpy of Hydrofullerene $C_{60}H_{36}$ // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. Pp. 2127–2130.
5. Dorozhko P. A., Lobach A. S., Popov A. A., Senyavin V. M., Korobov M. V. Sublimation of hydrofullerenes $C_{60}H_{36}$ and $C_{60}H_{18}$ // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 336. Pp. 39–46.
6. Lebedev B. V., Bykova T. A., Lobach A. S. Thermodynamic Properties of hydrofullerene $C_{60}H_{36}$ from 5 to 340 K // *J. Therm. Anal. and Calorim.* 2000. Vol. 62. Pp. 257–265.
7. Dodziuk H., Nowinski K. "Horror vacui" or topological in-out isomerism in perhydrogenated fullerenes: $C_{60}H_{60}$ and monoalkylated perhydrogenated fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 249. Pp. 406–412.
8. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Экзамен. 2005. 688 с.
9. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Успехи химии*. 2000. № 2. С. 107–117.
10. Kabo G. J., Blokhin A. V., Charapennikau M. B., Kabo A. G., Sevruk V. M. Thermodynamic properties of adamantane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons // *Thermochim. Acta*. 2000. Vol. 345. Pp. 125–133.
11. Pedley J. B. *Thermodynamical Data and Structures of Organic Compound*. Vol. 1. TRC Data Series, 1994.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HYDRIDES FULLERENES $C_{60}H_{2n}$ IN THE IDEAL GAS STATE

L. S. Karpushenkova, G. J. Kabo

Belarusian State University, Minsk, Belarus,
karpushenkava@bsu.by

Molecular structures and vibration frequencies of fullerene hydrides $C_{60}H_{2n}$ ($n = 1, 9, 18$ and 30) were calculated by DFT/B3LYP/6-31G*. Enthalpies of formation of $C_{60}H_{2n}$ hydrides in the ideal-gas state were derived from homodesmic reactions. Thermodynamic properties of fullerene hydride $C_{60}H_{2n}$ in the ideal-gas state were calculated from the molecular data described above in the rigid rotator – harmonic oscillator approximation.

**ТЕРМОДИНАМИКА ЦИКЛА ГИДРИРОВАНИЕ –
ДЕГИДРИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀
И ГИДРОФУЛЛЕРЕНА C₆₀H₃₆**

Л. С. Карпушенкова, Г. Я. Кабо

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь, kabo@bsu.by

Термодинамические свойства C₆₀H₃₆ в кристаллическом и газовом состоянии изучены теоретическими методами. Обоснованы условия реализации цикла гидрирование – дегидрирование в системах, аккумулирующих водород.

Гидрид фуллерена C₆₀H₃₆ содержит 4,5 мас. % водорода, что в соответствии с [1] делает его потенциально интересным для применения в качестве аккумулятора водорода. Такое использование C₆₀H₃₆ предполагает детальное описание равновесных составов продуктов реакций гидрирования C₆₀.

Гидрид C₆₀H₃₆ является наиболее экспериментально изученным представителем гидрофуллеренов C₆₀H_{2n}. Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость кристаллического гидрофуллерена в интервале температур 4,8–340 К [2]; получены следующие значения термодинамических свойств кристаллического C₆₀H₃₆ (T = 298,15 К):

$$C_p^0 = 691,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta_0^{298,15} H_m^0 = 84,94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_0^{298,15} S_m^\circ = 506 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Методом бомбовой калориметрии получена энтальпия образования гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ в кристаллическом состоянии [3] $\Delta_f H_m^\circ(298,15 \text{ К}) = (1013 \pm 26) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эффузионным методом Кнудсена определены температурная зависимость давления насыщенного пара $C_{60}H_{36}$ и энтальпия сублимации в интервале температур 580–680 К [4], $\Delta_{sub} H_m^\circ(630 \text{ К}) = (162 \pm 5) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В [2–4] описано исследование образцов, полученных переносом водорода с 9,10-дигидроантрацена на фуллерен [5]. При синтезе $C_{60}H_{36}$ методом переноса водорода наиболее вероятными продуктами реакции являются изомеры C_3 , C_1 (преобладает) и T [6, 7] (нумерация изомеров приведена в [8]).

В рамках теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-31 G* нами рассчитаны геометрические параметры и частоты нормальных колебаний различных изомеров $C_{60}H_{36}$. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $C_{60}H_{36}$ экстраполированы в область температур 340–1000 К методами статистической физики (использованы колебательные вклады в теплоемкость для изомера T , поскольку расчет несимметричного изомера C_1 требует значительного времени). Результаты экстраполяции проведены на рис. 1.

Определены термодинамические свойства $C_{60}H_{36}$ в кристаллическом состоянии, проведен статистический расчет термодинамических свойств в состоянии идеального газа (изомер T , $\sigma = 1$). Энтальпия образования $\Delta_f H_m^\circ(\text{газ}, 298,15 \text{ К}) = (1206 \pm 28) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ вычислена

из экспериментальных величин $\Delta_f H_m^o$ (кр., 298,15 К) [4] и $\Delta_{sub} H_m^o$ (630 К) [4] $C_{60}H_{36}$, последняя величина пересчитана на 298,15 К с помощью разницы теплоемкости газ-кристалл, полученной в этой работе. Значение $\Delta_{sub} H_m^o$ (298,15 К) = (193 ± 10) кДж·моль⁻¹ несколько выше сообщаемой в [4] величины 175 кДж·моль⁻¹.

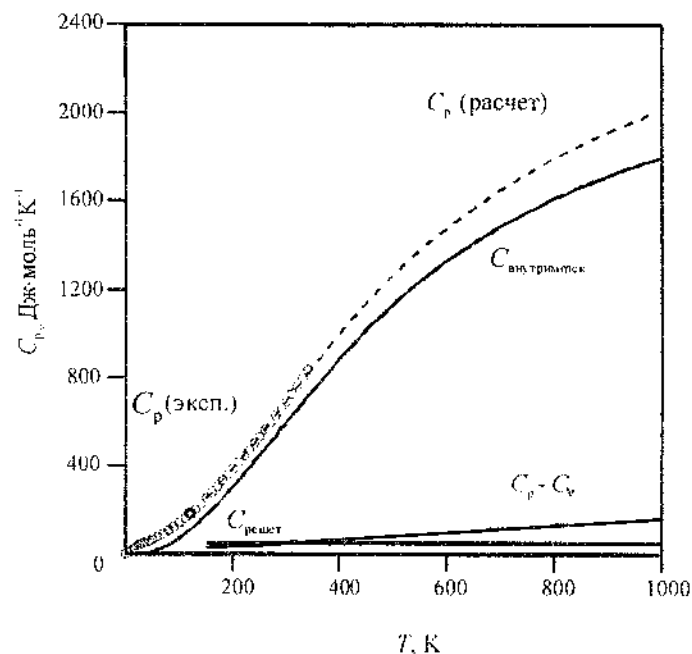
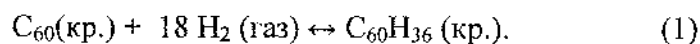


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C_{60}H_{36}$ в кристаллическом состоянии

С целью определения эффективности использования гидридов $C_{60}H_{36}$ в качестве аккумуляторов водорода и нахождения возможных условий реализации режимов гидрирование \leftrightarrow дегидрирование нами рассчитаны равновесные

составы для реакции прямого твердофазного гидрирования C_{60} в температурном интервале 200–700 К:



Для выполнения расчетов использовались термодинамические свойства C_{60} , рекомендованные в обзоре [9], для гидрида $C_{60}H_{36}$ – полученные в настоящей работе, для водорода – из [10]. Как следует из результатов расчетов (рис. 2), в случае твердофазного гидрирования можно выделить три области температур: благоприятствующую реализации режимов гидрирования ($T < 500$ К), область дегидрирования (500–650 К), верхняя граница последней области ограничивается зоной термической неустойчивости $C_{60}H_{36}$.

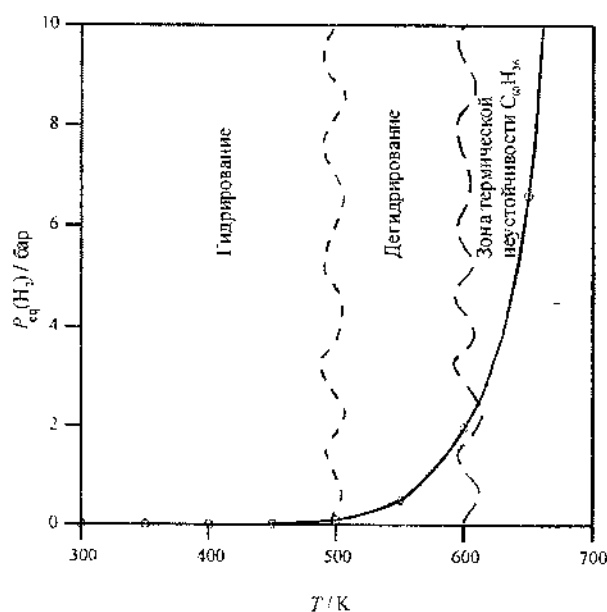


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного парциального давления водорода для реакции (1)

Считаем, что полученные данные будут полезны при выборе условий синтеза гидрофуллеренов $C_{60}H_{36}$ и могут использоваться для обоснований условий реализации цикла гидрирование \leftrightarrow дегидрирование в системах, аккумулирующих водород.

Литература

1. Schur D. V., Tarasov B. P., Shul'ga Yu. M., Zaginaichenko S. Yu., Matysina Z. A., Pomytkin A. P. Hydrogen in fullerites // *Carbon*. 2003. Vol. 41. Pp. 1331–1342.
2. Pimenova S. M., Melkhanova S. V., Kolesov V. P. The Enthalpy of formation and C–H Bond Enthalpy of Hydrofullerene $C_{60}H_{36}$ // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. Pp. 2127–2130.
3. Lebedev B. V., Bykova T. A., Lobach A. S. Thermodynamic Properties of hydrofullerene $C_{60}H_{36}$ from 5 to 340 K // *J. Therm. Anal. and Calorim.* 2000. Vol. 62. Pp. 257–265.
4. Dorozhko P. A., Lobach A. S., Popov A. A., Senyavin V. M., Korobov M. V. Sublimation of hydrofullerenes $C_{60}H_{36}$ and $C_{60}H_{18}$ // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 336. Pp. 39–46.
5. Ruchardt C., Gerst M., Ebenhoch J., Beckhaus H.-D., Campbell E. E. B., Tellgmann R., Schwarz H., Weiske T., Pitter S. Transfer Hydrogenation and Deuteration of buckminsterfullerene C_{60} by 9,10-dihydroanthracene and 9,9',10,10'[D4] Dihydroanthracene // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993. Vol. 32. Pp. 584–586.
6. Popov A. A., Senyavin V. M., Granovsky A. A., Lobach A. C. Vibrational spectra of hydrofullerenes, $C_{60}H_{18}/C_{60}D_{18}$ and $C_{60}H_{36}$, as studied by IR spectroscopy and ab initio calculations // *The Electrochemical Society*

- Proceedings, Pennington, NJ. 2001. PV 2001-11. Pp. 405-416.
7. Gakh A. A., Romanovich A. Yu., Bax A. Thermodynamic Rearrangement Synthesis and NMR structures of C₁, C₃ and T isomer of C₆₀H₃₆ // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. Pp. 7902-7906.
 8. Clare B. W., Kepert D. L. Structure, stabilities and isomerism in C₆₀H₃₆ and C₆₀F₃₆. A comparison of the AM1 Hamiltonian and density functional techniques // J. Mol. Struct. (Theochem) 2002. Vol. 589-590. Pp. 195-207.
 9. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // Успехи химии. 2000. № 2. С. 107-117.
 10. Pedley J. B. Thermodynamical Data and Structures of Organic Compound, Vol. 1, TRC Data Series. 1994.

**THERMODYNAMICS OF A CYCLE
HYDROGENATION – DEHYDROGENATION
OF FULLERENE C₆₀ AND HYDROFULLERENE C₆₀H₃₆**

L. S. Karpushenkova, G. J. Kabo

Belarussian State University, Minsk,
Belarus, kabo@bsu.by

Thermodynamic properties of fullerene hydride C₆₀H₃₆ in the ideal-gas and crystal states were studied by theoretical methods. Equilibrium constants and compositions were calculated for the reactions of hydrogenation of C₆₀ fullerene. It was shown that C₆₀ can act as a hydrogen accumulator.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР В ПАКЕТЕ HYPERCHEM
В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

В. В. Баркалин¹, А. С. Чашинский²

¹Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь, barkaline@yahoo.com

²Объединенный институт проблем информатики ИАН
Беларуси, Минск, Беларусь, syber@tut.by

Представлен пакет квантово-механического и молекулярно-динамического моделирования HyperChem на примере моделирования адсорбционных свойств углеродных нанотрубок. Проанализирована перспективность использования HyperChem в учебном процессе по дисциплинам «Квантовая химия» и «Материаловедение сенсоров».

Пакет HyperChem фирмы «Hypercube Inc.» [1] содержит разработчик молекулярных моделей Chemist Developer Tool, редакторы скрипт-файлов и мощную вычислительную подсистему. В HyperChem можно выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии методом молекулярной механики с использованием четырех модельных потенциалов (MM+, AMBER, BIO+ и OPLS) и девяти полуэмпирических квантово-химических методов (расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/I и ZINDO/S), а также ab initio методами функционала плотности и Хартри-Фока в различных базисах.

Метод молекулярной динамики. Выбор в меню Setup пункта, соответствующего молекулярной механике, позволяет применять квазиньютоновский алгоритм вычислений энергии и равновесной геометрии объектов. В методе молекулярной механики атомы рассматриваются как классические частицы, взаимодействующие друг с другом посредством потенциала валентного силового поля, зависящего от длин химических связей, углов между ними, торсионных углов, а также нековалентных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий).

Для изучения адсорбционных свойств нанотрубок (рис. 1, 2) в учебном процессе целесообразно использовать потенциал MM+, поскольку он предназначен для всех элементов таблицы Менделеева, даже для тех, параметры которых не внесены в файлы данных. Они заменяются значениями по умолчанию.

Энергия взаимодействия между молекулой газа и нанотрубки:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{газ+трубки}} - E_{\text{газ}} - E_{\text{трубки}},$$

где $E_{\text{газ+трубки}}$ – полная энергия системы, содержащей молекулы адсорбата и адсорбента; $E_{\text{газ}}$, $E_{\text{трубки}}$ – полная энергия изолированного пучка углеродных нанотрубок и молекулы газа соответственно.

Важное место при моделировании углеродных материалов занимает сравнение адсорбционных свойств углеродных фаз, в частности пучка нанотрубок и графита (рис. 3). Установлено, что в наноструктурированном углеродном материале молекулы кислорода адсорбируются преимущественно на пучках нанотрубок, а не на кластерах графитовой фазы.

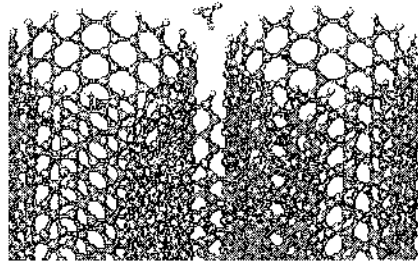


Рис. 1. Адсорбция молекулы метана на углеродных нанотрубках

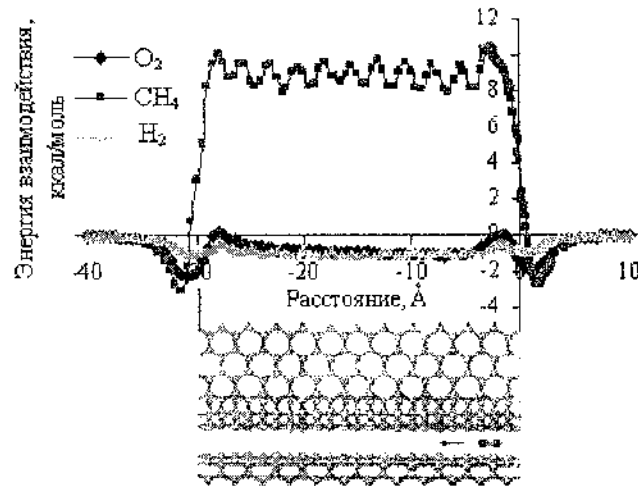


Рис. 2. Локализации адсорбционных минимумов различных молекул на пучке нанотрубок

При адсорбции на нанотрубки молекулы газа образуют упорядоченные спиральные структуры внутри трубки (рис. 4).

Квантово-механические методы. Полуэмпирические методы характеризуются тем, что расчет ведется только для валентных электронов, пренебрегают интегралами перекрытий и матричными элементами определенными взаимодействиями и используют некоторые эксперимен-

тальные параметры. Методы *ab initio* требуют гораздо больше вычислительных ресурсов, нежели молекулярно-механические и полуэмпирические.

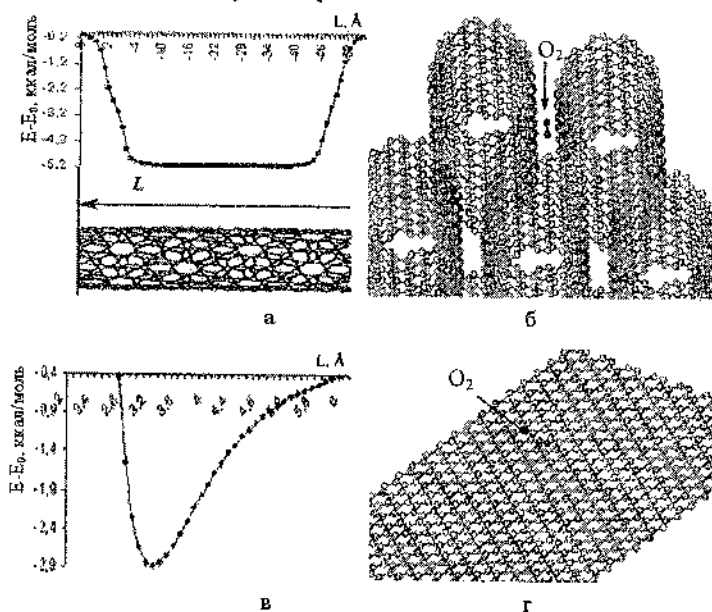


Рис. 3. Адсорбция O₂ на пучке нанотрубок (а, б) и графите (в, г)

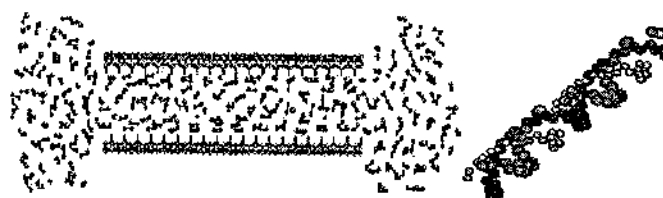


Рис. 4. Упорядоченное расположение газа внутри нанотрубки

Ниже приведены результаты вычисления химической адсорбции NO₂ на нанотрубки неэмпирическими и полуэмпирическими методами. В модели, представленной на рис. 5, в качестве объекта моделирования выбирался фрагмент трубки с внешними связями, компенсированными

атомами фтора. Для расчета свойств основного состояния органических молекул в настоящее время применяются полуэмпирические методы CNDO, MNDO, AM1. Для изучения реакционной способности нанотрубок также использовались валентно-расщепленные базисы 3-21G и 6-31G (табл. 1).

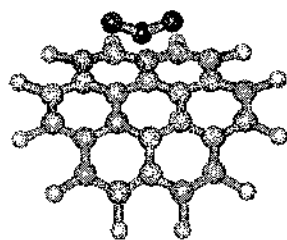


Рис. 5. Фрагмент углеродной нанотрубки и молекулы NO₂

Таблица 1

Результаты полу- и неэмпирических методов расчета взаимодействия нанотрубок с оксидом азота

| Методы | Энергия связи, ккал/моль | Энергия взаимодействия, эВ |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Ab initio (3-21G) | 16,40 | 0,71 |
| Ab initio (6-31G) | 10,60 | 0,46 |
| CNDO | 5,80 | 0,25 |
| INDO | 7,78 | 0,34 |
| MNDO | 9,58 | 0,41 |
| AM1 | 10,64 | 0,46 |
| Экспериментальные данные | 12,65 | 0,55 |

При помощи полуэмпирических методов и неэмпирическим методом Хартри-Фока можно рассчитать электронную структуру исследуемых систем и определить энергию и форму высшей занятой (HOMO) и низшей незанятой (LUMO) орбиталей (рис. 6).

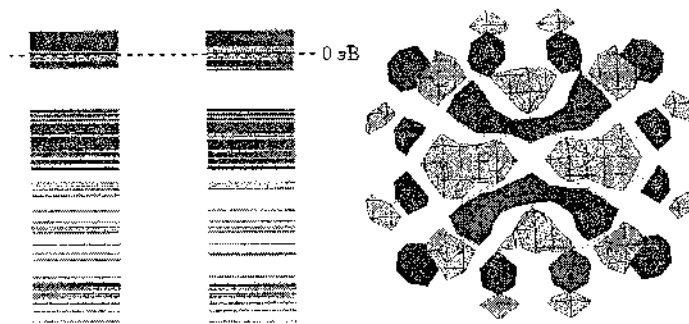


Рис. 6. Электронная структура исследуемой системы

Пакет HyperChem имеет широкий набор методов моделирования, обладает выразительными средствами визуализации, его можно эффективно использовать в учебном процессе.

Литература

1. HyperChem Release 7 for Windows, Hypercube, Inc., Publication HC70-00-01-00, January, 2002.

CARBON NANOSTRUCTURES MODELLING BY HYPERCHEM SOFTWARE IN EDUCATION

V. V. Barkaline¹, A. S. Chashinski²

¹Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

²United Institute of Informatics Problems of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

Quantum mechanics and molecular dynamics tools of HyperChem software are represented for the example of carbon nanotube adsorption properties simulation. Prospects of HyperChem in education on quantum chemistry and sensor material sciences are discussed.

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ
ПРИ ГАЗОПЛАМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**А. Ф. Ильюшенко, Е. Д. Манойло, М. А. Андреев,
А. А. Кухарев**

ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси,
Минск, Беларусь. Тел./факс: 292-77-63

Представлен опыт специалистов Института порошковой металлургии НАН Беларуси по применению технологий газопламенного нанесения полимерных покрытий на детали машин, работающие в условиях повышенного эрозионного и коррозионного износа. В качестве наномодификатора используются частицы ультрадисперсных алмазов.

Уникальные свойства полимерных материалов: высокая коррозионная стойкость, низкая электропроводность, малый коэффициент трения, декоративные качества и др. – определяют перспективы их использования как покрытий на изделиях различной номенклатуры и назначения.

Впервые газопламенное напыление композиционного покрытия «цинк – Полиамид-11» нами было осуществлено в 1996 году для защиты от абразивно-коррозионного износа внутренней поверхности бункеров – разбрасывателей солепесчаной смеси (ПО «Белкоммунмаш», г. Минск) [1].

Одним из перспективных направлений повышения качества газопламенных полимерных покрытий является

создание композиционных порошков с наполнителями, позволяющими направленно регулировать изменение механических, электрических, теплофизических и других свойств покрытий, а также получать необходимую цветовую гамму. Как правило, с увеличением содержания наполнителей можно повысить сыпучесть (уменьшить угол естественного откоса) и насыпную плотность композиций.

Большой интерес представляют покрытия из композиций на основе Полиамида-11, содержащих частицы ультрадисперсных алмазов, аморфных материалов типа железо – хром – бор. Они могут быть применены для защиты от сложного воздействия окружающей среды, включая коррозию, абразивный износ, знакопеременные нагрузки и удары. Вызывают интерес коррозионно-стойкие, в частности композиционные “металлополимерные” покрытия [2].

Ультрадисперсные алмазы (УДА) могут использоваться в качестве наномодификатора, позволяющего усиливать прочность и относительное удлинение при разрыве даже после введения небольшого их количества – 0,5 об. %.

Кольца синхронизаторов коробок перемены передач (КПП) работают в условиях периодического нагружения с проскальзыванием, при которых возникают различной частоты колебания и волновые возбуждения. Кольца изготавливаются из специальных сплавов на основе меди или стали с молибденовыми или другими покрытиями.

Проведенные совместно с Минским тракторным заводом испытания показали, что использование стальных колец с газопламенным покрытием из композиции на основе Полиамида-11 с УДА вместо латунных колец позво-

ляет увеличить ресурс работы узла синхронизатора высоконагруженного трактора «Беларусь» в 1,5–3 раза. Эксплуатация автомобилей КАМАЗ с восстановленными на Минском мотороремонтном заводе кольцами синхронизаторов показала увеличение срока службы отремонтированных деталей в 1,5–2,0 раза и подтвердила предположение о положительном влиянии УДА на качество полиамидных покрытий [2].

Одним из важнейших свойств термопластичных полимеров является их способность демпфировать, амортизировать колебания, в частности их способность гасить колебания в 10 раз превосходит аналогичную способность стали. Высокий коэффициент затухания, свойственный полимерам, может способствовать устранению резонансных нагрузок.

На ремонтных предприятиях Республики Беларусь одна из проблем – необходимость восстановления пар трения тракторных ДВС, отработавших свой ресурс. Наиболее остро стоит проблема восстановления пары трения шейки коленчатого вала – вкладыш, которая в данный момент решается методом ремонтных размеров, т. е. шлифованием шеек валов под необходимый ремонтный размер и заменой вкладышей новыми [3].

Для изготовления рабочих слоев вкладышей коленчатого вала тракторных двигателей, вращающихся со скоростью около 2000 об/мин, широкое распространение получил сплав АСМ. Однако большая твердость сплава ухудшает прирабатываемость и повышает возможность изнашивания шеек коленчатого вала, поэтому вкладыши для улучшения прирабатываемости покрывают гальваническим способом слоем полуды толщиной 0,02–0,03 мм [4].

Из всех термопластичных полимеров для узлов трения наиболее пригодны полиамиды. Полиамиды обладают таким важным свойством, как почти полное отсутствие просачивания сквозь них всех видов топлива и масел даже при относительно высоких температурах. При этом полиамид не разбухает под воздействием масел и топлива.

Момент трения для полиамидов лежит в пределах 120–190 Н·см, а коэффициент трения составляет 0,03–0,06, причем наиболее благоприятные значения коэффициента трения полиамида получены при нагрузке 6–8 МПа.

При обильной смазке узла трения, скорости скольжения 3–6 м/с и относительно небольших нагрузках (до 12 МПа) наиболее перспективны тонкие (0,3–0,8 мм) полиамидные рабочие слои, нанесенные на металлическую основу.

Полиамид-11 имеет следующие основные характеристики: плотность 1,04–1,05 г/см³; прочность при растяжении 22–60 МПа; удлинение при разрыве 270–300 %; твердость 70–80 МПа; температура эксплуатации до 80 °С.

Топография порошка Полиамид-11 (торговая марка "Рильсан" – Франция) и структура газопламенного покрытия из механической смеси порошка Полиамид-11 с 0,5 % УДА, напыленного на подложку из стали 3, приведены на рис. 1.

Частицы порошка Полиамид-11 (рис. 1, а) имеют близкую к сферической (или сфероидальной) форму. Анализ рис. 1, б показывает, что в полимерном слое поры практически отсутствуют и видны вкрапления УДА.

Восстановление изношенных вкладышей двигателя Д-240 производили следующим образом. Перед напылением для снятия изношенного рабочего слоя и получения ци-

линдрической формы выполнялась расточка внутренней поверхности двух вкладышей в специальном приспособлении на алмазно-расточном станке. Затем производили струйно-абразивную обработку расточенной поверхности электрокорундом. После этого пламенем аппарата-распылителя ТЕНА-Ппм нагревали вкладыш до температуры на 30–50 °С ниже температуры плавления полимера и наносили покрытие при технологических режимах, указанных в табл. 1.

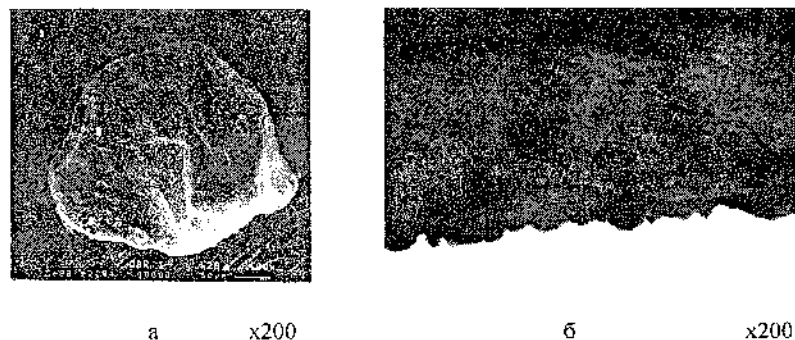


Рис. 1. Порошок Полиамид-11 (а) и структура газопламенного покрытия из механической смеси порошка Полиамид-11 с 0,5 % УДА (б)

Таблица 1

| Рабочий газ | Давление, МПа | Расход, л/ч |
|--------------|---------------|-------------|
| Пропан-бутан | 0,2 | 1300 |
| Кислород | 0,7 | 6000 |
| Воздух | 0,5 | 20000 |

Затем вкладыш с напыленным покрытием нагревали газовым пламенем того же аппарата до температуры плавления полимера (185–200 °С) и охлаждали до температуры

окружающей среды. Для контроля температуры использовался инфракрасный пирометр OMEGASCOPE OS523-3.

Вкладыши, восстановленные газопламенным напылением композиции, состоящей из Полиамида 11 + 0,5 % УДА, прошли стендовые и полевые испытания на двигателе Д-240 (Березовский мотороремонтный завод) и подтвердили свою работоспособность.

Созданная технология восстановления внутренних поверхностей вкладышей ДВС доработана и использована для восстановления подшипниковых втулок и "бочек" роторов электродвигателей погружных насосов (рис. 2, 3).

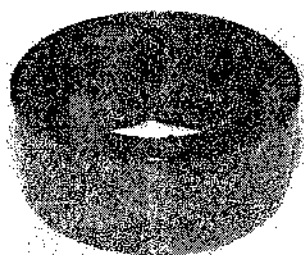


Рис. 2. Втулка

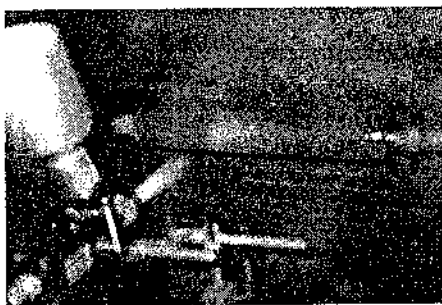


Рис. 3. Процесс напыления

Величина износа цилиндрической поверхности «бочек» составляет от 2 до 5 мм на диаметр. Для восстановления изношенных «бочек» роторов созданы новые порошковые смеси и разработана технология газопламенного напыления трехслойного покрытия [5]. Она включает в себя придание правильной геометрической формы и шероховатости изношенной поверхности и операцию газопламенного напыления покрытия, восстанавливающего функциональные свойства изношенного материала. Для защиты

изделия от совместного воздействия кавитации, коррозии и эрозии газопламенным методом наносят третий, финишный слой, состоящий из смеси порошков полиамида, полиэтилена и 0,5 % УДА.

Результаты стендовых испытаний отремонтированных насосов с новыми и восстановленными роторами показали, что использование метода газопламенного порошкового напыления многослойного покрытия позволяет восстановить рабочие характеристики насосов и увеличить их срок службы с постоянным токовым режимом благодаря защите от износа, связанного с явлениями коррозии и кавитации.

Опытная партия погружных насосов с восстановленными «бочками» ротора, помещенная в водозаборные скважины в мае 2001 года, эксплуатируется по настоящее время. При работе на скважинах показания по току не изменились.

Таким образом, испытания газопламенных порошковых покрытий из композиции полиамид – УДА в различных условиях эксплуатации подтверждают предположения о положительном влиянии частиц УДА на качество покрытий.

Литература

1. Гуцин В. И., Манойло Е. Д., Бучкин Ю. В. Высокоэффективная защита от коррозии газопламенным нанесением покрытий // Матеріалы IV Міжнар. конф.-вистави “Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. Корозія-98”, Львов, 1998.
2. Манойло Е. Д., Домаренко О. В. Газопламенное напыление дисперсно-упрочненных алмазоподобными включениями покрытий // Материалы, технологии, инстру-

- менты: 2-я конф. «НОМАТЕХ-96», Минск, 15-17 мая 1996 г. Беларусь, 1996. С. 44-45.
3. Вадас Э. Изготовление и ремонт деталей машин с пластмассовым покрытием. М.: Машиностроение, 1986. 320 с.
 4. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988.
 5. Ильющенко А. Ф., Манойло Е. Д., Толстяк Э. Н., Федукевич Е. Л. Восстановление «бочек» роторов электродвигателей погружных насосов газопламенным напылением покрытий // Порошковая металлургия, вып. 26. 2003. С. 98-100.

**ABOUT POSSIBILITY OF USE OF ULTRADISPERSED
DIAMOND POWDER PARTICLES AT GAS FLAME
SPUTTERING OF POLYMER COATINGS**

**A. Ph. Ilyuschenko, E. D. Manoilo, M. A. Andreyev,
A. A. Kukharev**

State Scientific Institution «Powder Metallurgy Institute»

The experience of Powder Metallurgy Institute specialists concerning the use of gas flame deposition of polymer coatings, using the particles of ultradispersed diamonds (UDD) as a nanomodificator, on parts of machines working in conditions of erosion and corrosion wear is presented in this paper.

**ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ
ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
КОНВЕРСИОННОГО СЛОЯ И КАЧЕСТВО ГРАНИЦ
РАЗДЕЛА В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ
С ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀**

**Р. В. Конакова¹, Л. А. Матвеева¹, П. Л. Нелоба¹,
Е. Ю. Колядина¹, В. В. Шинкаренко¹, О. Н. Иванюта²,
С. А. Невмержицкий², Л. Вебер³, У. Риггер³, П. Шарфф³**

¹Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
НАН Украины, Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua,
konakova@isp.kiev.ua

²Киевский национальный университет им. Тараса
Шевченко, Киев, Украина

³Технический университет, Ильменау, Германия

Черырѐхпроводным методом установлено, что сопротивление контакта золото – полимер существенно больше сопротивления контакта титан – полимер. Под влиянием микроволновой обработки сопротивление контакта титан – полимер уменьшается более существенно, чем при золотой металлизации. Определено, что в процессе облучения происходит улучшение электронных параметров как границы раздела титан – полимер, так и границы раздела титан – полимерный слой с C₆₀.

Включение фуллеренов в полимерную матрицу представляет научный и практический интерес для нанотехнологий и полупроводникового приборостроения. Комбинация низкотемпературных полимерных технологий с ис-

пользованием полупроводниковых свойств фуллеренов C_{60} применяется для изготовления фоточувствительных и солнечных элементов [1–3]. Для повышения качества полупроводниковых структур и приборов следует учитывать и использовать возможности изменения параметров под действием активных обработок. С этой целью применяются обработки лазерным облучением, γ -облучением, термический отжиг. Однако данные методы могут усложнить технологию изготовления полимерфуллереновых элементов. Сравнительно простой, быстрой и недорогой обработкой является кратковременный низкоэнергетический микроволновый отжиг. О перспективности его использования можно судить по результатам [4], согласно которым кратковременная СВЧ-обработка приводит к существенному изменению параметров структур металл – диэлектрик – полупроводник и при определенных условиях облучения позволяет улучшить эти параметры.

Целью данной работы было применение микроволновой обработки кремниевых структур с полимерными композитными пленками, содержащими фуллерены C_{60} , для улучшения параметров омических контактов и качества границы раздела с кремнием при изготовлении солнечных элементов. Для создания нижнего контакта солнечного элемента на неподогретую кремниевую пластину n-типа нанесен слой титана толщиной 40 нм. На поверхность этого слоя равномерно распыляли и высушивали растворенную в толуоле смесь полимера РСВМ [(6,6)-фенил-С61-бутират метилового эфира] (рис. 1, а) и полимера РЗНТ [поли(3-гексилтиофен)] (рис. 1, б). Добавка полимера РЗНТ к РСВМ способствовала повышению эффективности конверсии до 3,5 % при массовом соотношении

PCBM:РЗНТ = 2:1 [2]. На полученную структуру напыляли контакты Au и Ti (рис. 2) для определения омичности которых использовали четырехпроводный метод.

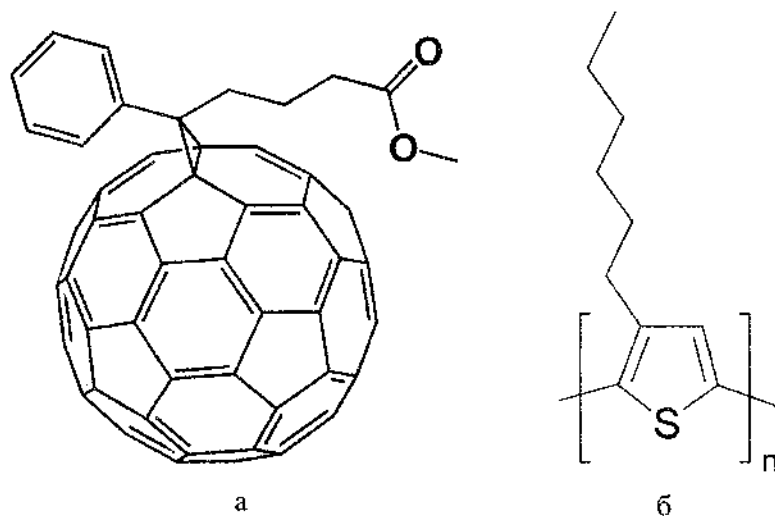


Рис. 1. Схематическое изображение молекул PCBM (а) и РЗНТ (б)

Как показали результаты атомно-силовой микроскопии, полимерфуллереновый слой исходных структур имел неоднородности в виде сквозных дыр до нижней металлизации размером от 0,5 до 2,5 мкм (рис. 3). Более подробное рассмотрение активного слоя структуры на участках без поверхностных нарушений указало на шероховатость полимерфуллеренового слоя (рис. 4).

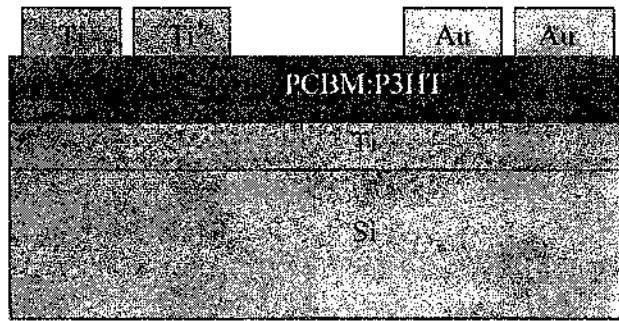


Рис. 2. Схематическое изображение поперечного разреза структуры солнечного элемента

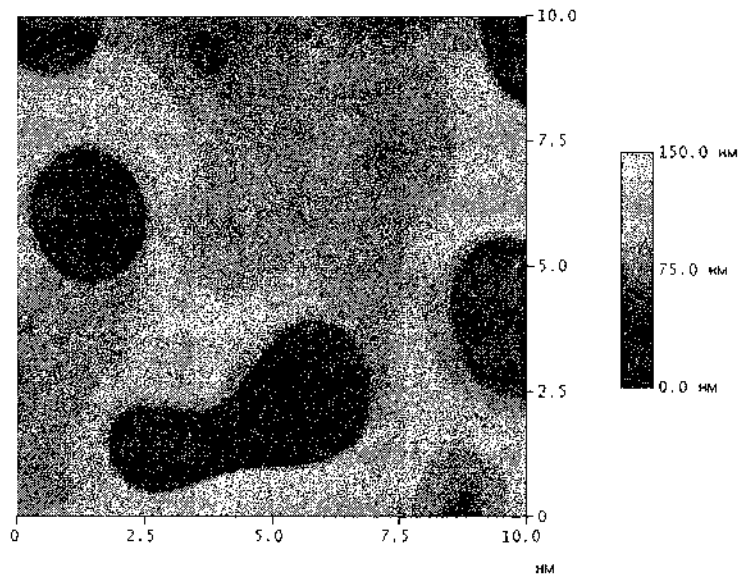


Рис. 3. Исходная поверхность пленок PCBM: P3HT/Ti/Si

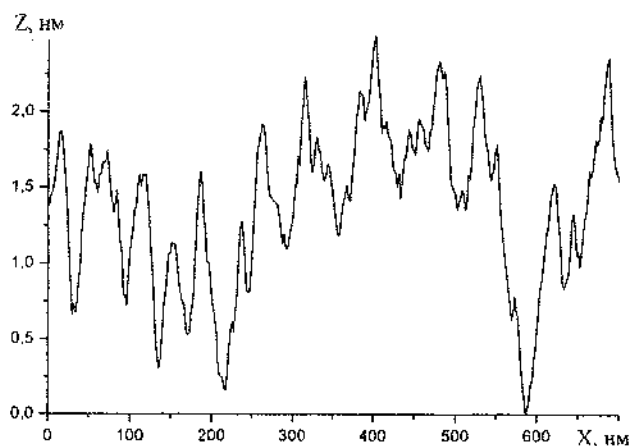


Рис. 4. Профиль поверхности активного слоя структуры РСВМ: РЗНТ/Тi/Si

Электрофизические измерения проводились с помощью четырехпроводного метода, который заключался в размещении на соседних металлизированных (Au или Ti) контактах по два провода: одну пару стабилизировали по току, а с другой пары контактов снимали напряжение, измеряя таким образом суммарное сопротивление контактной структуры металлизация – полимер и сопротивления полимерного слоя на участке между металлизированными контактами. Это позволило исключить сопротивления измерительных приборов и подводящих проводов. Как установлено, сопротивление исходных структур существенно зависело от типа металлизации. В структурах с золотым электродом общее сопротивление в несколько раз превышало сопротивление структур с титановым электродом, что может быть обусловлено различными факторами, влияющими на величину сопротивления. После рассмот-

рения фазовых диаграмм Au(Ti)-C полагаем, что благодаря возможности образования химической связи Ti-C существенно снижается барьерный контакт титан – фуллерен и основной вклад в общее сопротивление структуры с титановым контактом вносит сопротивление полимер-фуллереновой пленки. Поскольку золото не вступает в химическую связь с углеродом, то сопротивление контакта золото – углерод существенно выше контакта титан – углерод.

После микроволновой обработки уменьшается суммарное сопротивление структур как с золотыми, так и с титановыми контактами (табл. 1). Наблюдалось практически непрерывное уменьшение общего сопротивления структур с золотым контактом до половины его величины, но более существенное уменьшение (на порядок) происходило для структур с титановым контактом. Предполагаем, что различие в поведении общего сопротивления структур металл – полимер – металл в зависимости от типа металлизации связано с эффектами радиационно-стимулированной диффузии в приконтактной области [5] и радиационно-структурного упорядочения в объеме полимера, первый из которых приводит к улучшению омического контакта металл – полимер (благодаря взаимодиффузии металла и полимера) и, следовательно, к возрастанию контактирующей поверхности в области такого контакта, а второй – к изменению электронных параметров гетеросистемы РСВМ: PЗНТ/Ti/Si под действием облучения, что подтвердили результаты их измерения методом электроотражения (ЭО).

Таблица 1

Зависимость среднего арифметического сопротивления (Ом) системы металл – полимер + фуллерен – металл от типа металлизации и времени микроволнового облучения

| Время облучения, с | Au | Ti |
|--------------------|-------|-------|
| 0 | 2,522 | 0,187 |
| 1 | 2,443 | 0,098 |
| 2 | 2,066 | 0,095 |
| 3 | 1,667 | 0,108 |
| 4 | 1,828 | 0,059 |
| 5 | 1,505 | 0,062 |
| 6 | 1,302 | 0,035 |
| 7 | 1,407 | 0,015 |
| 8 | 1,2 | 0,021 |
| 9 | 1,22 | 0,029 |
| 10 | 1,029 | 0,02 |

Исследование энергетического спектра носителей заряда проведено в гетеросистеме электролитическим методом с использованием модуляционной спектроскопии электроотражения. Спектры ЭО измерялись в кварцевой электролитической ячейке с 0,1-нормальным водным раствором KCl при комнатной температуре в спектральной области 3,0 – 4,5 эВ. Из анализа спектров определены энергия перехода E_g , феноменологический параметр уширения Γ и энергетическое время релаксации $\phi = \frac{\hbar}{\Gamma}$ возбуждённых светом носителей заряда в кремнии и на границе раздела. Параметры рассчитывались трёхточечным методом [6] по энергетическому положению доминирующих пиков в спектре ЭО с учётом их интенсивностей для раз-

нополярных спектров и с учётом полуширины линии для однополярного спектра.

Результаты измерения спектров ЭО необлучённой и облучённой в течение 10 с поверхности кремния под напылённым слоем Ti представлены на рис. 5. В табл. 2 приведены E_g , Γ и τ для данной границы раздела.

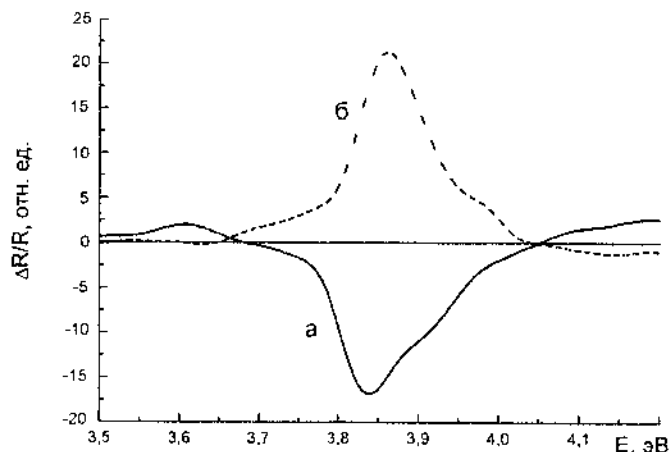


Рис. 5. Спектры ЭО необлучённой (а) и облучённой в течение 10 с (б) поверхности границы раздела Ti/Si

Видно (рис. 5), что в области 3,8 эВ регистрируется пик, энергия перехода которого равна 3,83 эВ, что значительно отличается от энергии перехода в кремнии (3,38 эВ) [7]. После 10 с облучения энергия данного перехода возросла до 3,85 эВ (табл. 2), а сигнал сменил полярность. Появление пика в данной области, вероятно, связан с образованием соединения титана с кремнием. По-видимому, в результате микроволновой обработки происходит перераспределение состава в соединении титана с кремнием: возрастает доля Ti в соединении, что заставляет диффундиро-

вать дырки из подложки Si к границе раздела Si/Ti, а следовательно, изменяется знак сигнала в спектре ЭО. Параметр столкновительного уширения уменьшается после облучения со 110 до 84 мэВ, а τ возрастает от $6 \cdot 10^{-15}$ с до $7,8 \cdot 10^{-15}$ с (табл. 2), что обусловлено структурным упорядочением на границе раздела титан/кремний под влиянием СВЧ-облучения. В табл. 3 приведены соответствующие параметры для границы раздела полимер/Ti.

Таблица 2

Электронные параметры границы раздела Ti/Si при различном времени облучения

| $t_{\text{обл}}, \text{с}$ | $E_g, \text{эВ}$ | $\Gamma, \text{мэВ}$ | $\tau, 10^{-15}, \text{с}$ |
|----------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|
| 0 | 3,83 | 110 | 6,0 |
| 5 | 3,83 | 93 | 7,1 |
| 10 | 3,85 | 84 | 7,8 |

Таблица 3

Электронные параметры границы раздела Ti/полимер с C_{60} при различном времени облучения

| $t_{\text{обл}}, \text{с}$ | $E_g, \text{эВ}$ | $\Gamma, \text{мэВ}$ | $\tau, 10^{-15}, \text{с}$ |
|----------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|
| 0 | 3,69 | 84 | 7,8 |
| 10 | 3,62 | 71 | 9,3 |

Для границы раздела титан/полимерный слой регистрируется пик в области 3,6 эВ, энергия перехода которого уменьшается под влиянием облучения с 3,69 эВ для исходной структуры до 3,62 эВ после 10 с облучения. Этот пик обусловлен образованием соединения C_{60} с Ti, причем в результате облучения в течение 10 с происходит релаксация внутренних механических напряжений на границе раз-

дела, о чем свидетельствует уменьшение энергии перехода. Из табл. 3 видно, что параметр уширения Γ также уменьшился с 84 до 71 мэВ, а τ возросло от $7,8 \cdot 10^{-15}$ до $9,3 \cdot 10^{-15}$ с. Следовательно, и на границе раздела титан/полимер, как и в случае границы Ti/Si, также происходит структурное упорядочение под влиянием СВЧ-облучения. Это подтверждается появлением сигнала ЭО в области прямого перехода для кремниевой подложки (3,4 эВ) в структуре.

Таким образом, анализ результатов, отражающих влияние микроволновой обработки на параметры гетероструктур РСВМ: РЗНТ/Ti/Si, которые используются для солнечных элементов, позволяют сделать следующие выводы:

1. Микроволновая обработка гетероструктур в течение 10 с уменьшает суммарное сопротивление омических контактов металл – полимер. При этом более существенные радиационно-стимулированные изменения в контактах наблюдаются при титановой металлизации поверхности полимера, что можно рекомендовать для улучшения параметров солнечных элементов.

2. При нанесении титанового отражающего слоя на поверхность кремниевой подложки происходит интердиффузия на границе раздела Ti/Si под влиянием возникших внутренних механических напряжений, которые релаксируют в процессе облучения. При этом улучшаются электронные параметры данной границы раздела.

3. Радиационно-стимулированные изменения отмечены также на границе раздела титан/полимерный слой с C_{60} , что проявляется в улучшении её электронных параметров и изменении механических напряжений.

Литература

1. Arndt C., Zhokhavets U., Mohr M., Gobsch G., Al-Ibrahim M., Sensfuss S. Determination of polaron lifetimes and mobility in a polymer/fullerene solar cell by means of photoinduced absorption // *Synthetic Metals*. 2004. Vol. 147. Pp. 257–260.
2. Al-Ibrahim M., Konkin A., Roth H.-K., Egbe D. A. M., Klemm E., Zhokhavets U., Gobsch G., Sensfuss S. Phenylene–ethynylene/phenylene–vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3', 7'-dimethoxy)-1,4-phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 474. Pp. 201–210.
3. René A. J. Janssen, Jan C. Hummelen, and N. Serdar Sariciftci. Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells // *MRS bulletin*. 2005. Vol. 30, No. 1. Pp. 33–36.
4. Шинкаренко В. В. Микроволновое излучение и характеристики кремниевых структур // *Петербургский журнал электроники*. 2004. № 2. С. 34–37.
5. Belyaev A. E., Breza J., Venger E. F., Vesely M., П'ин I. Yu., Konakova R. V., Liday J., Lyapin V. G., Milenin V. V., Prokopenko I. V., Tkhorik Yu. A. Radiation resistance of GaAs-based microwave Schottky-barrier devices. Some physico-technological aspects. Kiev: Interpress Ltd., 1998.
6. Aspnes. D. E. Third-derivative modulation spectroscopy with low field electroreflectance // *Surface Science*. 1973. Vol. 37. Pp. 418–442.
7. Holiney R. Yu., Matveeva L. A., Venger E. F. Investigation on the undersurface damaged layers in silicon wafers //

**INFLUENCE OF PROCESSINGS MICROWAVE
ON PHYSICAL PARAMETERS OF THE CONVERSION
LAYER AND QUALITY OF SECTION BORDERS
IN SOLAR ELEMENTS WITH FULLERENES C₆₀**

**R. V. Konakova¹, L. A. Matveeva¹, P. L. Neljuba¹,
E. Ju. Koljadina¹, V. V. Shinkarenko¹, O. N. Ivanjuta²,
S. A. Nevmerzhitskij², L. Weber³, U. Ritter³, P. Scharff³**

¹V. E. Lashkarev Institute of physics of semiconductors of
NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, matveeva@isp.kiev.ua,
konakova@isp.kiev.ua

²T. Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

³Technical University, Ilmenau, Germany

It been investigated the influence of microwave treatment of the silicon structure with polymer composite films inclusive C₆₀ on parameters of the ohmic contacts and interface quality at solar sell production. Tetraline method is ascertained that gold – polimer contact resistance is appreciably bigger than titan – polymer one. Under influence of microwave treatment the resistance of this contact decreases more considerably then resistance of the contact with gold metallization. There were determined the changes of the transition energy, phenomenological broadening parameter and energy relaxation time of the light excited carriers in silicon and conversion layer by electroreflectance method. It be found that improvement of the electronic parameters as Ti/Si interface so titan/polimer layer with C₆₀ one take place after irradiation.

**О ВОЗМОЖНОСТИ
ФОТОАКУСТОЭЛЕКТРОННОГО
СУПЕРРЕЗОНАНСА В КВАНТОВЫХ
НАНОТРУБЧАТЫХ КРИСТАЛЛАХ**

В. В. Покропивный

Институт проблем материаловедения им.
И. Н. Францевича НАН Украины, 03142, Киев, Украина

Впервые теоретически предсказан уникальный тройной комбинированный фотоакустоэлектронный суперрезонанс в нанотрубках и нанотрубчатых двумерных 2D композитах, который возможен на некоторой единственной частоте, названной частотой суперрезонанса. Впервые составлена сводная шкала акустических, электромагнитных и электронных волн, совмещенных приближенно по частоте.

Нанотрубки (НТ) как одномерные (1D) квантовые нити (наноцилиндры) обладают уникальными свойствами и перспективными применениями.

Экспериментально показано, что интерференция электронных цилиндрических волн, циркулирующих в нанотрубках в противоположных направлениях, приводит к эффекту Аронова – Бома [1], который проявляется в осцилляциях многих физических величин в магнитном поле. В частности, это осцилляции критической температуры T_c сверхпроводника, покрывающего микронить (эффект Литтла – Паркса), а также осцилляции проводимости проволоки в магнитном поле, пики которой соответствуют ре-

зонансной частоте собственных цилиндрических колебаний (эффект Альтшуллера – Аронова – Спивака). Кроме того, в электронном спектре нанотрубок наблюдаются пики электронной плотности и щель около уровня Ферми [2], сопутствующие сверхпроводящему состоянию.

Теоретически предсказано, что когерентные и слабо затухающие колебания галереи кольцевых «шелчущих» мод всех пар атомов на диаметрально противоположных стенках нанотрубки индуцируют когерентные состояния ближайших к этим атомам пар электронов с противоположными импульсами $(-\mathbf{k}, \mathbf{k})$, что обеспечивает идеальные условия для образования куперовских пар и бозе-эйнштейновской конденсации в нанотрубках из сверхпроводящего материала и нанотрубчатых 2D кристаллах из них [3, 4]. Эта концепция положена автором в основу нового направления в высокотемпературной и сверхпроводимости при комнатной температуре на основе неуглеродных сверхпроводящих нанотрубчатых кристаллов [5].

В этой работе впервые выдвинута фундаментальная идея комбинированного фотоакустоэлектронного суперрезонанса в квантовых нанотрубках и нанотрубчатых 2D кристаллах.

Уникальные свойства 1D нанотрубок проистекают из их цилиндрической формы в отличие от других наноструктур, таких как 0D фуллерены и онионы, 1D нанопроволоки и 2D нанослои. Первое характерное отличие заключается в возможности возбуждения кольцевых цилиндрических акустических колебаний и распространения электромагнитных волн. Второе отличие обусловлено квантовым размерным эффектом, возникающим вследствие уменьшения диаметра трубки до наноскопического, когда ее диаметр

становится соизмеримым с дебройлевской длиной волны электрона, $d \sim \lambda_e = h/m_e v_F$, где h – постоянная Планка, m_e – эффективная масса электрона, v_F – его скорость на уровне Ферми. Поэтому нанотрубки представляют собой новый класс квантовых 1D наноцилиндров, наноскопических по диаметру и микроскопических по длине, в отличие от квантовых 0D точек, 1D нитей и 2D стенок. Следовательно, только в 1D нанотрубках в отличие от макротрубок и 1D нановолокон возможно сосуществование акустических, электромагнитных и электронных волн цилиндрического типа.

Размерный эффект, когда по длине кольца нанотрубки укладывается целое число полуволн, $\pi d = l\lambda/2$, $l = 1, 2, 3, \dots$, усиливает кольцевые цилиндрические колебания галереи «шепчущих» мод для всех типов волн. На квантовом языке это означает орбитальное квантование энергетических уровней E_l квантового цилиндра, первый из которых в физическом смысле представляет собой нулевые колебания.

Обобщая, для нанотрубок можно записать универсальное соотношение для всех типов колебаний:

$$d = l_e \lambda_e / 2\pi = l_a \lambda_a / 2\pi = l_f \lambda_f / 2\pi,$$

где λ_e , λ_a , λ_f – длины электронных, акустических и электромагнитных волн; l_e , l_a , l_f – соответствующие орбитальные квантовые целые числа.

Для типичной нанотрубки $d = 100$ нм и $l_e = l_a = l_f = 1$ длина волны первой моды равна $\lambda = 2\pi d \sim 600$ нм и соответствует следующим частотам для трех типов колебаний:

а) для световых фотонов: $\nu_f = c/\lambda = 500$ ТГц ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с) – инфракрасная область;

б) для акустических фононов $\nu_a = 5$ ГГц ($\nu_a = 3 \cdot 10^3$ м/с) – гиперзвуковая область;

в) для электронов: $\nu_e = 10$ ТГц ($\nu_F = (2E_F m)^{1/2} = 6 \cdot 10^5$ м/с).

Ряд резонансных эффектов также наблюдался в нанотрубках.

Фотогальванический эффект или фотозлектронный (ФЭ) резонанс отмечен в нецентросимметричных неуглеродных $B_x N_y C_z$ хиральных нанотрубках Томанеком и др. [6]. Кванты света, поляризованные вдоль оси нанотрубки, вызывают межзонные возбуждения [6]:

$$h\nu_f = E_j - E_{j+1}.$$

В результате нанотрубка действует как фотогальванический преобразователь.

Фотоакустический (ФА) резонанс наблюдался А. Ю. Касумовым и др. [7, 8] в связках углеродных нанотрубок. В случае микроволнового облучения на частоте $\nu_f = 0,33$ ГГц при температуре $T = 1$ К прослеживались резонансные механические колебания в виде пиков напряжений на концах нанотрубок:

$$\nu_{df} = \nu_a l_a,$$

а также переход в сверхпроводящее состояние. Несверхпроводящий графит, скрученный в связки нанотрубок, становится сверхпроводящим, что можно назвать эффектом Касумова.

Циклотрон-фононный резонанс возникает, как известно, в полупроводнике, помещенном в магнитное поле, и проявляется в поглощении света, вызывающего электронные переходы между уровнями Ландау с одновременным возбуждением фонона:

$$\nu_f = \nu_a + l\nu_{cl},$$

где ν_{eL} – Ларморова циклотронная частота электрона.

Чтобы сопоставить по частоте все виды колебаний, в табл. 1 впервые приведена сводная шкала акустических, электромагнитных и электронных волн совмещенных приблизительно по частоте. Как видно из таблицы, существует узкий диапазон частот, в котором все виды колебаний могут совпадать по частоте. Этот диапазон резонансных частот обусловлен первоначально диаметром нанотрубок в диапазоне $\sim 1\text{--}300$ нм. Диаметр задает частоту собственных акустических колебаний, лежащих в гиперзвуковом диапазоне 1 ТГц – 3 ТГц, которая, в свою очередь, определяет как циклотронную частоту электронов, так и частоту электромагнитных волн, попадающих для этих значений в микроволновый и инфракрасный диапазон.

Принципиально новой по сравнению с отмеченными выше является возможность акустоэлектронного (АЭ) резонанса в нанотрубках

$$\nu_a = \nu_{eL}.$$

Действительно, при микроволновом облучении на частоте ν_R возбуждаются акустические Раман-активные относительно низкочастотные моды галереи «шепчущих» мод [9] порядка $\nu_a \sim 30 \text{ см}^{-1} \sim 1$ ТГц. Если затем нанотрубку поместить в резонансное магнитное поле, когда циклотронный диаметр равен диаметру нанотрубки, $d_c = d$, то циклотронная частота электронов в нанотрубке диаметром 100 нм будет равной $\nu_{eL} = \nu_F/d \sim 10^5/10^{-7} = 1$ ТГц, т. е. частоте собственных акустических колебаний $\nu_a = \nu_{eL}$. В результате неизбежно должно возникнуть сильное электрон-фононное взаимодействие и, как следствие, переход в сверхпроводящее состояние.

Таблица 1

Сводная шкала акустических, электромагнитных и электронных волн материи, совмещенных приближенно по частоте в диапазоне 100 МГц – 10 ТГц

| Частота, ν | Акустические волны (фононы) | | | Электромагнитные волны (фотоны) | | | Волны материи (электроны) |
|----------------|------------------------------|-------------|------------------------|-----------------------------------|-------------|----------------------|--|
| | Диапазон $\nu_s \sim 3$ км/с | Длина волны | Генератор | Диапазон, $c = 3 \times 10^8$ м/с | Длина волны | Генератор | |
| 100 МГц | Гиперзвук | 30 мкм | Акустический микроскоп | ТВ | 3 м | | Циклотронный диаметр $v_F \sim 10^4 - 10^7$ м/с 100 мкм – 10 см |
| 1 ГГц | | 3 мкм | ПАВ | Дециметровый радар | 0,3 м | Клистрон | 10 мкм – 1 см |
| 10 ГГц | | 300 нм | Термоупругость | Сантиметровый радар | 3 см | Магнетрон | 1 мкм – 1 мм |
| 100 ГГц | | 30 нм | Фононы, пьезоакустика | Миллиметровый радар | 3 мм | Лампа бегущей волны | 100 нм – 100 мкм |
| 1 ТГц | | 3 нм | | ИК | 300 мкм | Лампа обратной волны | 10 нм – 10 мкм |
| 10 ТГц | | 0,3 нм | | ИК | 30 мкм | Экцимерный лазер | 1 нм – 1 мкм |

Акустоэлектронный резонанс проявляется в усилении электрон-фононного спаривания и переходе в сверхпроводящее состояние. В случае сверхпроводимости в MgB_2 акустическая E_{2g} твистон-мода ответственна за нарушение зеркальной симметрии и открытие щели на уровне Ферми, что приводит к сильному электрон-фононному взаимодействию и в результате – к переходу в сверхпроводящее состояние.

В данной работе впервые предлагается уникальный и абсолютно новый подход, заключающийся в возможности

комбинированного тройного ФА-, ФЭ- и АЭ-резонанса в нанотрубках. Резонанс может возникнуть в нанотрубке при одновременном выполнении всех указанных выше условий на некоторой единственной частоте ν^* , которую назовем частотой суперрезонанса:

$$\nu_f = \nu_a = \nu_{eL}.$$

Этот суперрезонанс, по-видимому, возможен только при уникальном совпадении ряда внутренних характеристик материала, размера и типа нанотрубок с параметрами внешних полей.

Частоту суперрезонанса следует признать новой характеристикой, присущей нанотрубкам и нанотрубчатым кристаллам. Она определяется редчайшей комбинацией многих параметров, а именно: свойствами материала нанотрубок (длина когерентности ξ , глубина проникновения магнитного поля λ , частота цилиндрических «шепчущих» мод ν_a , показатель преломления n , скорость электронов ν_f и фононов ν_s , ширина щели и др.), размером и типом нанотрубок (диаметр, толщина, хиральность), типом решетки (квадратная, гексагональная), параметрами нанотрубчатого кристалла, величиной внешнего магнитного поля H и частотой электромагнитных волн ν_R и ν_f .

Суперрезонанс, по-видимому, практически возможен в нанотрубчатых кристаллах, а не в отдельных нанотрубках.

Для получения таких композитов предложен ряд способов [10, 11].

Первый способ – изготовление шаблона-мембраны из цилиндрических нанопор диаметром $\sim \xi$, образующих некоторую решетку с параметром $\sim 2\lambda$ (рис. 1). На внутренних стенках наноканалов следует нанести сначала катали-

затор, а затем покрытие в виде нанотрубок из сверхпроводящего материала. Реальность такого подхода продемонстрирована Мартином и др. на примере углеродных и металлических нанотрубок.

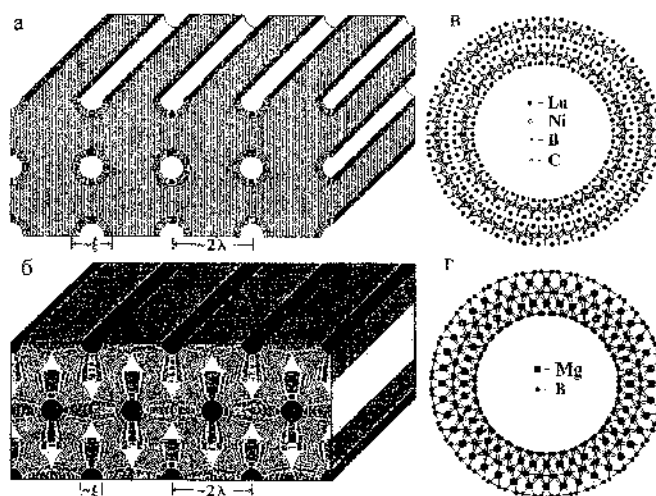


Рис. 1. Нанотрубчатые 2D композиты [3–5]: а – квадратная 2D решетка нанотрубок на внутренних стенках цилиндрических пор 2D мембраны; б – треугольная 2D решетка нанотрубок на внешних стенках нановолокон, упорядоченных в виде 2D щетки; в – сечение одностенной нанотрубки из сверхпроводника LuNiBC; г – сечение двухстенной нанотрубки из сверхпроводника MgB₂

Во втором способе в качестве шаблона используется упорядоченная 2D решетка с параметрами ξ и 2λ , состоящая из 1D металлических или керамических нанопрутков, нановолокон в виде щетки на подложке. Затем на их внешнюю поверхность следует нанести покрытие в виде нанотрубок из сверхпроводящего материала.

Третий способ основан на технологии нанолитографии.

В основу четвертого способа положена золь-гель технология. Таким способом предложено синтезировать высокотемпературные сверхпроводники из относительно простых (MgB_2 , Bi , $NbSe_2$) нанотрубок.

Синтез таких композиционных нанотрубчатых чюдокристаллов – технологически чрезвычайно сложная задача. Однако прежде всего эту задачу нужно поставить.

Комбинированный суперрезонанс даст уникальную возможность высокоэффективного преобразования и перекачки всех трех видов колебательной энергии (электронной, фотонной, фононной) друг в друга.

Это свойство может быть использовано для создания принципиально новых приборов с рекордными характеристиками [11, 12]: 1) высокотемпературный сверхпроводник с рекордной T_c ; 2) электроакустический преобразователь гиперзвука предельно высокой частоты; 3) квантовый фононный генератор (фазер); 4) высокочастотная наномантенна; 5) низкочастотный наноэмиттер для плоского дисплея; 6) высокоэффективный солнечный элемент.

Нанотрубчатый композит в состоянии суперрезонанса можно считать новым фундаментальным структурным состоянием вещества, синтез, исследование и применение которого станет новым направлением нанотехнологий.

Литература

1. Bachtold A., Struk C., Salvetat J. P., et al. // Nature (London). **392**. 873 (1999).
2. Dekker C. // Phys. Today. **52**. 22 (1999).
3. Pokropivny V. V. // J. Superconductivity. **13**. 607 (2000).
Pokropivny V. V. // Physica C. **351**. 71 (2001).

4. Pokropivny V. V. // Int. J. of Nanotechnology. **1**. 170 (2004).
5. Crač P., Mele E. J., Tomanek D. // Phys. Rev. Lett. **85**. 1512 (2000).
6. Reulet B., Kasumov A. Yu., Kociak M., et al. // Phys. Rev. Lett. **85**. 2829 (2000).
7. Kociak M., Kasumov A. Yu., Gueron S., et al. // Phys. Rev. Lett. **86**. 2416 (2001).
8. Dresselhaus M. S., Eklund P. C. // Advances in Physics. **49**. 705 (2000).
9. Pokropivny V. V. // Powder Metallurgy and Metall Ceramics. **40**. 485 (2001); **40**. 582 (2001); **41**. 123 (2002).
10. Pokropivny V. V. // Powder Metallurgy and Metall Ceramics. **41**. 264 (2002); **41**. 369 (2002).
11. Pokropivny V. V. // Proc. of SPIE. **5065**. 196 (2003).

POSSIBILITY OF PHOTOACOUSTOELECTRONIC SUPERRESONANCE IN QUANTUM NANOTUBULAR CRYSTALS

V. V. Pokropivny

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of
NASU, Krzhyzhanovsky 3, 03142, Kiev, Ukraine.

E-mail: pokr@ipms.kiev.ua

Unique opportunity for triple combined photoacousto-electronic (PAE) superresonance in nanotubes and nanotubular 2D crystals is predicted theoretically in first time on the some single frequency named as superresonance frequency. Combined scale of the acoustic, electromagnetic and electronic waves superposed nearly in frequencies is presented in first time.

**АЛМАЗОПОДОБНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**Э. И. Точицкий¹, Р. Н. Грицкевич¹, Н. А. Поклонский²
С. Мунхцэцэг², Н. И. Горбачук², Е. П. Шпак¹**

¹Научный инженерный центр «Плазмотег»
Физико-технического института НАН Беларуси, Минск,
Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь, e-mail: poklonski@bsu.by

Определены условия получения алмазоподобных углеродных покрытий из газоразрядной низкотемпературной плазмы. Исследованы их механические свойства (микротвердость, коэффициент трения и износостойкость). По своим характеристикам алмазоподобные углеродные покрытия могут быть рекомендованы для использования в машиностроительной и приборостроительной отраслях промышленности.

Расширению областей промышленного применения покрытий на основе алмазоподобного углерода (АПУ) препятствуют присущие им высокие внутренние напряжения, коррелирующие с их толщиной и твердостью (наиболее твердые АПУ покрытия имеют внутреннее напряжение до 10 ГПа [1]). Высокие внутренние напряжения не позволяют достигнуть прочного сцепления покрытий с поверхностью конструкционных материалов, химически взаимодействующих с углеродом.

Выбор направлений экспериментальных исследований определялся необходимостью получения на конструкционных материалах многофункциональных АПУ покрытий микронной и субмикронной толщины при низких температурах подложек (менее 373 К) с высокой адгезией.

АПУ покрытия толщиной $h \approx 0,5-4$ мкм наносились на полированные поверхности алюминиевых пластин и предварительно деформированного чугуна марки ВЧ-60, а также на ситалловые подложки (в том числе металлизированные алюминием) посредством разложения паров бензола в низкотемпературной плазме. Контролируемыми параметрами процесса получения АПУ покрытий являлись давление паров P бензола в камере вакуумной установки и ускоряющее электрическое напряжение $U_{\text{н}}$, подаваемое на вращающуюся карусель с подложками. Температура подложек на начальной стадии нанесения покрытий составляла 293 К.

Адгезия АПУ покрытий оценивалась методом скрайбирования их поверхности индентором Роквелла в виде конуса с полусферическим наконечником диаметром 125 мкм, к которому прикладывалась дискретная нормальная нагрузка при скорости скрайбирования 0,4 мм/с. Микротвердость определялась микротвердомером ПМТ-3 с использованием индентора Кнуппа при нагрузке на него 0,98 Н. Морфология поверхности АПУ покрытий исследовалась растровым электронным микроскопом "Nanolap-7". Число оборванных sp^3 -связей определялось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Регистрация спектров ЭПР выполнялась при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре «RadioPAN» SE/X 2543. Износостойкость пленок АПУ оценивалась посредством истирания их

движущейся бумажной лентой со скоростью ≈ 5 м/мин при усилении ее прижима к поверхности покрытия 2,9 Н. Коэффициент трения определялся на воздухе трибометром с компьютерным интерфейсом при круговом вращении подложки с покрытием, поверхность которого контактировала с шариком из стали марки ШХ15 (контртелом) диаметром 11 мм. Частота вращения составляла 60 об/мин, нагрузка – 0,5 Н, радиус трассы трения – 7 мм, время проведения испытания – 60 мин.

Повышение адгезии АПУ покрытий достигалось за счет применения кремнийсодержащих адгезионных промежуточных слоев, получаемых при разложении паров тетраэтоксисилана или этоксисилана-40 в низкотемпературной плазме. Данный способ предпочтительнее получения адгезионных слоев термическим испарением кремния с последующей ионизацией его паров в аргоновой плазме [2], так как обеспечивает плавный переход от процесса получения адгезионного слоя к процессу нанесения покрытия в едином технологическом цикле, что повышает производительность и снижает себестоимость покрытий. Скорость нанесения АПУ покрытий с адгезионным слоем составляла $\sim 0,1$ мкм/мин.

Установлено, что критическая нагрузка, при которой происходило отслоение покрытий от используемых подложек, практически линейно возрастала с увеличением толщины покрытий от 0,5 до 1,5 мкм и не изменялась в диапазоне толщин покрытий 2–4 мкм. Дальнейший рост толщины покрытий приводил к снижению адгезии. Для покрытий с толщинами $h \approx 2-4$ мкм отслоение от подложек наблюдалось при значениях приложенной к индентору нагрузки не менее 40 ГПа. Это существенно превосходит

величину максимальных внутренних напряжений для АПУ покрытий (~ 10 ГПа [1]).

Определено, что при использовании тетраэтоксисилана и этоксисилана-40 адгезионные слои должны наноситься при $U_n \approx 2,5-3,0$ кВ и $P \approx 1$ Па, а их толщина в диапазоне $0,03-0,1$ мкм достаточна для обеспечения в полной мере высокой адгезионной прочности АПУ покрытий к подложкам из алюминия, чугуна и ситалла.

Для пленок толщиной $h \geq 2$ мкм во всем диапазоне давлений P паров бензола в камере вакуумной установки при $U_n \approx 0,5-1,5$ кВ (режим нанесения, при котором содержание sp^3 -связей по данным ЭПР минимально) микротвердость АПУ покрытий не превышала $6 \cdot 10^3$ Н/мм² (на алюминии) и $7,5 \cdot 10^3$ Н/мм² (на чугуне). Это значительно меньше нижней границы, характерной для АПУ покрытий, полученных из газоразрядной плазмы и ионных пучков ($\approx 1,2 \cdot 10^4$ Н/мм² [3]). С увеличением U_n (при $P > 1$ Па) наблюдался рост доли sp^3 -связей в покрытиях и возрастала их микротвердость. При $U_n = 3$ кВ, $P > 1$ Па и $h \geq 2$ мкм микротвердость достигала своего максимального значения ($\sim 3,6 \cdot 10^4$ Н/мм²).

АПУ покрытия с малым содержанием sp^3 -связей полностью истирались бумажной лентой при суммарной длине ее пробега, не превышающей 2000 м (для толщин $h = 0,5$ мкм) и 8000 м ($h = 3$ мкм). Для таких покрытий характерен практически гладкий микрорельеф (рис. 1, а). Увеличение доли sp^3 -связей приводило к появлению на поверхности АПУ покрытий бугорков (рис. 1, б), иногда с элементами огранки, что указывает на возможность образования на поверхности наночастиц алмазной фазы. Эти пленки характеризовались высокой износостойкостью:

следов истирания поверхности АПУ покрытий ($h \geq 2$ мкм) бумажной лентой не наблюдалось при суммарной длине ее пробега 50000 м и более. Пленки с нанокристаллитами на поверхности имели коэффициент трения $\approx 0,2$, тогда как для пленок с гладким микрорельефом значение коэффициента трения составляло $\approx 0,1$. У полученных нами АПУ покрытий не отмечено скачкообразного (в 5–7 раз) увеличения начального значения коэффициента трения, которое характерно для покрытий, наносимых импульсным распылением графита [4].

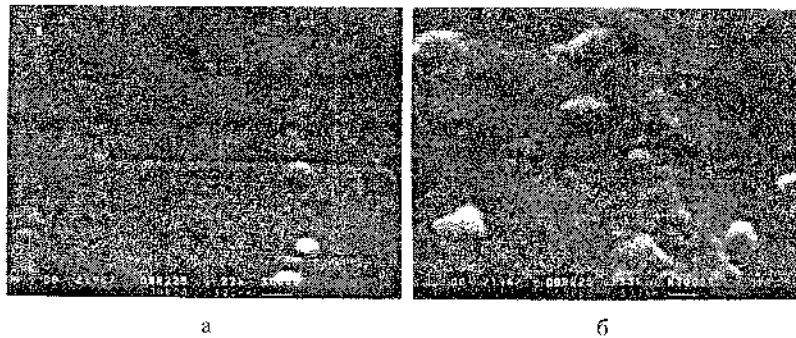


Рис. 1. Морфология поверхности АПУ покрытий: а – с низким содержанием оборванных sp^3 -связей, б – с высоким содержанием sp^3 -связей

Таким образом, разработан высокопроизводительный процесс получения высокоадгезионных покрытий в широком диапазоне толщин, вплоть до единиц микрометров, позволяющий обеспечить их высокую микротвердость, сочетающуюся с высокой износостойкостью при механических контактных воздействиях. Данный процесс легко реализуется на серийно выпускаемых вакуумных установках. Результаты исследования могут использоваться в машино-

и приборостроении при получении защитных и упрочняющих покрытий.

Литература

1. Robertson J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon // *Diamond and Related Materials*. 1992. Vol. 1. No. 5–6. Pp. 397–406.
2. Грицкевич Р. Н., Обухов В. Е. Повышение ресурса головок термопечати // *Совр. технологии металлообработки: Сб. матер. междунар. науч.-техн. конф., Минск 14–17 июня 2005 г.* Минск: УП "Экоперспектива", 2005. С. 96–99.
3. Savvides N. Ion-assisted deposition and metastable structures // *Thin Solid Films*. 1988. Vol. 163. Pp. 13–32.
4. Трахтенберг И. Ш., Владимиров А. Б. Служебные свойства и технологические аспекты напыления упрочняющих алмазоподобных покрытий (АПП) // *Алмазные пленки и пленки родственных материалов: Сб. докл. 15-го Междунар. симп. "Тонкие пленки в оптике и электронике" (ISTFE–15).* Харьков, Украина. 2003. С. 189–199.

DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS ON CONSTRUCTION MATERIALS

**E. I. Tochitsky¹, R. N. Gritskevich¹, N. A. Poklonski²,
S. Munkhtsetseg², N. I. Gorbachuk², E. P. Shpak²**

¹«Plasmoteg» scientific engineering center of the Physical
Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus,
E-mail: poklonski@bsu.by .

The conditions of high adhesive diamond-like carbon (DLC) coatings production from gas-discharge plasma have been determined. Their mechanical properties (microhardness, friction coefficient and endurance) have been investigated. Due to their characteristics the DLC coatings might be recommended for machine-building and instrument-making industries.

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МАТЕРИАЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ**

**Э. М. Шпилевский¹, Г. Б. Лисовская¹,
Л. И. Сальников², Л. П. Регенец²**

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; shpilevsky@itmo.by

²Объединенный институт энергетических и ядерных
исследований – “Сосны” НАН Беларуси, Минск,
Беларусь, salnikov@sosny.bas-net.by

Установлена зависимость поверхностной энергии сплава титан – фуллерен от долевого состава компонентов, которая имеет два максимума и три минимума, что, по-видимому, обусловлено образованием титан-фуллереновых фаз $\{TiC_{60}, Ti_3(C_{60})_2, Ti_3C_{60}, Ti_6C_{60}, Ti_8C_{60}\}$. Модификация пленок полистирола углеродными наночастицами вызывает уменьшение поверхностной энергии. Последующее облучение электронами образцов полистирола, полистирола, модифицированного фуллеренами, уменьшает их поверхностную энергию, а для пленки полистирол – углеродные нанотрубки наблюдается увеличение поверхностной энергии.

Введение. Поверхностная энергия в значительной степени определяет форму кристаллов, работу образования новой фазы, прочность твердых тел, поверхностные явления, устойчивость дисперсных систем. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль при сильно развитой поверхности, например в тонких

пленках, когда сфера действия поверхностных сил соизмерима с толщиной образца, в капиллярных явлениях. В случае создания новых материалов, особенно композиционных, проблема поверхностной энергии и возможности её изменения для компонентов структуры являются первостепенными, поэтому до настоящего времени работы по исследованию поверхностной энергии материалов актуальны [1–3].

Методом покоящейся капли [2] изучалась смачиваемость водой и глицерином наноструктурированных кластерных углеродных пленок толщиной 0,1–20 мкм. Установлено увеличение контактного угла смачивания водой с ростом толщины и шероховатости пленки.

В данной работе исследовалось изменение поверхностной энергии при введении углеродных наночастиц в пленки полистирола и титана, а также при радиационных воздействиях на указанные структуры.

Эксперименты проводились на пленках полистирола (ПС), полистирол – углеродные нанотрубки (ПС–УНТ), полистирол – фуллерен (ПС–C₆₀) до и после радиационного воздействия (ускоренные электроны и гамма-кванты).

Методика эксперимента

1. Пленочные структуры ПС–C₆₀, ПС–УНТ образованы методом полива раствора или суспензии на горизонтальную стеклянную поверхность с последующей сушкой на воздухе.

В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок C₆₀, углеродные нанотрубки, полистирол и толуол. Для получения композиционного состава растворяли полистирол в толуоле (30 мас. %) и добавляли порошок фуллерита или углеродных нанотрубок в

количестве 1 мас. % полистирола. Гомогенизацию раствора фуллеренов и взвеси УНТ проводили в ультразвуковой ванне 75 мин при комнатной температуре. Затем однородные растворы ПС, ПС-С₆₀ и взвесь ПС-УНТ равномерно распределялись с помощью медицинского шприца на подложки заданной площади. Потом пленки сушили на воздухе в течение суток.

2. Пленки чистого фуллерита С₆₀ формировали конденсацией в вакууме на подложке Al₂O₃ сублимированных паров С₆₀.

3. Образцы Ti-С₆₀ получали из совмещенных потоков молекул фуллерена и атомов титана в вакууме. При изменении плотности атомарного и молекулярного потоков образцы имели разные долевые соотношения титана и фуллерена.

4. Облучение проводили на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 с энергией 7 МэВ. Суммарные дозы облучения составляли 22,5 и 45 кГр.

Определение поверхностной энергии осуществлялось методом краевого угла капель жидкостей различной полярности (глицерина и воды). Капли диагностических жидкостей диаметром 1–2 мм формировались медицинским шприцем. С помощью камеры видеонаблюдения (тип «VideoCAM Series») и персонального компьютера фиксировался профиль капель. По изображению профиля капли на фотографии графически определялись краевые углы смачивания для обеих жидкостей. Поверхностная энергия рассчитывалась по формуле

$$W_{\sigma} = \sqrt{\gamma_{m2}^d \gamma_{жсг}^p} + \sqrt{\gamma_{m2}^p \gamma_{жсг}^p},$$

где W_a – поверхностная энергия материала, $\gamma_{m\sigma}^d$ – дисперсионный компонент поверхностной энергии, $\gamma_{m\sigma}^p$ – полярный компонент поверхностной энергии.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Исследования показали, что для сплава титан – фуллерен зависимость поверхностной энергии от долевого состава компонентов имеет нелинейный характер (рис. 1).

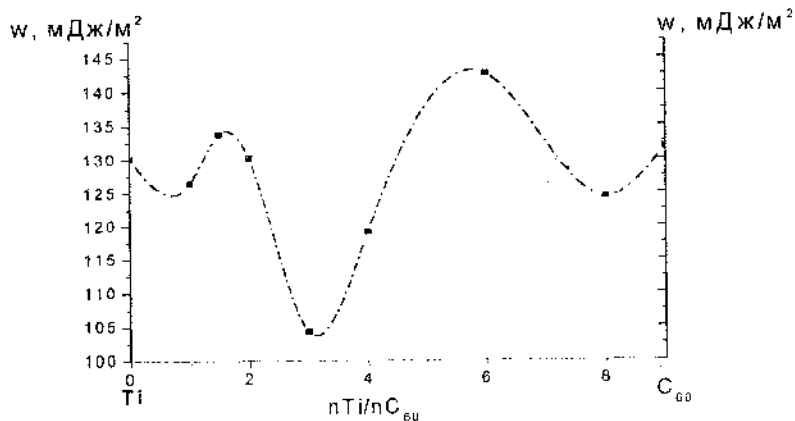


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии от долевого состава сплава титан – фуллерен

Данная зависимость содержит два максимума и три минимума. Их яркое проявление нельзя отнести к какой-либо случайности, тем более что долевыми соотношениями титана и фуллерена в экстремальных точках с высокой степенью достоверности соответствуют составам химических соединений TiC_{60} , $Ti_3(C_{60})_2$, Ti_3C_{60} , Ti_6C_{60} , Ti_8C_{60} . Естественно напрашивается предположение о возможном образовании титан-фуллереновых фаз в процессе конденсации пленок с указанным соотношением компонентов. На образование новых фаз в системе $Ti-C_{60}$ при совместной конденсации и отжиге обращалось внимание в работах [4, 5],

однако полной идентификации выявленных новых фаз не проводилось.

Значения поверхностной энергии пленок ПС, ПС-УНЧ до и после облучения электронами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения поверхностной энергии пленок ПС, ПС-С₆₀, ПС-УНТ до и после облучения электронами

| Пленка | Без облучения | Доза облучения электронами, кГр | |
|---|---------------|---------------------------------|------|
| | | 22,5 | 45,0 |
| Поверхностная энергия W, мДж/м ² | | | |
| ПС | 145 | 124 | 138 |
| ПС-УНТ | 83 | 130 | 132 |
| ПС-С ₆₀ | 132 | 127 | 121 |

Как следует из табл. 1, введение 1 мас. % УНТ приводит к снижению поверхностной энергии практически в два раза, в то время как такое же количество С₆₀ незначительно (на 12 мДж/м²) уменьшает эту характеристику полистирола.

После облучения пленок полимер – углеродные наночастицы электронами поверхностная энергия пленки ПС – УНТ увеличивается значительно даже при дозе облучения 22,5 кГр, а при дозе облучения 45 кГр по сравнению с предыдущей дозой изменяется несущественно. Для пленки ПС характерно уменьшение поверхностной энергии при облучении дозой 22,5 кГр, однако увеличение дозы в два

раза привело к росту поверхностной энергии. После облучения пленок ПС-УНТ и ПС-С₆₀ дозой 22,5 кГр поверхностная энергия незначительно увеличилась по сравнению с поверхностной энергией ПС, а доза облучения в 45 кГр уменьшила поверхностную энергию этих пленок.

Изменения поверхностной энергии модифицированных пленок можно объяснить возможностью образования связи между полистиролом и углеродными наночастицами. Не исключено, что углеродные наночастицы внедряются в структуру полистирола, образуя связь ПС-УНЧ. Углеродные наночастицы вызывают структурирование прилегающих к ним областей полистирола. Схематическое изображение структуры пленок полистирола, модифицированных углеродными наночастицами, иллюстрирует рис. 2.

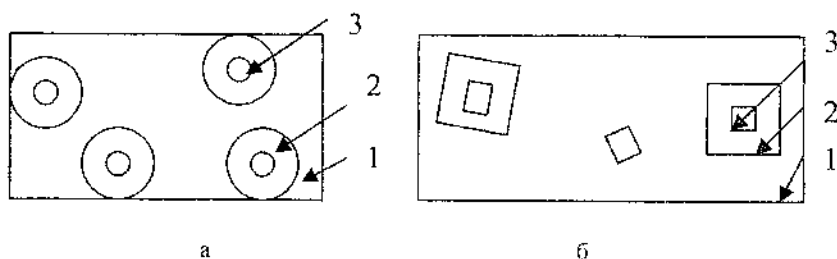


Рис. 2. Схематическое изображение модифицированного материала: а) пленка полистирол – фуллерен, б) пленка полистирол – углеродные нанотрубки. 1 – исходный полистирол (матрица), 2 – полистирол, структурированный углеродными наночастицами, 3 – углеродная наночастица

Таким образом, при введении УНЧ в полистирол углеродные нанотрубки образуют более слабую связь с матрицей, чем фуллерены. Облучение электронами приводит к усилению этой связи, в то время как связь ПС-С₆₀ под воздействием электронного пучка несколько ослабевает.

Выводы

1. Зависимость поверхностной энергии сплава титан – фуллерен от долевого состава компонентов имеет два максимума и три минимума, что, по-видимому, связано с образованием титан-фуллереновых фаз $\{TiC_{60}, Ti_3(C_{60})_2, Ti_3C_{60}, Ti_6C_{60}, Ti_8C_{60}\}$.

2. Введение углеродных наночастиц приводит к уменьшению поверхностной энергии пленок полистирол – углеродные наночастицы. Воздействие электронами на пленки полистирола и полистирола, модифицированного фуллеренами, и далее уменьшает поверхностную энергию, а для пленки полистирола, модифицированного углеродными нанотрубками, наблюдается увеличение поверхностной энергии.

Литература

1. Золкин И. П. Физико-химические основы получения УИП для медицины // Мир химии. 2005. № 6. С. 120–125.
2. Ostrovskaya L. Yu, Perevertailo V. M., Matveeva L. A., Litvin O. S., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. Surface energy of metal-fullerene films // Порошковая металлургия. 2003. № 1/2. С. 1–10.
3. Шпак А. П., Коржик В. Н., Куницкий Ю. А., Шматко О. А. Материалы с нано- и квазикристаллической структурой. Киев: ИМФ НАН Украины. 2004, 110 с.
4. Talyzin A. V., Jasson U., Burlakov V. V., Novikov Y. N. Comparative Raman study of the Ti complex $Cp_2Ti(\eta^2-C_{60})C_6H_5CH_3$ and Ti_xC_{60} films // ФТТ. 2002. Т. 44, вып. 3. С. 483–485.

5. Баран Л. В., Шпилевский Э. М., Шмегер Р. С., Дуб С. Н. Изменение структуры и твердости слоистых пленок титан-фуллерит при отжиге // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2005. С. 275–283.

SURFACE ENERGY FOR MATERIALS, CONTAINING CARBON NANOPARTICLES

**E. M. Shpilevsky¹, G. B. Lisovskaya¹
L. I. Salnikov¹, L. P. Regence²**

¹A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, shpilevsky@itmo.by

²Energy and nuclear research united institute and nuclear research – “Sosny” of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Dependence of surface energy of alloy components was determined part content components, it has two maximum and three minimums. The reason of that is apparently titanium – fulleren phase formations.

Modification polystyrene films by carbon nanoparticles result to decrease surface energy. The subsequent irradiation by electron samples of polystyrene – fulleren reduces polystyrene of their surface energy, and for a film polystyrene – carbon nanotubes is observed increase in surface energy.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНА
C₆₀ С ФЕРРОЦЕНОМ ИЗ РАСТВОРА**

**А. Г. Солдатов¹, В. А. Горанов², Э. М. Шпилевский³,
Ф. Тюна⁴, Е. Г. Сафронова¹, В. В. Федотова¹**

¹Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Беларусь, soldatov@ifftp.bas-net.by

²Центральная научно-исследовательская лаборатория Белорусского государственного медицинского университета, Минск, Беларусь, vgoranov@mail.ru

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

⁴Химический факультет Манчестерского университета, Манчестер, Объединенное Королевство, Floriana.Tuna@manchester.ac.uk

Кристаллизацией из раствора в бензоле выращены монокристаллы C₆₀(Fe(C₅H₅)₂)₂. Установлено, что при комнатной температуре полученный комплекс является диамагнетиком, а в области 60 К комплекс переходит в парамагнитное состояние. Цитотоксических эффектов у комплекса не выявлено.

Комплексы фуллеренов с переходными металлами привлекают внимание исследователей широким спектром потенциального применения этого класса материалов в разнообразных областях науки, техники и медицины. Термолиз смеси ферроцена и C₆₀ приводит к образованию линейных углеродных нанотрубок, имеющих высокую плот-

ность, маленький диаметр и большую длину [1]. Реверсивный анодный процесс на модифицированном комплексом фуллерена и ферроцена золотом электроде позволяет производить внутримолекулярный перенос электронов [2]. Жидкокристаллические диады фуллерен – ферроцен, в которых наблюдается фотоиндуцированная передача электрона, могут служить фотоактивными надмолекулярными переключателями, основанными на внутримолекулярных взаимодействиях, генерированных нейтральным ферроценом (выключение) или его катионной формой (включение) [3].

Выявление вклада различных веществ в процессы жизнедеятельности клеточных систем *in vitro* чрезвычайно актуально как при оценке токсического потенциала исследуемых соединений, так и в плане оценки влияния магнитных свойств на биоэффективность и использования в медицине [4]. В частности, подобные исследования проводились с фуллереном C_{60} [5].

В настоящей работе изучались биоактивность комплекса фуллерена (Vf) и ферроцена (Fn) $VfFn_2$ и его магнитные свойства. Выращивание монокристаллов $VfFn_2$ осуществлялось по методике [6] при медленном испарении растворителя из раствора смесей фуллерена C_{60} и ферроцена в соотношении 1:2 в бензоле при 300 К. Полученные кристаллы отделяли от остатков раствора декантацией, а сокристаллизующийся ферроцен удалялся сублимацией при 337 К.

Использовались перевиваемые культуры клеток линии *h1p-mf5* (производные клеток инсулярной ткани человека). Обширное рецепторное поле, которым обладают эти клетки, и высокая чувствительность к действию неспеци-

фических клеточных токсинов делают их удобной мишенью для действия биотропных агентов. В ходе эксперимента исследуемое вещество вносили непосредственно в среду культивирования клеток gin-mf5, выращенных в 24-луночной планшете на среде RPMI 1640. В качестве контроля принимали количество жизнеспособных клеток в тех же условиях. Обработку полученных результатов выполняли с помощью пакета программ StatOlympus3X. Магнитные измерения растертых в порошок кристаллов проводились на магнитометре «Quantum Design MPMS XL 7T».

Комплекс $VfFn_2$ кристаллизуется в виде темно-коричневых игольчатых кристаллов размером $1 \times 1 \times 20$ мм (рис. 1). В результате исследования влияния комплекса $VfFn_2$ на клетки было обнаружено, что комплекс не проявляет токсических эффектов, а крупные кристаллы могут служить основой для их адгезии и роста (рис. 2, б). В то же время фрагменты $VfFn_2$ размерами более 10 мкм достоверно не влияли на пролиферацию и морфологические показатели клеток в монослойной культуре. К 24-му часу инкубации количество клеток в опытных образцах $n = 6$ превышало ко-



Рис. 1. Монокристаллы $VfFn_2$

личество клеток в контроле на $(37,4 \pm 8)\%$ ($p < 0,05$) (рис. 2, в).

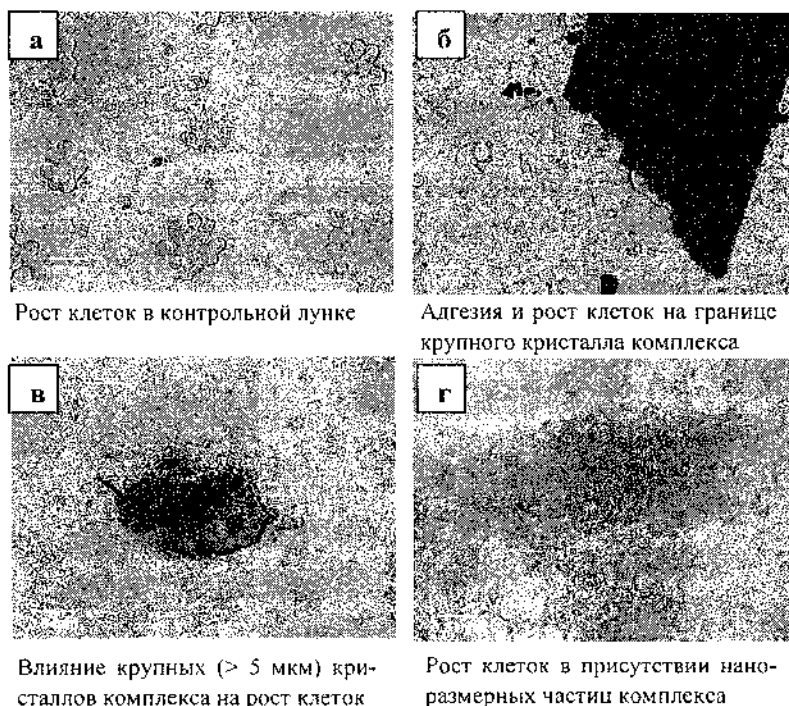


Рис. 2. Рост клеток *gln-mf5* в присутствии комплекса $VfFb_2$ и в контрольной лунке после 24 часов инкубации

Отчётливые изменения были зарегистрированы в культурах, содержащих мелкодисперсные (менее 1 мкм) частицы комплекса в концентрации $0,5 \cdot 10^3$ частиц/см². Кроме достоверного усиления пролиферативных процессов (количество клеток в опытных образцах $n = 6$ превышало количество клеток в контроле на $(53,1 \pm 6,4)\%$ ($p < 0,01$)) в местах скопления частиц отмечалось изменение роста культуры клеток: их многослойность и образо-

вание внеклеточного матрикса (рис. 2, г). Усиление пролиферативных процессов в данном случае, по-видимому, связано с увеличением площади поверхности кристаллов комплекса и свидетельствует о том, что отчетливый эффект можно получить только используя наночастицы.

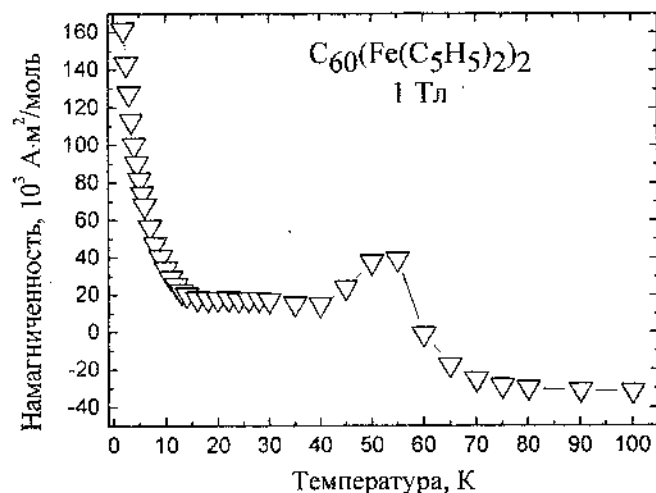


Рис. 3. Кривая температурной зависимости намагниченности $VfFn_2$, измеренная в поле 1 Тл

Измерения температурной зависимости намагниченности показали, что при комнатной температуре $VfFn_2$ является диамагнетиком. В области 60 К комплекс переходит в парамагнитное состояние (рис. 3).

Проведенные эксперименты не выявили цитотоксических эффектов у комплекса $VfFn_2$. Наноразмерная фракция комплекса стимулирует пролиферацию клеток gin-mf5. Это свидетельствует о перспективности дальнейшего изучения влияния комплекса $VfFn_2$ и его аналогов на биологические объекты для разработки подходов по его использованию.

Работа выполнена при поддержке Программы «Нанотех», задание 1.17, и Королевского Общества Великобритании.

Литература

1. Han W., Kohler-Redlich P., Seeger T., et. al. Aligned CNx nanotubes by pyrolysis of ferrocene/C₆₀ under NH₃ atmosphere // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77, No. 12. Pp. 1807–1809.
2. Hoang V. T., Rogers L. M., D'Souza F. Synthesis and formation of monolayer self-assembly of thiol appended fullerenes and fullerene-ferrocene dyads on gold electrode // Electrochem. Commun. 2002. Vol. 4, No. 1. Pp. 50–53.
3. Campidelli S., Perez L., Rodriguez-Lopez J., et. al. Dendritic liquid-crystalline fullerene-ferrocene dyads // Tetrahedron. 2006. Vol. 62, No. 9. Pp. 2115–2122.
4. Mokhort T. V., Goranov V. A., Mitskevich P. B., et. al. The influence of interleukin-1 and streptozotocin on survival of langerhans beta-cells in vitro // Vestsi Nat. Akad. Navuk Belarusi. Ser. Biol. Sci. 1999. No. 3. Pp. 104–106.
5. Зорин В. П., Кравченко И. К., Шпилевский Э. М. и др. Модификация фуллереном C₆₀ процессов адгезии иммунных клеток на поверхности различных материалов // Низкоразмерные системы-2: Физикохимия элементов и систем с низкоразмерным структурированием: Сб. науч. работ. Вып. 4. Гродно: ГрГУ. 2005. С. 50–54.
6. Crane J. D., Hitchcock P. B., Kroto H. W., et. al. Preparation and characterisation of C₆₀(ferrocene)₂ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. Pp. 1764–1765.

**CRISTALLIZATION OF THE FULLERENE C₆₀
AND FERROCENE DERIVATIVES FROM A
SOLUTION**

**A. G. Soldatov¹, V. A. Goranov², E. M. Shpilevsky³,
F. Tuna⁴, E. G. Safronova¹, V. V. Fedotova¹**

¹Join Institute of solid state and semiconductor physics NAS of Belarus, Minsk, Belarus soldatov@ifftp.bas-net.by

²Central scientific research laboratory of the Belarus state medical university, Minsk, Belarus, vgoranov@mail.ru

³Luikov Institute of Heat- and Mass Transfer of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, shpilevsky@itmo.by

⁴School of chemistry, Manchester University, Manchester, UK, Floriana.Tuna@manchester.ac.uk

Single crystals of C₆₀(Fe(C₅H₅)₂)₂ were grown from benzene solution. It has been shown that the complex is diamagnetic at room temperature. Near 60 K it transforms to the paramagnetic state. No cytotoxic effect has been detected by influence of C₆₀(Fe(C₅H₅)₂)₂.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК C₆₀,
ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МЕДИ**

**О. П. Дмитренко¹, Н. П. Кулиш¹, Н. М. Белый¹,
В. С. Стащук¹, В. И. Попенко¹, Е. Л. Павленко¹,
Э. М. Шпилевский²**

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина, o_dmytrenko@univ.kiev.ua

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь, eshpilevsky@gambler.ru

Методами рентгеновского фазового анализа и комбинационного рассеяния света показано, что при совместной конденсации меди и фуллеренов C₆₀ происходит полимеризация фуллерита.

Изменение молекулярного взаимодействия в конденсированном состоянии фуллеренов способствует образованию полимеризованной структуры. Свойства тонкой структуры фуллеренов, которые обычно появляются в результате ультрафиолетового облучения либо сжатия, связывают с возникновением циклоподсоединяющих связей между фуллеренами [1]. Полимеризация замкнутых молекул атомов углерода может возникать также при легировании металлами в процессе их конденсации. Механизмы воздействия различных типов металлических примесей на образование полимеризованного состояния фуллеренов практически не изучены.

В данной работе рассмотрено влияние атомов меди (при их различном содержании) в аморфно-кристалли-

ческой фазе фуллеренов C_{60} на колебательные и электронные спектры молекул. Пленки фуллеренов с медью получены при одновременной вакуумной конденсации атомов меди и молекул C_{60} , испаренных при разных температурах с двух источников. Концентрация меди регулировалась скоростью ее испарения. Толщина пленок составляла около 100 нм.

На обзорных спектрах рентгеновской дифракции (рис. 1) двухслойного медь-фуллеритового образца наблюдается ярко выраженный дифракционный максимум кремниевой подложки и максимум при $2\theta = 43,3$ град, соответствующий самому интенсивному отражению от плоскости (111) кристаллической решетки меди. Отражения от других плоскостей решетки меди находятся на уровне фона, что свидетельствует о мелкодисперсной структуре металлической фазы и малой толщине пленки. Фуллеритовая фаза представлена набором размытых рефлексов небольшой интенсивности, часть из которых в области углов $2\theta = 17-23$ град сливается в одно гало. С помощью компьютерной программы обработки рентгенограмм GOR [2] проведено разделение интегральной линии на её составляющие и выполнена идентификация типа решетки фуллерита. Установлено, что 97 % фуллеритовой фазы имеет гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами $a = 10,020 \text{ \AA}$, $c = 16,381 \text{ \AA}$.

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о поликристаллической неориентированной структуре пленок меди и фуллерита.

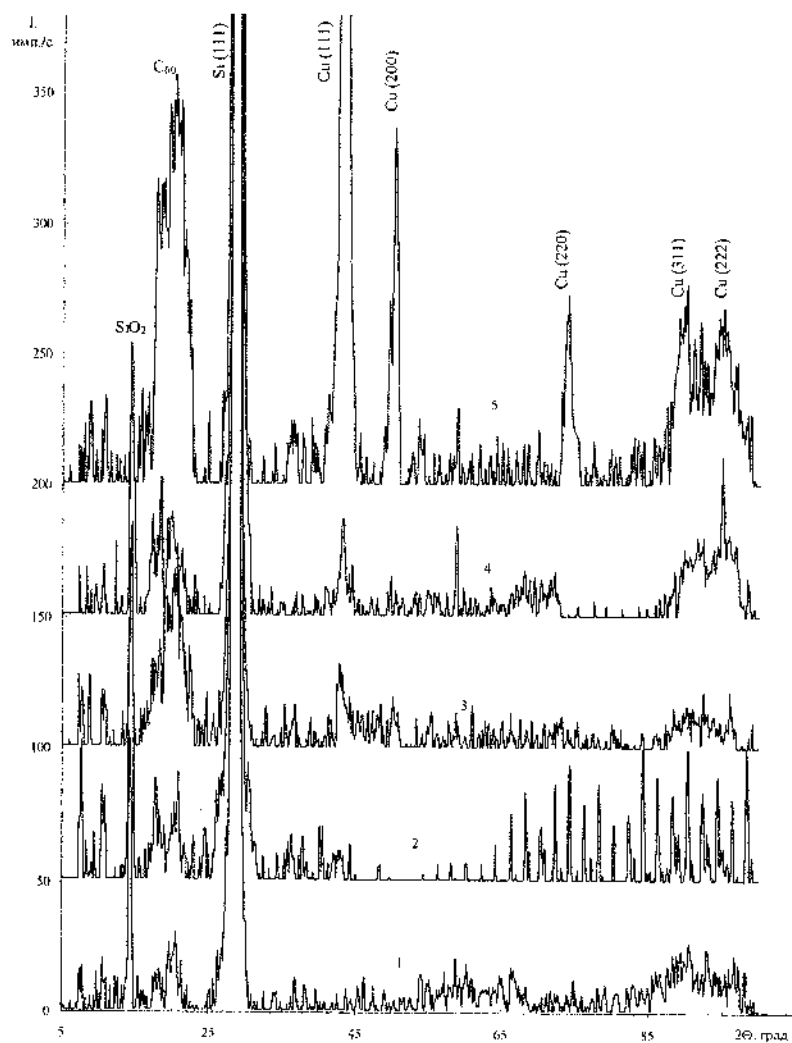


Рис. 1. Дифрактограммы однослойных пленок медь – фуллерен разной концентрации: 1 – 4 ат. % Cu; 2 – 6 ат. % Cu; 3 – 16 ат. % Cu; 4 – 25 ат. % Cu; 5 – 50 ат. % Cu

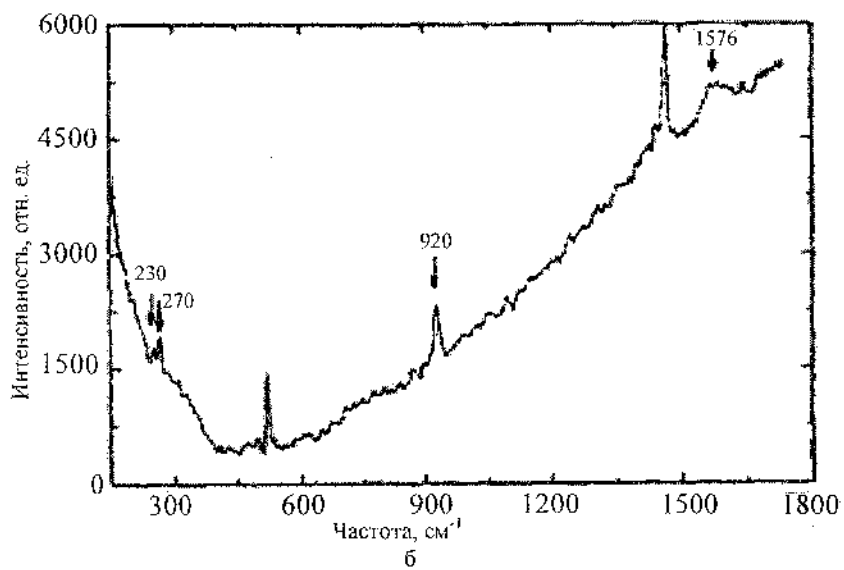
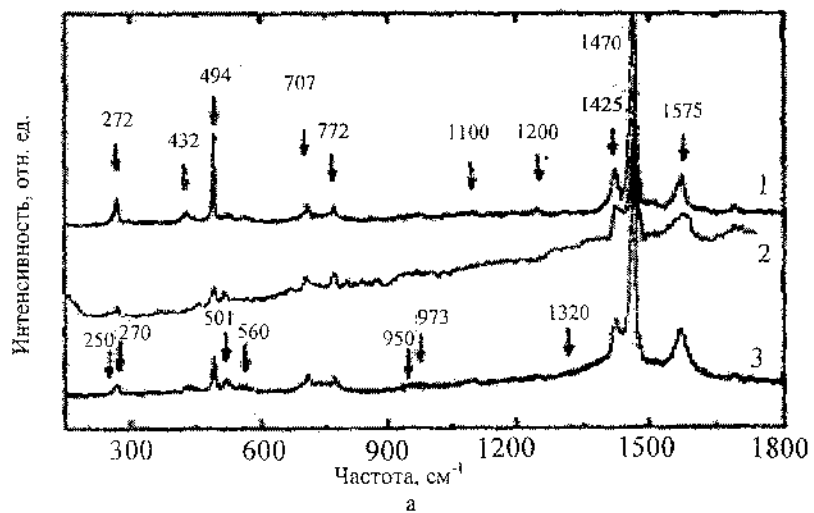


Рис. 2. Рамановские спектры пленок C_{60} с 4 ат. % Cu: 1 – чистый фуллерит C_{60} ; 2 – свежеприготовленные пленки $Cu-C_{60}$; 3 – отжиг при 393 К, $t = 20$ мин (а); отжиг при 473 К, $t = 300$ мин (б)

При диффузионном отжиге двухслойных пленок ($T = 673 \text{ K}$, $t = 7 \text{ ч}$) происходит укрупнение зерен меди, о чем свидетельствует увеличение интенсивности линии меди (111) более чем в 10 раз и появление на дифрактограмме отражений от плоскостей (200), (220), (311) и (222). Появление на дифрактограммах рефлексов, не принадлежащих ни меди, ни фуллериту, указывает на образование упорядоченных фаз, что наблюдалось ранее на образцах, полученных при одновременной конденсации меди и фуллеренов [3, 4].

В зависимости от концентрации меди становится заметным отличие в поведении рамановского рассеяния от различных колебательных мод. Даже при незначительном содержании меди (6 ат. %) видно расщепление практически всех линий, соответствующих колебательным модам H_g симметрии. Кроме того, возникает дополнительная широкая полоса возле 960 см^{-1} . С ростом концентрации меди до 25 ат. % кроме резкого увеличения интенсивностей вследствие колебаний $A_g(1)$ и $A_g(2)$, расщепления линий H_g мод, а также в случае сжатия молекул C_{60} , соответствующего их полимеризации, возникает целый ряд дополнительных размытых полос вблизи 350, 960, 1050, 1300 см^{-1} , которые не свойственны фуллеренам.

Необычно также поведение спектров оптической проводимости, полученной методом эллипсометрии. Кроме возникновения примесной полосы в районе энергетической щели, что особенно выражено для пленки C_{60} с 25 ат. % Cu, имеет место существенное отличие в межзонных переходах. Результаты свидетельствуют о том, что причиной наблюдаемой полимеризации фуллеренов C_{60}

при легировании атомами меди конденсированного состояния является заметное изменение электронной структуры молекул, связанной с переносом зарядов.

Таким образом, показано, что при совместной конденсации меди и фуллеренов C_{60} происходит полимеризация фуллерита.

Литература

1. Шпилевский Э. М. Металл-фуллерновые плёнки: получение, свойства, применение // Алмазные плёнки и плёнки родственных материалов. Харьков: ИИЦ ХФТИ, Констаната. 2003. С. 242–264.
2. Протасова Н. А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 1993.
3. Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Коньков О. И., Теруков Е. И., Дапкус Л. З. Температурные аномалии наносекундного электрического транспорта в Cu_nC_{60} // ФТТ. 1996. Т. 38, № 5. С. 1401–1406.
4. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. New phases formation by vacuum condensation of metal and fullerene // European Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000): Final book of abstracts. P. 9.

**POLIMERISATION OF C₆₀ FILMS RE-INFORCED
BY THE COPPER ATOMS**

**O. P. Dmytrenko¹, M. P. Kulish¹, M. M. Bilyi¹,
V. S. Stashechuk¹, V. I. Popenko¹, E. L. Pavlenko¹,
E. M. Shpilevsky²**

¹Kiev National Shevchenko University, Kiev, Ukraine;

o_dmytrenko@ua.fm

²A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus, eshpilevsky@rambler.ru

A polymerization of fullerite is shown to occur during the
condensation of copper with Fullerene C₆₀ by the methods of
the X-ray phase analysis and combinational dispersion of light.

**НАНОСФЕРИЧЕСКИЙ НИТРИД УГЛЕРОДА
СО СТЕХИОМЕТРИЕЙ C₃N₄: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА
И ПОВЕДЕНИЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЙ**

В. Н. Хабашеску¹, В. П. Филоненко², В. А. Давыдов²

¹Университет им. У. М. Райса, Хьюстон, США,
khval@rice.edu

²Институт физики высоких давлений РАН, Троицк,
Россия, filv@hppi.troitsk.ru, vdavydov@hppi.troitsk.ru

Разработана новая методика синтеза нитрида углерода. Изучена возможность использования нитрида углерода в качестве реагента при синтезе новых наноструктурных композитов при высоких давлениях.

Нитрид углерода стехиометрического состава C₃N₄ относится к числу новых и весьма перспективных материалов. Согласно теоретическим оценкам, некоторые его модификации должны иметь сравнимые с алмазом упругие модули [1–4] и могут сочетать уникальный комплекс свойств – высокую твердость и теплопроводность – с широким диапазоном полупроводниковых характеристик. Большинство попыток получения новых фаз состава C₃N₄ с помощью пленочных технологий приводило к формированию аморфных материалов с дефицитом азота. Иногда в пленках фиксировали наличие высокодисперсных кристаллических фаз, включая сверхтвердые модификации. Низкая термодинамическая устойчивость сверхтвердых кристаллических фаз C₃N₄ делает предпочтительным исполь-

зование техники высоких давлений, благодаря которой освоено промышленное производство метастабильных сверхтвердых фаз нитрида бора и алмаза. Метод термобарического воздействия может быть применен как для непосредственного синтеза новых фаз нитрида углерода из подходящих реагентов, так и для консолидации предварительно полученного порошкового нитрида углерода с перспективой его перекристаллизации в сверхтвердые модификации.

Для реализации метода термобарического воздействия нужны достаточно большие количества исходного материала. Синтезировать порошок стехиометрического состава C_3N_4 удалось путем высокотемпературной твердофазной поликонденсации в герметичном металлическом реакторе с использованием в качестве реагентов цианурхлорида и нитрида лития [5, 6]. Полученный таким образом темно-коричневый рентгеноаморфный порошок имел размеры частиц порядка 100 мкм.

Модификация этого процесса, заключавшаяся во введении в реактор пористого субстрата, привела к формированию частиц нитрида углерода ранее неизвестной сферической формы [7, 8]. Наибольший выход (около 10 %) сферических частиц в описанном «сухом» методе синтеза получен при заполнении реактора кварцевой ватой или углеродными волокнами с большой удельной поверхностью. Однако принципиально увеличить выход наноразмерных частиц нитрида углерода (более 90 %) удалось при использовании «мокрого» метода синтеза путем проведения реакции между нитридом лития и цианурхлоридом в растворе диглима при 160 °С. Схема синтеза нитрида углерода приведена на рис. 1.

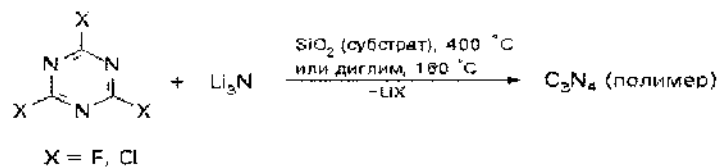


Рис. 1. Схема синтеза нитрида углерода

Согласно данным сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, размеры наносфер находились в интервале от 20 нм до 1 мкм (рис. 2).

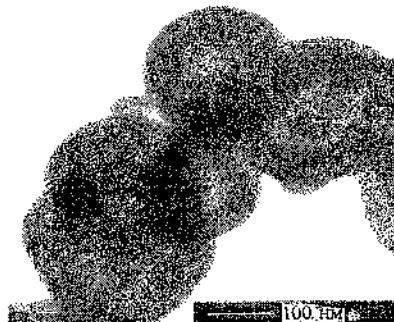


Рис. 2. Структура наносфер C_3N_4

Наносферы оказались полыми, а их оболочка представляла собой многослойную структуру sp^2 -связанных атомов азота и углерода. Искривленные слои графитоподобного нитрида углерода состоят из sp^2 -гибридизованных атомов азота и углерода, связанных в s -триазиновые кольца и соединенных пирамидальными мостиками sp^3 -азота. Межплоскостное расстояние в наносферическом нитриде углерода составляет 3,415 Å, что очень близко к среднему расстоянию в многослойных углеродных нанотрубках. Анализ ИК-спектра наноразмерного C_3N_4 подтвердил наличие в структуре s -триазиновых остовов. Согласно результатам элементного анализа, сферический нанопорошок

содержит 31 % по массе углерода, 58 % азота и около 10 % кислорода, который может находиться в виде адсорбированных на поверхности молекул или химически связанных групп. Проведенный в атмосфере аргона термогравиметрический анализ выявил низкую температурную устойчивость наносферического порошка нитрида углерода. Интенсивная потеря массы образца начинается уже при температурах около 300 °С.

Для проведения термобарической обработки нитрида углерода в диапазоне давлений 7–12 ГПа использовали камеры типа «тороид», в которых тороидальная ячейка высокого давления из литографского камня сжималась между двумя профилированными твердосплавными наковальнями. Базовая схема снаряжения ячейки высокого давления и проведения эксперимента представлена в работе [9]. Для достижения давлений выше 10 ГПа образец в ячейке размещался между плоскими наковальнями из алмазных композитов.

Установлено, что Р–Т обработка при 9 ГПа и 500–600 °С приводила к кристаллизации образцов при сохранении близкой к C_3N_4 стехиометрии. Доминирующей в таких образцах являлась графитоподобная фаза с межплоскостным расстоянием 3,26 Å. При использовании трансмиссионной электронной микроскопии обнаружено наличие в графитоподобной матрице достаточно хорошо ограниченных кристаллитов с кубической симметрией [10] и параметром элементарной ячейки 5,3–5,4 Å, что коррелирует с рассчитанным параметром для кубической фазы C_3N_4 – 5,397 Å. Эксперименты, проведенные при давлении 12 ГПа, показали, что в температурном диапазоне 1000–1100 °С на широком гало, характерном для исходного рентгеноаморфного

нанопорошка нитрида углерода, появляются острые пики. Один из них также можно отнести к гексагональной модификации нитрида углерода. Для интерпретации других пиков требуется проведение дальнейших структурных исследований, поскольку они не совпадают с расчетными дифрактограммами предсказанных фаз.

Вторая серия экспериментов при высоких давлениях заключалась в исследовании возможностей использования нитрида углерода в качестве реагента при синтезе новых наноструктурных композитов. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляло изучение тройной системы В–С–N, поскольку в ней возможен синтез как известных так и новых сверхтвердых соединений. После Р–Т обработки при 12 ГПа на дифрактограммах образцов были пики от непрореагировавшего бора, гексагональной формы C_3N_4 , сверхтвердой фазы $\beta-C_3N_4$ и кубического нитрида бора. Снижение давления до 8 ГПа и повышение температуры до 1500 °С привело к ускорению химического взаимодействия в смесях C_3N_4 –В. Для большинства полученных дифрактограмм характерно наличие карбида бора ($B_{13}C_2$) и кубического нитрида бора с увеличенным параметром решетки, что может свидетельствовать о высоком содержании углерода в структуре BN_c . Оценка параметра элементарной ячейки новой фазы BC_xN_y дало значение около 3,7 Å. По сравнению с BN_c решетка растянута более чем на 2 %, что должно значимо сказываться на физико-механических характеристиках новой фазы. Характерный размер структурных элементов BC_xN_y зависел от параметров синтеза, но не превышал 1 мкм. Для синтеза новых нанокомпозитов в качестве исходных компонентов использовали смеси наноалмаза (ND) с наносферами нитрида уг-

лерода и бора. Из рис. 3 видно, что фаза BN_xC_y с пиками, сильно смещенными по сравнению с BN_c , синтезируется как в «чистом» виде, так и в качестве связующей фазы в наноалмазном композите.

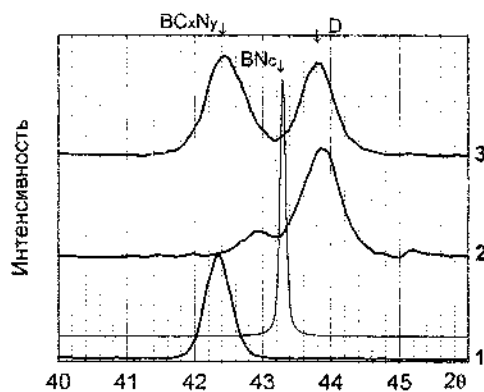


Рис. 3. Участок дифрактограмм после синтеза в системе В–С–N:

- 1 – смесь $0,5 \text{C}_3\text{N}_4 + 0,5 \text{B}$; 8,0 ГПа, 1500 °С;
- 2 – смесь $0,75\text{ND} + 0,1\text{C}_3\text{N}_4 + 0,15\text{B}$; 8,0 ГПа, 1400 °С;
- 3 – смесь $0,5\text{ND} + 0,25\text{C}_3\text{N}_4 + 0,25\text{B}$; 8,0 ГПа, 1500 °С

Данная работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF), грант RUE2-2659-MO-05.

Литература

1. Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1985. 32. 7988.
2. Liu A. Y., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1990. 41. 10727.
3. Liu A. Y., Wentzcovitch R. M. // Phys. Rev. B. 1994. 50. 10362.
4. Teter D. M., Hemley R. J. // Science. 1996. 271. 53.
5. Khabashesku V. N., Zimmerman J. L., Margrave J. L. // Chem. Mater. 2000. 12. 3264.

6. Pat. US6428762 / V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, J. L. Zimmerman. 2002.
7. Zimmerman J. L., Williams R., Khabashesku V. N. and Margrave J. L. // Nanoletters. 2001. 1. 12.
8. Циммерман Дж. Л., Уильямс Р., Хабашеску В. Н., Маргрейв Дж. Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. 11. 1930.
9. Zibrov I. P., Filonenko V. P., Werner P. E., Marinder B. O., Sundberg M. // J. of Sol. St. Chem. 1998. 141. 205.
10. Khabashesku V. N., Margrave J. L. // Adv. Eng. Mat. 2002. 4. 9. 671.

**NAHOSPHERICAL NITRIDE OF CARBON
WITH STOICHIOMETRY C₃N₄: SYNTHESIS,
PROPERTIES AND BEHAVIOUR IN CONDITIONS
OF HIGH PRESSURES**

V. N. Khabashesku¹, V. P. Filonenko², V. A. Davidov²

¹Rice University, Houston, the USA, khval@rice.edu

²Institutes of physics of high pressures of the RAS, Troitsk, Russia, filv@hppi.troitsk.ru, vdavydov@hppi.troitsk.ru

The new technique of synthesis of nitride of carbon is developed. The opportunity of use of nitride of carbon as a reagent at synthesis of new nanostructural composites at high pressures is investigated.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОНСТРУКЦИЙ**

М. А. Брич¹, К. В. Доброго¹, Л. И. Красовская²

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. Минск,
Беларусь, mabritch@hmti.ac.by

²Белорусский государственный технологический
университет, Минск, Беларусь

Методом моделирования молекулярной динамики рассчитаны механические свойства различных соединений между углеродными структурами разных типов (нанотрубка – кристалл алмаза, графен – нанотрубка). Показано, что эти соединения обладают значительной прочностью. Соединения структур разных типов предоставляет широкие возможности для проектирования и создания широкого спектра компонентов наноустройств на основе углерода.

Для создания наноконструкций, которые могли бы служить компонентами различных наноустройств, могут представлять интерес соединения между углеродными структурами разных типов (фуллерены, нанотрубки, кристаллы графита и алмаза). Приведены некоторые примеры подобных соединений и результаты исследования их механических свойств, выполненного методом моделирования молекулярной динамики с использованием потенциала межатомного взаимодействия в форме Терсоффа – Бреннера [1].

Один из вариантов такого соединения – контакт кристаллической структуры типа алмаза с нанотрубкой (НТ). С практической точки зрения такие соединения могут вызывать интерес, например, при создании электронных устройств и зондов атомных силовых микроскопов. Кроме того, алмазная подложка может служить основой для сборки различных конструкций из нанотрубок.

При приведении в соприкосновение торца НТ и одной из граней алмаза между их атомами образуются ковалентные связи (рис. 1, а). С целью исследования прочности такого соединения проведено моделирование отрыва НТ от кристалла алмаза. Оказалось, что при превышении напряжения в НТ своего предельного значения происходит разрыв в середине НТ, при этом зона контакта остается присоединенной к кристаллу алмаза (рис. 1, б). Диаграмма длина – усилие, соответствующая процессу растяжения и разрыва НТ, представлена на рис. 2.

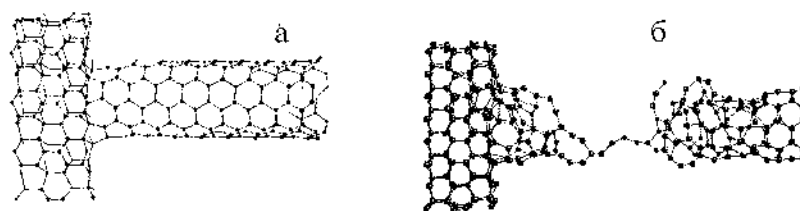


Рис. 1. Соединение углеродной нанотрубки с кристаллом алмаза (а); состояние системы после разрушения нанотрубки в результате растяжения (б)

Еще один вариант соединения наноструктур разного типа – боковое соединение графена с нанотрубкой (рис. 3). Графен можно использовать в качестве стенок различных наноконструкций, однако во многих случаях жесткость таких конструкций может оказаться недостаточной, по-

сколько графен имеет малое сопротивление на изгиб. В сочетании с нанотрубками графен в гораздо меньшей степени подвержен деформации изгиба (рис. 4), при этом нанотрубки выполняют роль своеобразных ребер жесткости.

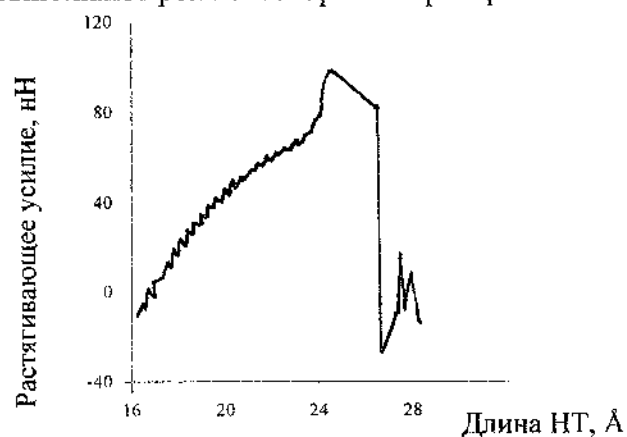


Рис. 2. Диаграмма длина – усилие, соответствующая процессу растяжения и разрыва НТ, присоединенной к кристаллу алмаза

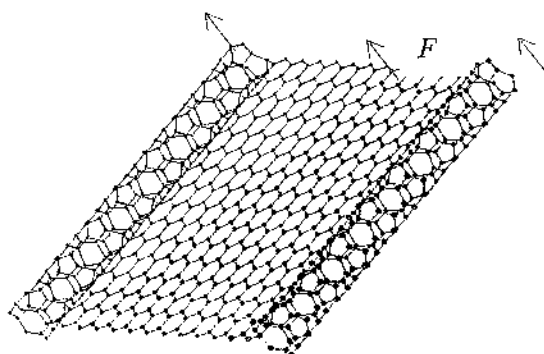


Рис. 3. Пример конструкции, образованной путем соединения углеродных нанотрубок и графена; F – изгибающая сила, равномерно распределенная вдоль свободного края поверхности (противоположный край жестко закреплён)

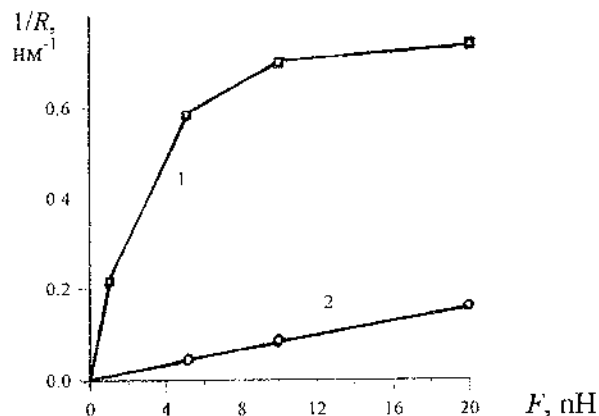


Рис. 4. Зависимость степени изгиба листа графена (кривая 1) и конструкции, показанной на рис. 3 (кривая 2), от величины изгибающей силы; R – радиус кривизны поверхности; F – величина изгибающей силы (в расчете на один атом)

Таким образом, способность атомов углерода соединяться друг с другом с образованием связей с различной взаимной ориентацией обуславливает возможность не только образования устойчивых углеродных структур различных типов (фуллерены, нанотрубки, кристаллы графита и алмаза), но и достаточно прочных соединений между структурами разных типов. Указанная особенность предоставляет широкие возможности для проектирования и создания широкого спектра компонентов наноустройств на основе углерода.

Литература

1. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42, No. 15. Pp. 9458–9471.

**MOLECULAR-DYNAMICAL EVALUATION
OF THE MECHANICAL PROPERTIES
OF CARBON NANOCONSTRUCTIONS**

M. A. Britch¹, K. V. Dobrego¹, L. I. Krasovskaya²

¹Institute of Heat- and Mass Transfer, Minsk, Belarus,
e-mail: mabritch@hmti.ac.by

²Technological University, Minsk, Belarus

Mechanical properties of junctions between carbon nanostructures of different types (nanotube – diamond crystal, graphene – nanotubes) have been calculated by means of the molecular dynamics modeling. The strength and stiffness of such junctions make it possible to use those for construction of carbon-based nanodevice components.

**ФУЛЛЕРЕН И ЕГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩИХ
АГЕНТОВ И/ИЛИ УСИЛИВАЮЩИХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛАСТОМЕРНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Е. Г. Атовмян, Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова,
А. А. Грищук, Ю. А. Ольхов, Я. И. Эстрин**

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, badamsh@icp.ac.ru

Получены результаты, свидетельствующие о перспективности применения фуллерена и его полифункциональных производных для улучшения физико-механических свойств полимерных материалов, в частности эластомерных полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций.

В полиуретановых (ПУ) эластомерах, получаемых взаимодействием олигоэфирдиолов с диизоцианатами, одним из вариантов формирования химической сшивки является использование в качестве сшивающих агентов полиолов, чаще всего триолов. В результате плохой совместимости триолов с олигомерами, различной реакционной способности их гидроксильных групп, а также вследствие внутримолекулярной ассоциации этих групп, приводящей к протеканию реакций неэффективной циклизации, образующаяся сетка химических связей неоднородна, а концентрация узлов сшивки, как правило, существенно ниже

расчетной. Это обстоятельство оказывает значительное влияние на весь комплекс эксплуатационных характеристик материалов и изделий из них. Кроме того, трифункциональные узлы сшивки существенно менее надежны, чем тетрафункциональные, формирующиеся при вулканизации высокомолекулярных каучуков.

В связи с этим весьма перспективным представляется использование в качестве сшивающих агентов растворимых в олигоэфирах гидроксилсодержащих соединений с функциональностью больше трех, гидроксильные группы которых не способны образовывать внутримолекулярные ассоциаты вследствие стерических факторов. Именно такими свойствами обладают недавно синтезированные нами полигидроксиалкилфуллерены (ПГАФ), содержащие в среднем пять гидроксильных групп [1]. Полученные ПГАФ хорошо растворяются в полярных и неполярных органических растворителях. Важно, что наличие большого количества алкильных фрагментов в ПГАФ обеспечивает их растворимость в олигомерах различной химической природы. Эластомеры, получаемые при использовании ПГАФ в качестве сшивающих агентов, можно одновременно рассматривать как нанокomпозиты, в которых наполнитель молекулярной степени дисперсности ковалентно связан с полимерной матрицей.

Нами сопоставлены свойства ПУ на основе олигооксипропилендиола, 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и ПГАФ в качестве сшивающего агента со свойствами ПУ, полученного в тех же условиях, но с триметилпропаном в качестве сшивающего агента. ПГАФ вводили в композицию в виде раствора в бутилацетате, который затем удаляли под вакуумом.

Установлено, что эффективные концентрации узлов (ЭКУ) химической сетки в обоих образцах практически одинаковы, о чем свидетельствуют значения начальных модулей, которые близки между собой (рис. 1), хотя мольная концентрация ПГАФ примерно в пять раз ниже концентрации триола. В случае ПГАФ эффективная концентрация узлов примерно равна расчетной, а в случае триола ЭКУ значительно ниже расчетной. Этот факт указывает на то, что внутримолекулярная ассоциация в ПГАФ выражена в меньшей степени по сравнению с триолами. Полиуретан (сшивающий агент ПГАФ) имеет значительно более высокие физико-механические характеристики по сравнению с контрольным образцом. Обращает на себя внимание резкое отличие в диаграммах растяжения этих двух образцов, а именно наличие участка ориентационного самоупрочнения и соответственно существенно более высокие значения прочности и удлинения при разрыве для ПУ на основе ПГАФ.

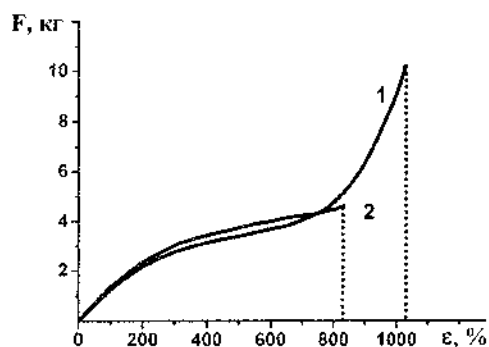


Рис. 1. Диаграмма растяжения образца с ПГАФ (1) и триолом (2)

Другим не менее важным направлением химии эластомеров с использованием изоцианатов является синтез

полиуретанмочевин на основе олигоэфирдиолов, диизоцианатов и ароматических диаминов. В этих полимерах формирование химической пространственной сетки происходит за счет образования аллофанатных и биуретовых связей, а их физико-механические характеристики определяются в первую очередь наличием эффективной сетки физических узлов, образованных высокополярными уретановыми и мочевиными группировками. Степень участия этих группировок, принадлежащих к разным полимерным цепям, в формировании такой сетки обусловлена как величиной энергии межмолекулярного взаимодействия, так и степенью упорядоченности их взаимного расположения. Такая упорядоченность может регулироваться присутствием в полимерной матрице наноразмерного наполнителя, способного формировать вокруг себя «шубу» из ориентированных макромолекул. Представляло интерес изучить возможность использования фуллерена в качестве такого наполнителя.

В табл. 1 приведены физико-химические и физико-механические характеристики полиуретанмочевинных композиций, полученных при введении малых добавок фуллерена C_{60} . Фуллерен в виде толуольного раствора вводили в исходный макродиизоцианат (на основе олигооксипропиленгликоля и ТДИ) с последующим удалением растворителя под вакуумом. Затем при интенсивном перемешивании в нагретый до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ макродиизоцианат добавляли 4,4'-диаминодифенилметан в виде расплава.

Таблица 1

Характеристики полиуретанмочевинных композиций

| $[C_{60}] \cdot 10^7$, моль/см ³ | v_{Σ} моль/см ³ * | Проч- ность на разрыв σ , МПа | Модуль Юнга E , МПа | Относитель- ное удлинение при раз- рыве ϵ , % |
|---|--|---|-----------------------------|--|
| 0 | 6,71 | 26,6 | 32,8 | 482 |
| 1,18 | 12,1 | 32,4 | 46,5 | 580 |
| 1,95 | 13,5 | 35,1 | 57,2 | 590 |
| 2,98 | 17,2 | 32,9 | 55,5 | 340 |
| 4,81 | 20,1 | 30,1 | 43,4 | 323 |

* ЭКУ при 20 °С.

Как следует из табл. 1, с увеличением концентрации фуллерена (до $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³) почти втрое возрастает v_{Σ} (сумма химических и физических узлов сетки, т. е. ЭКУ). Если учесть, что степень набухания полимера в ТГФ $Q_{\infty} = 3,6 \pm 0,1$ и соответственно концентрация узлов химической сетки $v_Q = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ моль/см³ практически не меняются при введении фуллерена, то увеличение ЭКУ связано исключительно с повышением концентрации физических узлов сетки, поскольку концентрация фуллерена на три порядка ниже, чем величины v_{Σ} и v_Q . При таких малых концентрациях фуллерена заметно улучшаются основные физико-механические характеристики материала: прочность σ , модуль E и относительное удлинение при разрыве. В отличие от величины v_{Σ} значения σ , E , и ϵ проходят через максимум. Не исключено, что фуллерен в исследуемой системе химически связан с полимерной матрицей и участвует в образовании химической сетки, так как известна способность фуллерена присоединять амины [2]. Тем не

менее, концентрация таких узлов столь мала по сравнению с концентрацией обычных биуретовых и аллофанатных узлов, что не может быть причиной наблюдаемых изменений свойств полимера. По всей видимости, эти изменения вызваны существенной перестройкой надмолекулярной структуры, возможно, вследствие формирования более однородно ориентированного расположения макромолекул. Об этом свидетельствуют данные термомеханических исследований. Так, температура стеклования композиций при увеличении концентрации фуллерена от 0 до $1,95 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ повышается от -65 до -20 °С и затем снижается до -37 °С при максимальной концентрации C₆₀. В то же время еще более заметно меняется температура начала «размораживания» жестких областей, формирующих узлы физической сетки, – от 66 °С в отсутствие фуллерена до 123 °С при его максимальной концентрации.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты указывают на перспективность применения фуллерена и его полифункциональных производных для улучшения физико-механических свойств полимерных материалов, в частности эластомерных полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-03-97201.

Литература

1. Атовмян Е. Г., Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Грищук А. А., Эстрин Я. И. Синтез новых полигидроксильрованных фуллеренов // Докл. РАН. 2005. Т. 402, № 2. С. 201.

2. Kampe K.-D., Egger N., Vogel M. Diamino and Tetraamino Derivatives of Buckminsterfullerene C_{60} // *Angewandte Chemie. Int. Edition.* 1993. Vol. 32, No. 8. P. 1174.

**FULLERENE AND ITS MULTIFUNCTIONAL
DERIVATIVES AS CROSSLINKING AGENTS
AND-OR INTENSIFYING FILLERS OF ELASTOMERIC
POLYURETHANE AND POLYURETHANE-UREA
COMPOSITIONS**

**E. G. Atovmjan, E. R. Badamshina, M. P. Gafurova,
A. A. Grishchuk, Ju. A. Olhov, Ja. I. Estrin**

Institute of problems of chemical physics of the RAS,
Chernogolovka, Russia, badamsh@icp.ac.ru

The results testifying to perspectivity of application fullerene and its multifunctional derivatives for enriching of physical-mechanical properties of polymeric stuffs, in particular, elastomeric polyurethane and Polyurethane-urea compositions are obtained.

**ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ**

**С. А. Жданок¹, Э. М. Шпилевский¹, В. И. Комарова²,
Е. И. Марукович³, В. Ю. Стеценко³**

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

³Институт технологии металлов НАН Беларуси,
Могилёв, Беларусь, radser@rambler.ru

Разработана методика, позволяющая армировать металлы углеродными нанотрубками, создавать лигатуры и новые композиционные материалы с улучшенными параметрами.

Получение композита из расплавов металлов, наполненных углеродными нанотрубками (УНТ), осуществлялось плавкой заготовок исходных материалов в керамическом тигле с косвенным подогревом. Диспергирование и распределение УНТ в расплаве производилось специальным устройством.

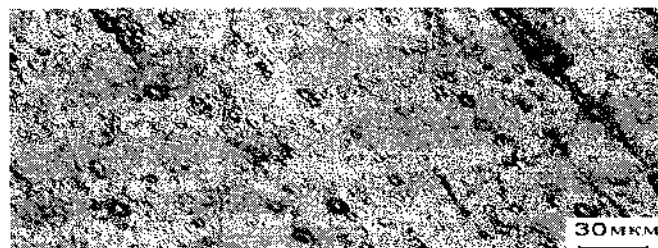
Алюминий – УНТ. При плавке алюминия на воздухе образуется плотный труднопроницаемый слой оксида алюминия на поверхности расплава. Присутствие слоя оксида алюминия предотвращает химическое взаимодействие расплавленного алюминия с материалом тигля. Для уменьшения толщины слоя оксида на поверхности тигля и увеличения проницаемости этого слоя частицами наполни-

теля используется тот же наполнитель. Наполнитель, состоящий из углеродных наночастиц размером 10–100 нм, имеющих высокую коагулирующую способность, образует плотный защитный слой, уменьшающий толщину оксидной плёнки на зеркале расплава основного металла. Разбиение конгломерата наночастиц на поверхности расплава осуществляется механическим воздействием куполообразного диска при опускании его в расплав и воздействием механических колебаний высокой частоты. На рис. 1 представлены структуры сплавов, вырезанных из разных частей отливки. Наблюдается существенное различие в распределениях УНТ в слитке. Наиболее высокая доля УНТ распределена в средней части слитка (рис. 1, б), а однородность в распределении УНТ отмечена в нижней части слитка (рис. 1, в). Верхняя часть слитка содержит скопления УНТ, распределение которых неравномерно.

Различие в структурах, отражающих массовую долю и равномерность распределения углеродных нанотрубок в отливке, обусловлено тем, что ультразвуковое диспергирование при двухразовой проходке по высоте не обеспечило равномерного распределения наночастиц наполнителя в металлических расплавах. В то же время, согласно полученным результатам, примененное устройство достаточно хорошо диспергирует слипшиеся УНТ и в фронтальной части расплава обеспечивает относительно неплохую равномерность в пределах определенной зоны.

Наибольший интерес представляют нижняя и средняя зоны. В нижней зоне имеет место высокая однородность распределения и ультрадисперстность частиц. Средняя зона содержит повышенную массовую долю УНТ и характеризуется мелкодисперсностью зерен сплава. Такая струк-

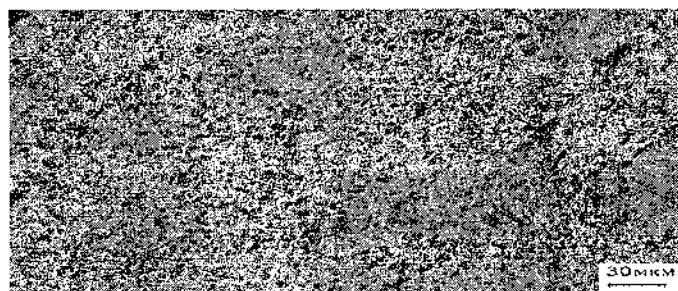
тура интересна и может быть использована как лигатура для введения УНТ в алюминиевые сплавы.



а



б



в

Рис. 1. Алюминий с углеродными трубками: а – верхняя часть заготовки, б – средняя, в – нижняя

Для образцов с долевым составом УНТ примерно 1 % микротвердость более чем в 1,5 раза выше, чем для чисто-

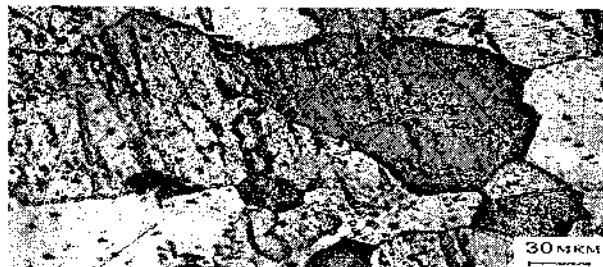
го алюминия, что подтверждает ранее полученные данные [1].

Олово – УНТ. Олово по сравнению с алюминием имеет более низкую температуру плавления, меньшую плёнку окисла, меньшую скорость распространения звука, большую плотность. Для диспергирования и равномерного распределения наполнителя в олове, как и в других металлах, изменяются только режимы работы устройства, например перегрев расплава, мощность ультразвукового воздействия, время ультразвукового воздействия, которое может меняться с глубиной погружения в расплав.

Несмотря на более значимые различия в плотностях компонентов данного сплава (Sn+УНТ) по сравнению со сплавами Al-УНТ, перемешивание УНТ в расплаве олова осуществляется лучше, обеспечивая более равномерное распределение УНТ по объёму расплава. На рис. 2 представлены структуры сплавов олова с УНТ, содержащих разные весовые доли УНТ.

Как демонстрируют приведенные фотографии структуры поверхности, размер зерен слабо зависит от массовой доли углеродных нанотрубок.

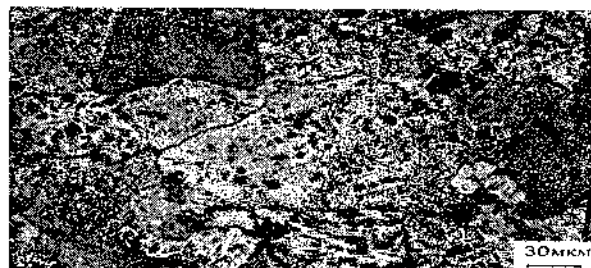
Судя по тоновому различию зёрен разной ориентации, углеродные нанотрубки определенным образом расположены относительно кристаллографических направлений.



а



б



в

Рис. 2. Олово с углеродными трубками: а – 0,1 % УНТ; б – 0,5 %, в – 1,0 %

Таким образом, разработанная методика позволяет армировать металлы углеродными нанотрубками, создавать лигатуры и новые композиционные материалы с улучшенными параметрами.

Литература

1. Матюшков В. Е., Шпилевский Э. М. Материалы и покрытия, содержащие углеродные наночастицы // Машиностроение и техносфера XXI века: Сб. тр. XII Междунар. научн.-техн. конф.: В 5 т. Севастополь 12--17 сентября 2005 г. Донецк: ДонНТУ, 2005. Т. 4. С. 220–226.

METALLURGICAL METHOD FOR SYNTHESIS OF ALLOYS OF METALS WITH CARBON NANOTUBES

S. A. Zhdanok¹, E. M. Shpilevsky¹, V. I. Komarova²,
E. I. Marukovich³, V. U. Stecenko³

¹A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, eshpilevsky@rambler.ru

²Institute of Mechanics and Assurance of Mashines of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

³Institute Technology of Metals of NAS of Belarus, Mogilev, Belarus, radser@rambler.ru

A method allowing to re-inforce metals by carbon nanotubes, to produce ligatures and new composition materials having improved properties is worked out.

**СТРУКТУРА КАТОДНОГО ПОКРЫТИЯ
В УГЛЕРОДНОЙ ДУГЕ
ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

И. А. Пыжов¹, И. П. Смягликов²

¹Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь. E-mail: pyzhov@bsu.by

²Институт молекулярной и атомной физики НАН
Беларуси, Минск, Беларусь. E-mail: ips@imaph.bas-net.by

Рассматривается структура материала катодного покрытия, образующегося в углеродной дуге при токе разряда 80 А и давлении буферного газа (гелия) 1–10 торр. Показано, что катодное покрытие представляет собой новый класс углеродных материалов с турбулентной слоистой структурой.

В настоящей работе изложены результаты исследования структуры материала катодного покрытия, полученного на электродуговой установке [1], при токе разряда $I = 80$ А и давлении буферного газа (гелия) $P = 1\text{--}10$ торр. В качестве электродов использовались стержни из спектрально чистого графита диаметром 6 мм с разрядным промежутком менее 1 мм, напряжение на дуге $U = 25\text{--}28$ В. Скорость разрушения анода при этом составляла $R_a = 11$ мм/мин, или 8 мг/с.

На основании результатов комплексного изучения параметров плазмы оптико-спектроскопическими методами, а также свойств получаемых углеродных структур электронно-микроскопическими и рентгеноструктурными

методами в [2] предложен механизм формирования катодного покрытия углеродной дуги. В основу механизма положены физико-химические превращения при столкновении с поверхностью катода углеродных макрочастиц, образующихся в результате процессов коалесценции в плазменном потоке. Как показано в [3], при давлении буферного газа $P = 20\text{--}500$ торр катодное покрытие образуется из углеродных макрочастиц, представляющих собой конгломераты, объединяющие более мелкие образования с размерами от 2 нм до 10 мкм. Максимальный размер частиц достигается при столкновении с катодом и составляет около 20 мкм.

При более низком давлении буферного газа наблюдается несколько иная картина. На рис. 1 показан общий вид катодного покрытия, содержащий внешнюю поверхность и участок бокового скола. Исследуемая структура сформирована из почти параллельных углеродных слоёв толщиной 2–4 мкм. При более детальном рассмотрении участка скола внешней оболочки катодного покрытия (рис. 2) заметно, что упомянутые слои состоят из более тонких слоёв толщиной 100–200 нм. В покрытиях, полученных при более высоких давлениях, подобной периодической слоистой структуры не наблюдается.

На рис. 3 приведена растровая фотография участка внешней поверхности покрытия. Видно, что исследуемая поверхность сформирована квазисферическими образованиями со сложной структурой. Можно утверждать, что синтезируемое катодное покрытие состоит из графитовых слоёв со сложным рельефом, которые повторяют форму друг друга. В верхней части рисунка отчетливо прослежи-

вается граница верхнего коркообразного слоя, в точности повторяющего рельеф предыдущего.

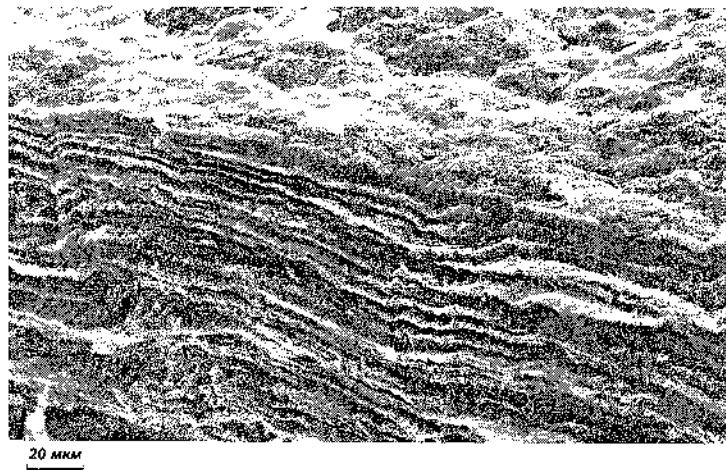


Рис. 1. Внешняя поверхность и участок бокового скола катодного покрытия, полученного при $P < 10$ торр



Рис. 2. Изображение участка скола катодного покрытия

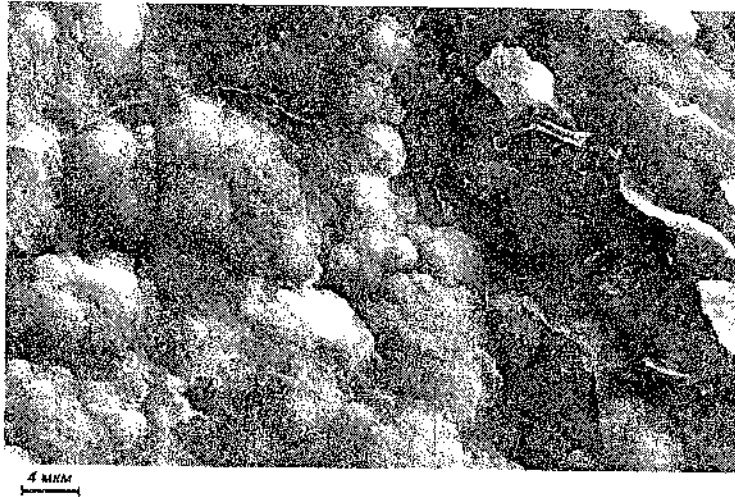


Рис. 3. Участок внешней поверхности катодного покрытия

Как показал рентгеноструктурный анализ, дифракционные рефлексы от поверхности покрытия в отличие от исходного графита имеют значительно меньшую интенсивность, смещены в сторону меньших углов и сильно уширены. Кроме того, наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов (100) и (101). Увеличение межплоскостного расстояния (002) по отношению к исходному графиту составляет около 3 %.

Проведенный анализ условий в гетерогенной плазме углеродной дуги пониженного давления свидетельствует о том, что углеродные частицы, формирующие покрытие, не объединяются в конгломераты вследствие большой длины свободного пробега и очень малого межэлектродного промежутка. При столкновении частиц с поверхностью катода в зоне контакта реализуются температуры и давления, достаточные для существования жидкой фазы углерода.

Образующееся покрытие на катоде представляет собой новый класс углеродных материалов с турбулентной слоистой структурой, которые могут найти применение в качестве электродного материала литиевых аккумуляторов с высокой разрядной емкостью.

Литература

1. Шиманович В. Д., Золотовский А. И., Смягликов И. П., Панковец С. М. Дуговая установка для изучения углеродной плазмы и получения низкоразмерных углеродных структур // ЖПС. 2001. Т. 8, № 3. С. 393–395.
2. Анищик В. М., Пыжов И. А., Смягликов И. П., Шиманович В. Д. О механизме образования катодного покрытия в углеродной дуге // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 5. С. 115–119.
3. Пыжов И. А., Смягликов И. П., Анищик В. М., Золотовский А. И. Формирование катодного покрытия в углеродной дуге // ВТТ. 2005. Т. 15, № 1. С. 37–45.

CATHOD DEPOSIT STRUCTURE IN THE CARBON ARC AT LOWERED PRESSURE

I. A. Pyzhov¹, I. P. Smjaglikov²

¹Belarussian State University, Minsk, Belarus

E-mail: pyzhov@bsu.by

²Institute of Molecular and Atomic Physics of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus. E-mail: ips@imaph.bas-net.by

The structure of cathode deposit formed in the carbon arc at current of 80 A and helium pressure of 1–10 torr is considered. The deposit was found to represent a new class of carbon materials with turbulent layer structure.

ДОПИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ФУЛЛЕРЕНАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ Al_2O_3 МЕТОДОМ ВЗРЫВА

Э. М. Шпилевский¹, Т. М. Ульянова²,
В. И. Овчинников³

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

²Институт общей и неорганической химии НАН
Беларуси, Минск, Беларусь;

³Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

Показано, что методами импульсной ударно-волновой обработки возможно получение наноструктурированных материалов.

Введение. Использование энергии взрыва и ударно-волновой обработки представляется наиболее перспективным направлением в области консолидации наночастиц и получения наноструктурированных материалов [1, 2]. В настоящей работе энергией взрыва воздействовали на пакеты металлических фольг, между которыми помещались ультрадисперсные порошки Al_2O_3 и C_{60} .

Методика эксперимента. Между двумя пакетами, в которых чередовались слои меди и алюминия, размещалась смесь порошков Al_2O_3 и C_{60} . Предполагалось, что при взрыве порошок фуллерита C_{60} сублимирует и частицы Al_2O_3 (диаметр 70 нм) и молекулы C_{60} (диаметр 0,71 нм) будут имплантированы в металлические фольги. Ударно-

волновое динамическое нагружение собранных пакетов осуществляли по представленной на рис. 1 схеме.

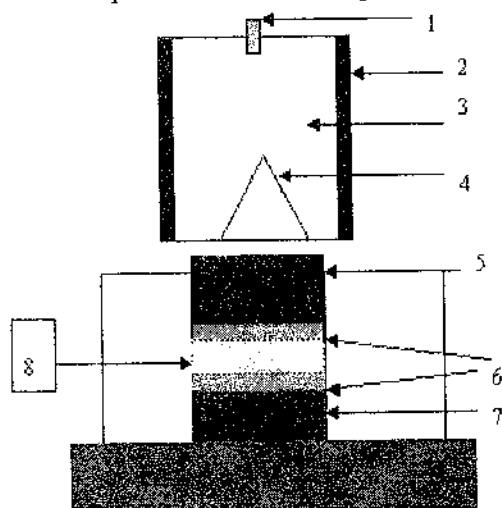


Рис. 1. Схема нагружения нанопорошка: 1 – электродетонатор, 2 – кумулятивный заряд, 3 – взрывчатое вещество, 4 – кумулятивная воронка, 5 – верхний пуансон, 6 – алюминиевая и медная фольги, 7 – нижний пуансон, 8 – нанопорошок

В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит БЖВ, количество взрывчатого вещества 200 г на один взрыв. Динамическую обработку осуществляли при следующих параметрах: фоновое давление составляло порядка 10 ГПа, средняя скорость струи 800–1000 м/с, время воздействия ~50 мкс.

Учитывая размер частиц порошков и возможность разрешающей способности приборной базы, исследования микроструктуры и структурно-фазового состава, проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии и рентгено-структурного анализа.

Результаты исследования и их обсуждение. После импульсной ударно-волновой обработки пакетов анализи-

ровались как металлические фольги, так и образовавшаяся в результате взрыва оксидная прессовка с фуллеритовыми включениями.

На поверхности фольг из алюминия и меди были получены необычные структуры. Микроструктура поверхности алюминиевой фольги испещрена (рис. 2) выступами и впадинами, которые образовались, по-видимому, в результате действия высоких механических напряжений в процессе взрыва. С обратной стороны этой фольги наблюдаются «выходы прострелов», свидетельствующие о проходе через неё наночастиц (рис. 3).

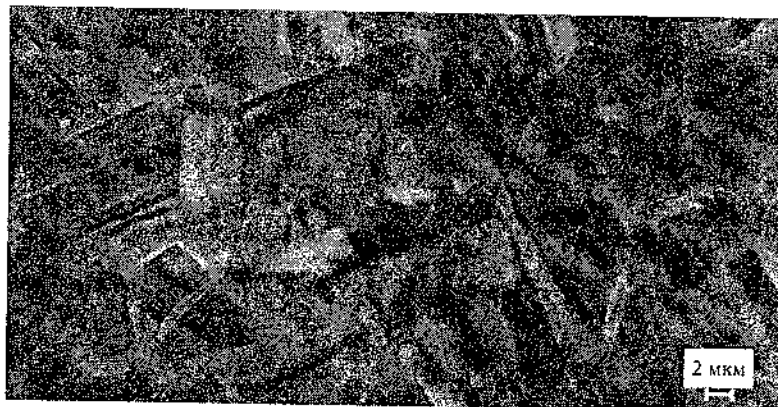


Рис. 2. Микроструктура поверхности алюминиевой фольги, соприкасающаяся с нанопорошками

Структура поверхностей следующего (медного) слоя существенно отличается от структуры поверхностей близлежащего к нанопорошкам слоя (рис. 4). Часть смеси нанопорошков спрессовалась, образовав плотный, достаточно прочный слой, имеющий гладкую поверхность. На рис. 5. представлена микроструктура и дифрактограмма смеси нанопорошков C_{60} и Al_2O_3 , спрессованных взрывом.

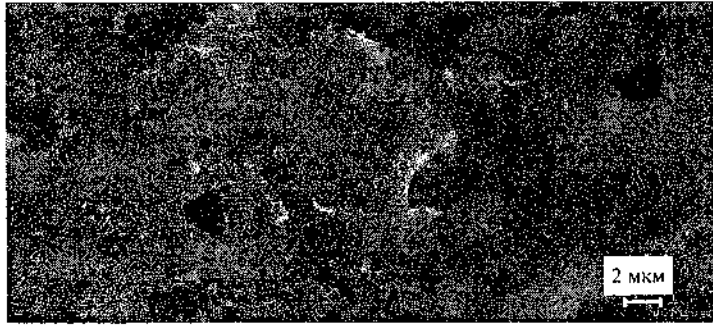
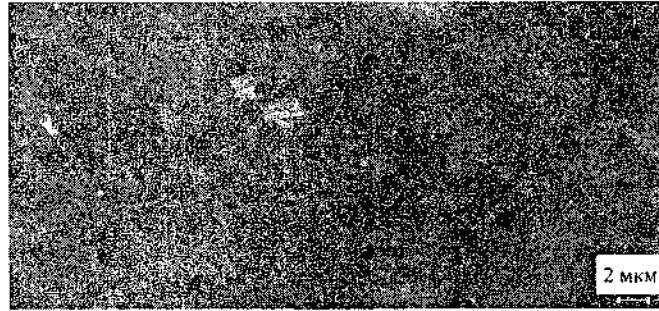
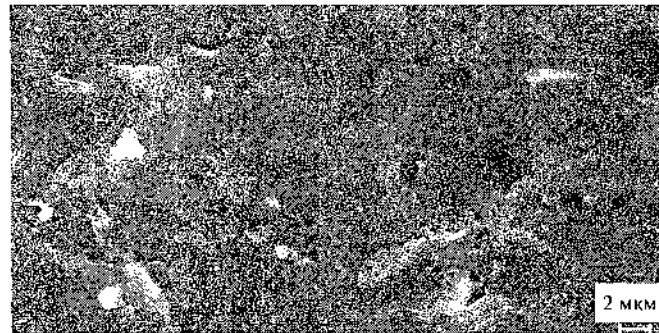


Рис. 3. Микроструктура поверхности обратной стороны алюминиевой фольги, соприкасающаяся с нанопорошками



а



б

Рис. 4. Микроструктура поверхности медной фольги: а – обращенная к взрыву сторона, б – тыльная сторона

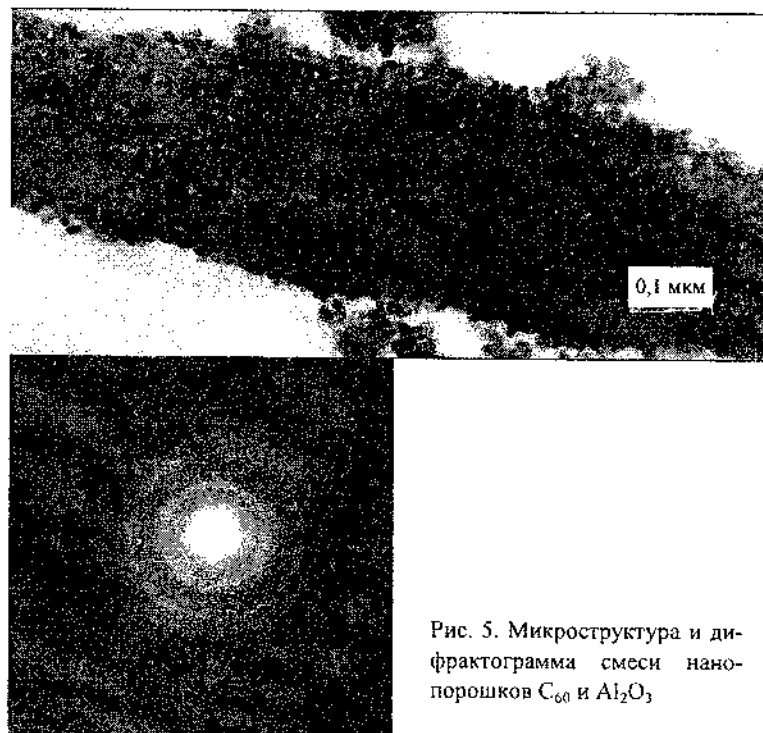


Рис. 5. Микроструктура и дифрактограмма смеси нанопорошков C_{60} и Al_2O_3

Таким образом, показана возможность получения наноструктурированных материалов методами импульсной ударно-волновой обработки.

Выводы

1. Методами импульсной ударно-волновой обработки возможно внедрение наночастиц в материалы с целью их модификации.

2. На примере смеси нанопорошков фуллерита C_{60} и Al_2O_3 показана возможность получения прессовок из нанопорошковых смесей методом ударно-волнового динамического нагружения.

Литература

1. Роман О. В., Витязь П. А., Смирнов Г. В., Коморный А. А. Ударно-волновая консолидация алмазных микропорошков // Физика и техника высоких давлений. 2001. № 1. С. 198–204.
2. Ушеренко С. М., Овчинников В. И., Коваль О. И., Дыбов О. А. Получение материалов армированных аморфными и микрокристаллическими порошками с особыми физико-механическими свойствами. 2-й науч.-техн. семинар «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия», 2002. С. 20–21.

DOPING OF MATERIALS BY FULLERENES AND NANOPARTICLES A_2O_3 USING THE EXPLOSION METHOD

E. M. Shpilevskiy¹, T. M. Ulyanova², V. I. Ovchinnikov³

¹A. V. Luikov Heat- and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus; shpilevsky@itmo.by

²Institute of powder metallurgy, Minsk, Belarus

³Institute of General and Inorganic Chemistry, Minsk, Belarus

Methods of impulse shock-wave processing are shown to be applicable for producing nano-structural materials.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АГРЕГАТОВ
УГЛЕРОДА**

**А. А. Хмыль¹, В. А. Емельянов², Л. К. Кушнер¹,
О. Г. Апенько¹**

¹Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», Минск, Беларусь

²ПО «Интеграл», Минск, Беларусь

Установлено, что совместное включение в состав никелевого осадка двух дисперсных фаз позволяет значительно повысить микротвердость и износостойкость и снизить коэффициент трения.

Дисперсная фаза и нестационарные режимы электролиза оказывают существенное влияние на величину внутренних напряжений и структуру композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Ранее нами исследовано раздельное влияние ультрадисперсного алмаза (УДА) и фуллеренов на улучшение физико-механических свойств никелевых покрытий [1, 2].

Поскольку композиционные покрытия никель – УДА и никель – фуллерены обладают повышенной износостойкостью и микротвердостью, следует ожидать, что совместное включение в осадок твердых частиц алмаза и обладающих фрикционными свойствами фуллеренов позволит

снизить и стабилизировать процессы износа и трения тонких пленочных материалов.

В работе исследованы закономерности формирования поликомпозиционных электрохимических покрытий (ПКЭП) никель – фуллерены – УДА на постоянном и периодическом токе. Электроосаждение проводили в сульфатно-хлоридном электролите, содержащем 300 г/л $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, 60 г/л $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ; $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$.

В зависимости от концентрации УДА и фуллеренов в электролите содержание углерода в осадке изменялось от 0,1 до 1,0 мас. % (рис. 1). Использование периодического тока привело к уменьшению максимальной концентрации углерода до 0,57–0,76 мас. % на импульсном и 0,61–0,8 мас. % на реверсированном токе.

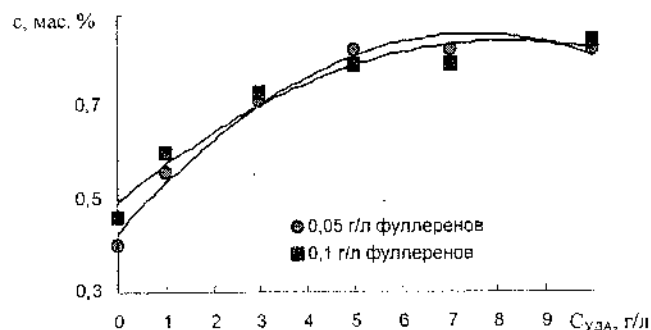


Рис. 1. Влияние дисперсной фазы на состав ПКЭП никель – фуллерены – УДА

Механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий зависят от структуры матрицы, концентрации и свойств дисперсной фазы.

С увеличением содержания в электролите частиц дисперсной фазы микротвердость ПКЭП возрастает. Дисперсные материалы, внедряясь в электролитически осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, нарушают кристаллическую структуру и образуют дефекты (дислокации) в кристаллической решетке. Таким образом, наличие дисперсных материалов в электролите и их контакт с катодом даже без включения в покрытие приводит к упрочнению металла вследствие нарушения правильной последовательности чередования атомных плоскостей.

При повышении концентрации УДА в электролите от 1 до 10 г/л (концентрация фуллеренов 0,05 г/л) микротвердость поликомпозиционных покрытий никель – фуллерены – УДА возрастает от 3200 до 4800 МПа, а при 0,1 г/л фуллеренов – от 3300 до 5050 МПа. Дальнейшее увеличение содержания УДА практически не влияет на твердость осадков (рис. 2).

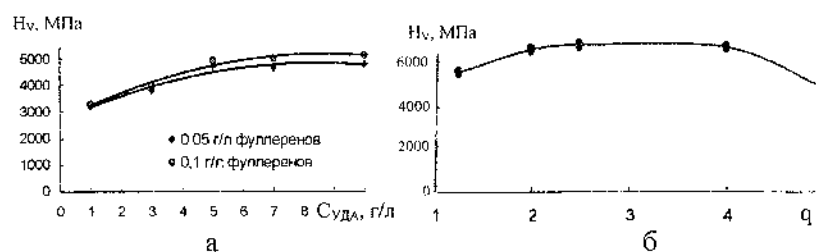


Рис. 2. Влияние концентрации дисперсных частиц (а) и скважности импульсного тока (б) на микротвердость поликомпозиционных покрытий

Рост плотности тока приводит к увеличению твердости (при катодной плотности тока 1–20 А/дм² она повышается до 3410–4600 МПа при 0,05 г/л C₆₀ и 5 г/л УДА), но мало влияет на значение этого параметра для покрытий при концентрации фуллеренов 0,1 г/л.

Осаждение на импульсном токе приводит к росту микротвердости ПКЭП до 7000 МПа. С увеличением скважности импульсов наблюдается повышение микротвердости от 5490 до 6700 МПа с последующим снижением до 4800 МПа при скважности 5, что обусловлено, по видимому, одновременным действием нескольких факторов, в частности уменьшением размера зерна и снижением содержания примесей (рис. 2).

Износостойкость поликомпозиционных покрытий никель – фуллерены – УДА в условиях трения на воздухе без смазочного материала возрастает с увеличением содержания УДА в электролите от 1 до 5 г/л (табл. 1) и сохраняется неизменной при дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы, причем величина объемного износа значительно ниже, чем у КЭП никель – фуллерены и никель – УДА.

Наиболее износостойкие покрытия получены на импульсном токе (при $f = 10$ Гц и скважности 1,25–5, объемный износ составляет $0,46\text{--}1,1 \cdot 10^{-6}$ мкм³). В условиях сухого трения величина коэффициента трения уменьшается на периодических токах. Минимальное значение k (0,15–0,18) отмечено на реверсированном токе $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}} = 1000:200$ мс.

Включение фуллеренов и частиц УДА в никелевый осадок существенно не изменяет контактного электросопротивления и способности к пайке КЭП. Величина R_k в зависимости от содержания дисперсных частиц и режима электролиза изменяется от 1,2 до 2,2 мОм (2,0 для никеля). Контактное электросопротивление снижается с ростом скважности импульсов, что обусловлено, видимо, уменьшением содержания примесей и шероховатости поверхности. Коэффициент растекания припоя для поликомпозици-

онных покрытий составляет 0,76–0,83 по сравнению с 0,8 для никеля.

Таблица 1

Влияние состава электролита и режимов нестационарного электролиза на триботехнические свойства покрытий никель – фуллерены – УДА*

| Режим электролиза | Объемный износ, 10^{-6} мкм ³ | Коэффициент трения |
|---------------------------------------|---|--------------------|
| ПТ, никель | 8,0 | 0,6 |
| ПТ, 1 г/л УДА | 4,5 | 0,25 |
| ПТ, 3 г/л УДА | 4,3 | 0,25 |
| ПТ, 5 г/л УДА | 1,4 | 0,25 |
| ПТ, 7 г/л УДА | 1,4 | 0,2 |
| ПТ, 10 г/л УДА | 1,6 | 0,25 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 1000:1000$ | 2,4 | 0,2 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 200:600$ | 1,31 | 0,2 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 80:20$ | 1,1 | 0,2 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 40:60$ | 0,74 | 0,2 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 40:40$ | 0,8 | 0,2 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 20:80$ | 0,74 | 0,18 |
| ИТ, $\tau_n:\tau_n = 20:20$ | 0,46 | 0,2 |
| РТ, $\tau_{np}:\tau_{об} = 5000:1000$ | 2,4 | 0,2 |
| РТ, $\tau_{np}:\tau_{об} = 1000:200$ | 1,1 | 0,15 |
| РТ, $\tau_{np}:\tau_{об} = 100:20$ | 3,0 | 0,2 |
| РТ, $\tau_{np}:\tau_{об} = 40:20$ | 3,35 | 0,25 |

* $I_{кр} = 5$ А/дм²; $T = 50^\circ\text{C}$; 0,1 г/л фуллеренов, 5 г/л УДА

Таким образом, соосаждение фуллеренов и УДА при формировании никелевых проводящих покрытий позволяет значительно повысить их износостойкость и снизить коэффициент трения с сохранением качества пайки и значе-

ний переходного сопротивления, а изменение параметров периодических токов обеспечивает получение износостойких покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Достанко А. П. и др. Формирование композиционных никель-фуллереновых покрытий электрохимическим методом // Материалы IX МНТК «Высокие технологии в промышленности России», М.: ОАО «Техномаш». 2003. С. 94–97.
2. Кушнер Л. К., Кузьмар И. И., Хмыль А. А. Оптимизация режимов электроосаждения композиционных покрытий никель – УДА // Изв. Белорус. инж. академии. 2005. № 1 (19)/5. С. 90–92.

PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYCOMPOSITE PLATINGS ON A GROUND OF ULTRA DISPERSED AGGREGATES OF CARBON

**A. A. Khmyl¹, V. A. Emelyanov², L. K. Kushner¹,
O. G. Apenko¹**

¹Belarus state university of informatic and radioelectronic,
Minsk, Belarus

²State production tredyunion “Integral”, Minsk, Belarus.

It is established, that joint inclusion in structure of nickel deposit of two disperse phases allows to raise considerably microhardness and wear resistance and to lower factor of friction.

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ
ПРИ ТРЕНИИ**

**С. А. Чижик¹, Я. Цуан¹, М. А. Брич¹, А. Л. Зайцев¹,
В. В. Акулич²**

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск,
Беларусь

Представлены результаты теоретических (метод молекулярной динамики) и экспериментальных (атомно-силовая микроскопия) исследований особенностей трансформации алмазоподобных углеродных структур при трении. Показано, что основные структурные превращения алмазоподобных покрытий происходят на нанонеровностях и заключаются в формировании на поверхности трения графитоподобного углерода.

Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП) используются в микрообъемах и пленочных состояниях, т. е. в условиях, когда в значительной степени проявляются поверхностные эффекты и структурирующие факторы, существенным образом изменяя их фрикционные и прочностные свойства [1]. Незначительные, часто локальные изменения в структуре поверхностей в слоях нанометровой толщины способны существенным образом отразиться на работоспособности поверхностей трения. Эксперимен-

тально показано снижение коэффициента трения АПП более чем в два раза, происходящее при фрикционном контактировании алмазоподобного углерода в течение нескольких сотен циклов. В этой связи представлялось важным установить изменения, происходящие в структуре поверхностных слоев алмазоподобного углерода, приводящие к снижению коэффициента трения.

В работе осуществлено компьютерное моделирование процесса изменения кристаллической решетки алмаза методом молекулярной динамики с целью оценки возможностей превращения структуры в менее упорядоченные формы углерода.

Экспериментальное исследование тонких эффектов трансформации на поверхности и в приповерхностных слоях возможно с использованием методик на базе метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Молекулярная динамика трансформации структуры алмаза. Теоретические исследования последовательного процесса скольжения отдельной неровности по плоской поверхности алмаза проводили с применением метода молекулярной динамики [2]. В качестве неровности рассматривался нанокристалл алмаза (рис. 1, а). При проведении расчетов нижний слой атомов алмазного основания считался жестко закрепленным, а верхний слой атомов неровности – перемещающимся с постоянной скоростью. Величина скорости перемещения неровности выбрана равной ± 10 м/с (в соответствии с разными направлениями движения). Движение остальных атомов системы рассчитывалось путем интегрирования уравнений Ньютона при заданной потенциальной функции взаимодействия между атомами.

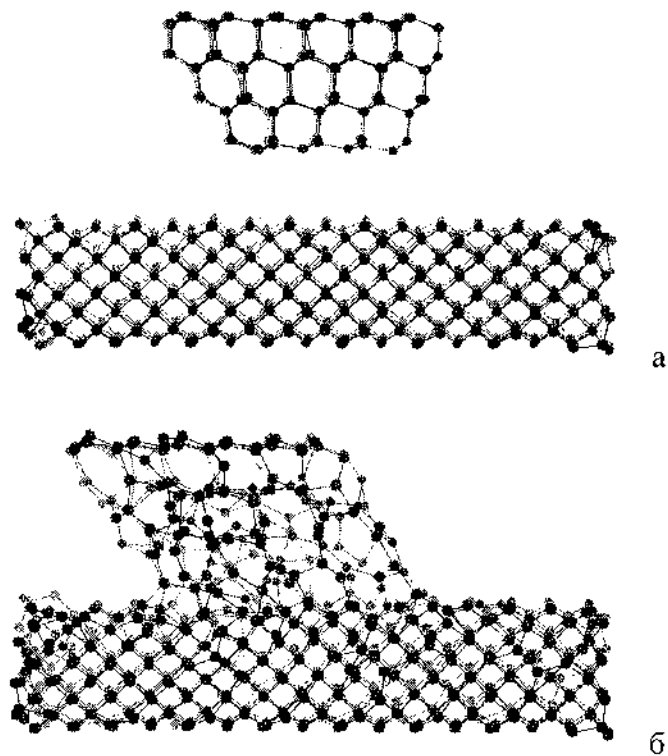


Рис. 1. Трансформация кристаллических структур алмаза при трении: а – исходная конфигурация, б – геометрическая конфигурация атомов после пяти циклов трения

Для описания взаимодействия атомов на расстояниях менее 2 \AA использовался потенциал межатомного взаимодействия в форме Терсоффа – Бреннера [3]. Полная потенциальная энергия системы U выражается как сумма энергий связи всех пар атомов:
$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})],$$

где r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами; $V_A(r)$ и $V_R(r)$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе,

описывающие притяжение и отталкивание между атомами, V_{ij}^* – функция, выражающая зависимость энергии связи между атомами i и j от углов θ_{ijk} между i - j связью и всеми соседними связями i - k , j - k .

Дальнодействующая составляющая взаимодействия (потенциал Ван-дер-Ваальса) учитывалась на основании данных, приведенных в [4].

На рис. 1 изображены конфигурации атомов рассматриваемой системы, соответствующие начальной и конечной стадиям процесса трения.

Результаты молекулярно-динамического моделирования приводят к выводу о том, что в условиях фрикционного контакта с малоамплитудным скольжением происходит значительное искажение кристаллической решетки алмаза за счет смещения поверхностных атомов углерода от равновесного положения.

Экспериментальные исследования. Фрикционные испытания алмазоподобных покрытий, нанесенных на поверхность пластины из закаленной стали ШХ15, проводили на возвратно-поступательной машине трения ММТ при скорости скольжения $0,2 \cdot 10^{-3}$ м/с и нагрузке 2,5 Н. Алмазоподобное покрытие получали методом вакуумного напыления углерода. Длина дорожки трения составляла 6 мм. В качестве контртела использовался сферический индентор диаметром 3 мм, изготовленный из закаленной стали ШХ15 микротвердостью 6,8 ГПа.

Методом АСМ исследованы структурные превращения, протекающие на поверхности АПП в условиях многоциклового трения. Анализ топографии и изображений фазового контраста позволил установить, что после 100 цик-

лов трения поверхность АПП практически не изменяется и мало отличается от исходной. После 500–1000 циклов, когда коэффициент трения стабилизируется в пределах 0,12–0,15, структура поверхности существенно изменяется (рис. 2). Так, при совершении 1000 циклов трения наблюдается диспергирование поверхности АПП. На поверхности возникает большое количество мелких неровностей с латеральным размером до 100 нм. Изменяются также механические характеристики диспергированных участков, о чем свидетельствуют изображения фазового контраста. После 6000 циклов трения (рис. 2, д, е) поверхностные неровности АПП нивелируются и четко проявляется ориентация относительно плоского рельефа в направлении скольжения. После 12000 циклов на поверхности формируется высокоориентированная в направлении скольжения структура, характеризующаяся чередованием областей с различными механическими характеристиками.

В период установившегося трения на поверхности АПП образуются наночастицы с уникальной структурой, сравнимой с расщепленной структурой терморасширенного графита. Из нанорельефа данной структуры (рис. 3) следует, что в процессе трения на вершинах диспергированных неровностей образуются замкнутые несимметричные структуры, которые в некотором приближении можно отнести к известным луковичным наноструктурам углерода.

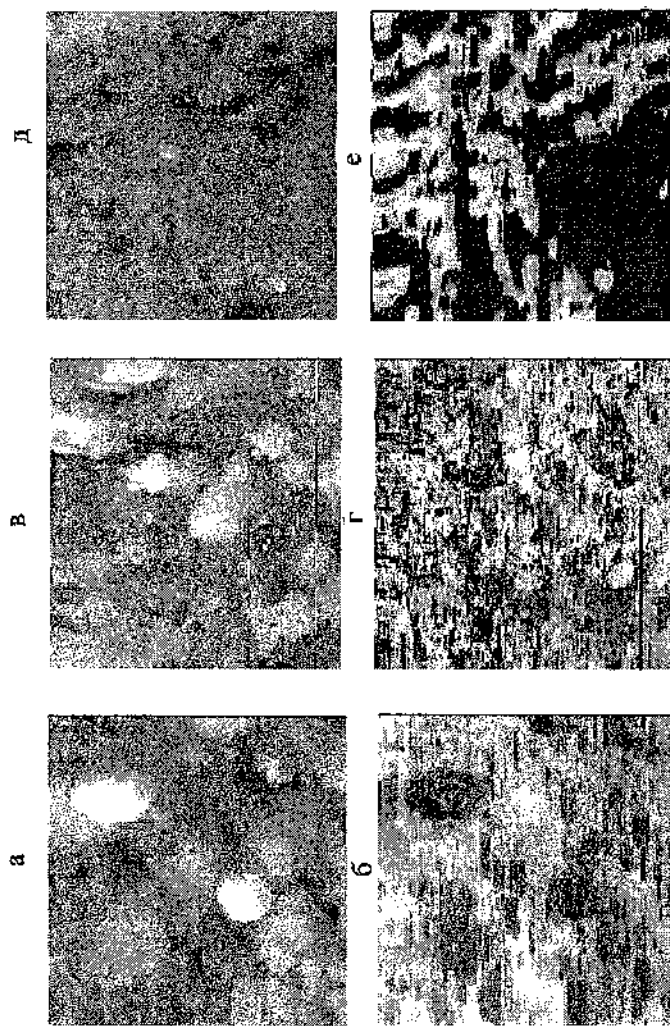


Рис. 2. АСМ изображения топографии (а, в, д) и фазового контраста (б, г, е) после 100 (а, б), 1000 (в, г), 6000 (д, е) циклов трения. Размер изображения 4x4 мкм



Рис. 3. Локальная поверхностная структура АПП после 12000 циклов трения. Размер изображения 4x4 мкм

Согласно данным фрикционных испытаний и атомно-силовой микроскопии, в процессе трения исходная структура АПП подвергается существенной перестройке: в местах повышенной деформации нанонеровностей возможно образование графитоподобных слоев толщиной в несколько нанометров, которые и определяют фрикционное поведение АПП. Стабилизация коэффициента трения и формирование на поверхности высокоориентированных областей скольжения показывают, что при трении высокопрочных покрытий с алмазоподобной формой углерода последняя подвергается трансформации в энергетически более устойчивые структурные формы углерода.

Обсуждение результатов. Зависимость коэффициента трения АПП от продолжительности испытаний [5] представлена на рис. 4. Результаты фрикционных испытаний показывают, что величина коэффициента трения АПП с увеличением количества циклов испытаний до 400 снижается более чем в два раза. При дальнейшем увеличении количества циклов коэффициент трения стабилизируется и при 2000 циклов составляет 0,1 и изменяется в пределах 0,02.

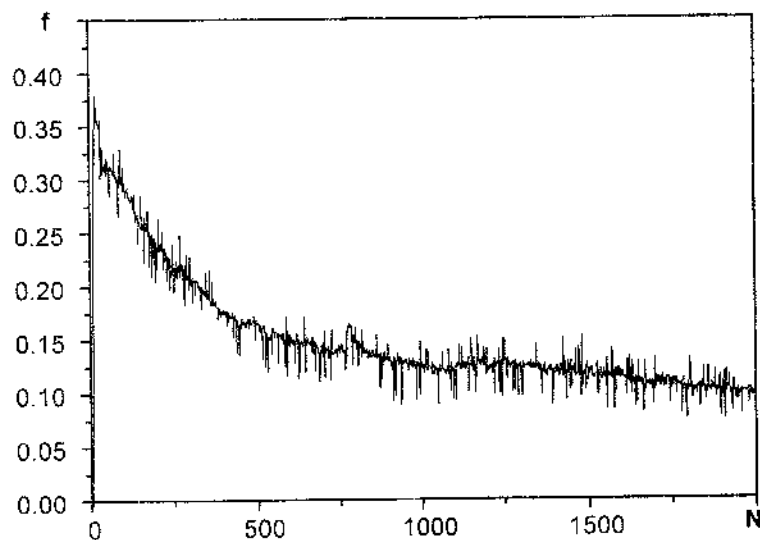


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения АПП от количества циклов трения

На рис. 5 приведена теоретическая зависимость силы трения от времени скольжения алмазного острия по нанокристаллу алмаза для первых пяти циклов. Амплитуда колебания силы трения обнаруживает тенденцию снижения в зависимости от времени трения. Данный теоретический результат согласуется с экспериментальным и раскрывает механизм трения АПП, связанный с трансформацией поверхностных структур алмаза в менее упорядоченные структуры углерода, что может быть обусловлено, в частности, процессом графитизации.

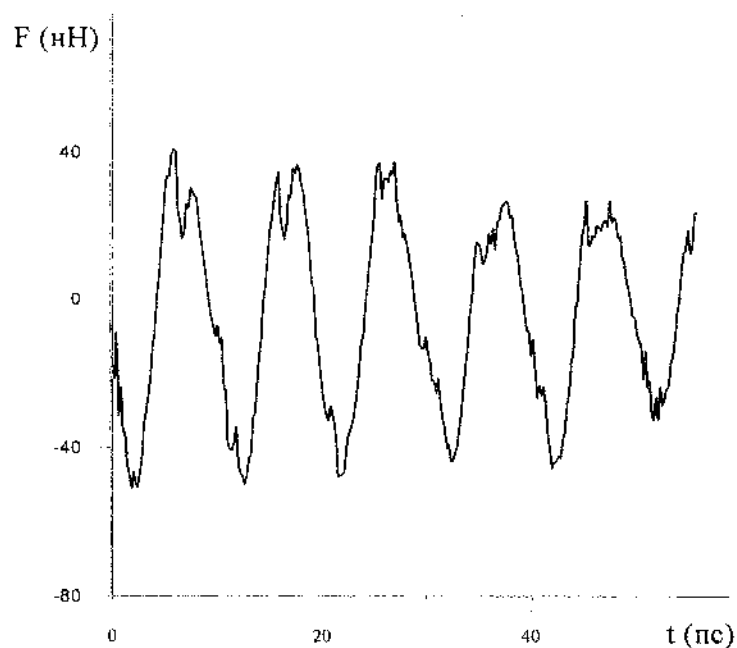


Рис. 5. Результат моделирования силы трения от времени скольжения

Заключение. На основании теоретических и экспериментальных исследований установлено: сверхтвердые кристаллические углеродные структуры в процессе трения подвергаются существенной перестройке, заключающейся в том, что на пятнах фактического контакта нанонеровностей формируются искаженные углеродные структуры и графитоподобные слои толщиной в несколько нанометров, которые определяют фрикционное поведение АПП.

Литература

1. Donnet C., Erdemir A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 180–181. Pp. 76–84.
2. Britch M. A., Dobrego K. V., Krasovskaya L. I., Zhdanok S. A. Molecular dynamics modelling as a tool for the study of nanoobjects and the mechanisms of elementary processes they are involved // Nonequilibrium Proc. in Combust. and Plasma Based Technol. Int. Workshop. Minsk, 2006. Pp. 29–32.
3. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42, No. 15. Pp. 9458–9471.
4. Sinnott S. B., Shenderova O. A., White C. T., and Brenner D. W. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations // Carbon. 1998. Vol. 36, No. 1–2. Pp. 1–9.
5. Цуан Янь. Структура и трибологические свойства модифицированных алмазоподобных покрытий. Автореф. дис... канд. техн. наук. Гомель, 2006. С. 18.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF CARBON COATINGS AT FRICTION PROCESS

S. A. Chigik¹, Ja. Nsuan¹, M. A. Brich¹,
A. L. Zaitsev¹, V. V. Akulich²

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of
Belarus, Minsk, Belarus

²Physical-engineering institute of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus

The results of theoretical (molecular dynamic) and experimental (atomic-force microscopy) investigations of diamond-like coatings transformation into graphite carbon structures at friction are presented. It is shown, that basic structural transformations of diamond-like coatings take place on nano-asperities and consist of the graphite-like carbon layers formation on the surface.

Именной указатель

| | | | |
|-------------------|-----|-------------------|-----|
| Андреев М. А. | 238 | Булина Н. В. | 11, |
| Акулич В. В. | 342 | | 127 |
| Апенько О. Г. | 336 | | |
| Атовмян Е. Г. | 311 | Бурлакова А. Г. | 141 |
| Ахремкова Г. С. | 192 | Варганов В. В. | 114 |
| Бадамшина Э. Р. | 311 | Вахрушев А. В. | 62 |
| Бажин А. И. | 205 | Вебер Л. | 247 |
| Байтингер Е. М. | 42 | Вильтовская С. Г. | 76 |
| | 49 | Витязь П. А. | 3 |
| | | | 153 |
| Баркалин В. В. | 173 | | |
| | 180 | Внукова Н. Г. | 11 |
| | 186 | Воинкова И. В. | 49 |
| | 231 | Волков С. В. | 199 |
| | | Володин А. А. | 141 |
| Беланович А. Л. | 18 | Воложин А. И. | 76 |
| Белый Н. М. | 292 | Вус А. С. | 114 |
| Бишутская Е. | 34 | Гафурова М. П. | 311 |
| Болталиня О. В. | 101 | Глазунова В. А. | 205 |
| Борисова А. Г. | 108 | Горбатов С. В. | 18 |
| | 212 | Горбачук Н. И. | 270 |
| | | Голдун О. В. | 199 |
| Бржезинская М. М. | 42 | Горанов В. А. | 285 |
| Брич М. А. | 55 | Горюнов А. С. | 108 |
| | 306 | Гревнов Л. М. | 160 |
| | 342 | Грицкевич Р. Н. | 270 |
| | | Грицук А. А. | 311 |
| Бубнов В. П. | 101 | Гункевич А. А. | 192 |
| | | Давыдов В. А. | 299 |

| | | | |
|--------------------|-----|------------------|-----|
| Дмитренко О. П. | 292 | Колядина Е. Ю. | 247 |
| Доброго К. В. | 306 | Комарова В. И. | 318 |
| Долгих М. Н. | 192 | Конакова Р. В. | 247 |
| Домрачев Г. А. | 147 | Коробов И. И. | 141 |
| Дроздов А. Н. | 114 | Котов А. И. | 101 |
| Дубровина Л. В. | 199 | Красовская Л. И. | 55 |
| Емельянов В. А. | 336 | | 306 |
| Жданок С. А. | 18 | | |
| | 167 | Крауклис А. В. | 167 |
| | 318 | Кретчмер В. | 11 |
| | | Круль Л. П. | 76 |
| Жукова И. А. | 167 | Крылов И. С. | 167 |
| Зайцев А. Л. | 342 | Кулиш А. С. | 34 |
| Зауличный Я. В. | 69 | Кулиш Н. П. | 292 |
| | 85 | Кухарев А. А. | 238 |
| | | Кучинский Г. С. | 192 |
| Звезда С. С. | 85 | Кушель Д. И. | 55 |
| Иванюта О. Н. | 247 | Кушнер Л. К. | 336 |
| Игнатовский М. И. | 93 | Лаухина Е. Э. | 101 |
| Ильющенко А. Ф. | 3 | Левшунова Е. В. | 25 |
| | 238 | Лисовская Г. Б. | 277 |
| | | Лобач А. С. | 42 |
| Кабо Г. Я. | 219 | Лозовик Ю. Е. | 34 |
| | 225 | Лопатин В. А. | 11 |
| Карбовский В. Л. | 25 | Лопатин М. А. | 147 |
| Кареев И. Е. | 101 | Лопатина Т. И. | 147 |
| Карпушенкова Л. С. | 219 | Максименко С. А. | 120 |
| | 225 | Манойло Е. Д. | 238 |
| | | Маркин Г. В. | 147 |
| Квятковска М. | 167 | Мартыненко В. М. | 141 |
| Кириллов А. И. | 147 | Марукович Е. И. | 318 |

| | | | |
|--------------------|-----|------------------|-----|
| Матвеева Л. А. | 247 | Самцов П. П. | 167 |
| Михайлов А. А. | 18 | Сафронова Е. Г. | 285 |
| Мунхцэцэг С. | 270 | Светин М. В. | 62 |
| Мурадян В. Е. | 141 | Свидунович Н. А. | 76 |
| | 167 | Свиридёнок А. И. | 93 |
| Невмержицкий С. А. | 247 | Свиридов Д. В. | 18 |
| Нелаев В. В. | 173 | Слепьян Г. Я. | 120 |
| Нелюба П. Л. | 247 | Солдатов А. Г. | 285 |
| Овчинников В. И. | 330 | Солнцев А. П. | 93 |
| Огенько В. М. | 199 | | 167 |
| Оглезнева С. А. | 160 | | |
| Ольхов Ю. А. | 311 | Солониш Ю. М. | 85 |
| Павленко Е. Л. | 292 | Смирнов А. Б. | 42 |
| Петраковская Э. А. | 127 | Смягликов И. П. | 324 |
| Пинегин В. И. | 114 | Стащук В. С. | 292 |
| Плевако Ф. В. | 18 | Стеценко В. Ю. | 318 |
| Поклонский Н. А. | 270 | Страусс С. Г. | 101 |
| Покропивный В. В. | 259 | Судник Л. В. | 3 |
| Полякова Н. В. | 167 | Суханова Г. А. | 108 |
| Попенко В. И. | 292 | Тарасов Б. П. | 141 |
| Полов А. М. | 34 | | 167 |
| Пыжов И. А. | 324 | | |
| Пугачев А. Т. | 114 | Точицкий Э. И. | 270 |
| Пуха В. Е. | 114 | Троцан А. Н. | 205 |
| Регенец Л. П. | 277 | Турченко В. А. | 205 |
| Риттер У. | 247 | Тюна Ф. | 285 |
| Рожков С. П. | 108 | Ульянова Т. М. | 330 |
| Рожкова Н. Н. | 108 | Фагин А. А. | 147 |
| Росланец З. | 167 | Федоров А. С. | 127 |
| Савенко В. П. | 18 | Федотова В. В. | 285 |
| Сальников Л. И. | 277 | Федутин Д. Н. | 101 |

| | | | |
|------------------|-----|------------------|-----|
| Филатов С. А. | 192 | Шарфф П. | 247 |
| Филоненко В. П. | 299 | Шевелев Ю. А. | 147 |
| Фокин В. Н. | 141 | Шинкаренко В. В. | 247 |
| Фокина Э. Э. | 141 | Шкута П. Э. | 93 |
| Хабашеску В. Н. | 299 | Шпак Е. П. | 270 |
| Хейфец М. Л. | 134 | Шпилевский Э. М. | 25 |
| | 153 | | 277 |
| Хмыль А. А. | 336 | | 285 |
| Цуан Я. | 342 | | 292 |
| Чашинский А. С. | 173 | | 318 |
| | 180 | | 330 |
| | 231 | | |
| Черкасов В. К. | 147 | Шуба М. В. | 120 |
| Чертопалов С. В. | 205 | Шульга Ю. М. | 141 |
| Чижик С. А. | 342 | Шушков С. В. | 18 |
| Чурилов Г. Н. | 11 | Щукин Г. Л. | 18 |
| | 127 | Эстрин Я. И. | 311 |
| | | Ягубский Э. Б. | 101 |
| | | Якимцова Л. Б. | 76 |

Содержание

| | |
|--|----|
| Витязь П. А., Ильюшенко А. Ф., Судник Л. В. Формирование структуры модифицирующих покрытий на алмазных зернах | 3 |
| Булина Н. В., Чурилов Г. Н., Лопатин В. А., Внукова Н. Г., Кретчмер В. Гетерофуллерены $C_{52}Si_8$ и $C_{62}Si_8$ | 11 |
| Савенко В. П., Беланович А. Л., Шу- кин Г. Л., Свиридов Д. В., Шушков С. В., Горба- тов С. В., Михайлов А. А., Плевако Ф. В., Жда- нок С. А. Пленки модифицированного металлами гек- сагонально упорядоченного оксида алюминия как ката- литические матрицы для выращивания массивов угле- родных нанотрубок | 18 |
| Шпилевский Э. М., Карбовский В. Л., Левшуно- ва Е. В. Модификация гидроксианатита углеродными наночастицами | 25 |
| Попов А. М., Бишутская Е., Кулиш А. С., Лозовик Ю. Е. Нанотермометр, нанореле и наномотор, основанные на взаимодействии слоев нанотрубок | 34 |
| Brzhezinskaya M. M., Baitinger E. M., Smir- nov A. B., Lobach A. S. Modification of Single-Wall Car- bon Nanotubes under Ion Irradiation | 42 |
| Воинкова И. В., Байтингер Е. М. Закономерности модифицирования водородом и фтором электронной структуры углеродных наночастиц | 49 |
| Брич М. А., Красовская Л. И., Кушель Д. И. Мо- лекулярно-динамическое моделирование углеродных наноструктур и их взаимодействия с компонентами уг- леродной плазмы..... | 55 |
| Вахрушев А. В., Светин М. В. Молекулярное мо- делирование адсорбции молекул водорода фуллерена- ми и фуллеритами..... | 62 |

| | |
|---|-----|
| Зауличный Я. В. Зависимость сужения SK_{α} -эmissionных полос и энергетического перераспределения S_p -состояний углеродных наноматериалов от их размеров | 69 |
| Якимцова Л. Б., Вильтовская С. Г., Свидуневич Н. А., Воложин А. И., Круль Л. П. Пленки поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного фуллеренами C_{60} и C_{70} | 76 |
| Звезда С. С., Зауличный Я. В., Солонин Ю. М. Зависимость особенностей электронной структуры фуллеренов от мощности пучка бомбардирующих электронов..... | 85 |
| Игнатовский М. И., Свиридёнок А. И., Солнцев А. П., Шкута П. Э. Свойства композитных материалов на основе полимерных матриц и многостенных углеродных нанотрубок | 93 |
| Бубнов В. П., Кареев И. Е., Котов А. И., Федутин Д. Н., Ягубский Э. Б., Лаухина Е. Э., Болтали-на О. В., Страусс С. Г. Реакционная способность эндоэдральных металлофуллеренов $M@C_{82}$ ($M=Y, Ce, Gd$) в реакции трифторметилирования | 101 |
| Рожков С. П., Суханова Г. А., Горюнов А. С., Борисова А. Г., Рожкова Н. Н. Стабилизация мембранных белков эритроцитов наночастицами углерода | 108 |
| Дроздов А. Н., Вус А. С., Пуха В. Е., Пинегин В. И., Варганов В. В., Пугачев А. Т. Структурные особенности пленок $C_{60}-Bi$, сформированных из молекулярного потока C_{60} и ускоренных ионов висмута | 114 |
| Шуба М. В., Слепян Г. Я., Максименко С. А. Рассеяние света одиночной углеродной нанотрубкой | 120 |
| Петраковская Э. А., Булина Н. В., Федоров А. С., Чурилов Г. Н. Эндоэдральные соединения фуллеренов с марганцем..... | 127 |
| Хейфец М. Л. Физико-химический анализ формирования неравновесных структур | 134 |

| | |
|---|-----|
| Фокин В. Н., Шульга Ю. М., Фокина Э. Э., Мурадян В. Е., Коробов И. И., Володин А. А., Бурлакова А. Г., Мартыненко В. М., Тарасов Б. П. Поведение углеродных многостенных нанотрубок в среде аммиака..... | 141 |
| Markin G. V., Domrachev G. A., Cherkasov V. K., Shevelev Yu. A., Lopatin M. A., Fagin A. A., Kirillov A. I., Lopatina T. I. BIS(Arene)Vanadium(I) fullerids, $\text{CrMn}(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{CO})_2$ and interaction C_{60} with Arnold's base and 3,3',5,5'-tetra- <i>t</i> -butylbiphenyl..... | 147 |
| Витязь П. А., Хейфец М. Л. Анализ неравновесных процессов по диаграмме состояния углерода..... | 153 |
| Гревнов Л. М., Оглезнева С. А. Синтез фуллеренов в условиях полиморфных превращений в порошковых легированных сталях | 160 |
| Zhdanok S. A., Roslaniec Z., Tarasov B. P., Sontsau A. P., Muradyan V. E., Krauklis A. V., Polyakova N. V., Zhukova I. A., Kwiatkowska M., Samtsou P. P., Krylov I. S. Fluorinated carbon nanomaterial..... | 167 |
| Баркалин В. В., Нелаев В. В., Чашинский А. С. Молекулярно-динамическое исследование получения диэлектрического слоя SiO_x на углеродных нанотрубках..... | 173 |
| Чашинский А. С., Баркалин В. В. Роль окончных структурных элементов углеродных нанотрубок в адсорбционных процессах..... | 180 |
| Баркалин В. В. Эффект дисперсионных взаимодействий в акустоэлектронных сенсорах на основе упорядоченных массивов углеродных нанотрубок | 186 |
| Филатов С. А., Гункевич А. А., Ахремкова Г. С., Кучинский Г. С., Долгих М. Н. Влияние углеродных нанонаполнителей на температуры фазовых переходов полимерных композитов | 192 |

| | |
|--|-----|
| Волков С. В., Огенько В. М., Дубровина Л. В., Голдун О. В. Структура и свойства пористых компози- тов, содержащих наноструктурный углерод..... | 199 |
| Бажин А. И., Троцан А. Н., Чертопалов С. В., Турченко В. А., Глазунова В. А. Влияние подложки на дефектность фуллеритовых пленок | 205 |
| Борисова А. Г. Влияние гидратированных фулле- ренов C_{60} на морфологию эритроцитов человека по данным электронной микроскопии | 212 |
| Карпушенкова Л. С., Кабо Г. Я. Термодинамиче- ские свойства гидридов фуллеренов $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа | 219 |
| Карпушенкова Л. С., Кабо Г. Я. Термодинамика цикла “гидрирование -дегидрирование” фуллерена C_{60} и гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ | 225 |
| Баркалин В. В., Чашинский А. С. Моделирование углеродных наноструктур в пакете HyperChem в учеб- ном процессе | 231 |
| Ильющенко А. Ф., Манойло Е. Д., Андреев М. А., Кухарев А. А. О возможности применения частиц ультрадисперсных алмазов при газопламенном напы- лении полимерных покрытий..... | 238 |
| Конакова Р. В., Матвеева Л. А., Нелюба П. Л., Колядина Е. Ю., Шинкаренко В. В., Иванюта О. Н., Невмержицкий С. А., Вебер Л., Ритгер У., Шарфф П. Влияние микроволновой обработки на фи- зические параметры конверсионного слоя и качество границ раздела в солнечных элементах с фуллеренами C_{60} | 247 |
| Покропивный В. В. О возможности фотоакусто- электронного суперрезонанса в квантовых нанотрубча- тых кристаллах | 259 |

| | |
|---|-----|
| Точицкий Э. И., Грицкевич Р. Н., Поклонский Н. А., Мунхцэцэг С., Горбачук Н. И., Шпак Е. П. Алмазоподобные углеродные покрытия на конструкционных материалах | 270 |
| Шпилевский Э. М., Лисовская Г. Б., Сальников Л. И., Регенец Л. П. Поверхностная энергия материалов, содержащих углеродные наночастицы..... | 277 |
| Солдатов А. Г., Горанов В. А., Шпилевский Э. М., Тюна Ф., Сафронова Е. Г., Федотова В. В. Кристаллизация комплексов фуллерена C ₆₀ с ферроценом из раствора | 285 |
| Дмитренко О. П., Кулиш Н. П., Белый Н. М., Сташук В. С., Попенко В. И., Павленко Е. Л., Шпилевский Э. М. Полимеризация пленок C ₆₀ , легированных атомами меди | 292 |
| Хабашеску В. Н., Филоненко В. П., Давыдов В. А. Наносферический нитрид углерода со стехиометрией C ₃ N ₄ : синтез, свойства и поведение в условиях высоких давлений | 299 |
| Брич М. А., Добрего К. В., Красовская Л. И. Молекулярно-динамический расчет механических характеристик углеродных наноконструкций..... | 306 |
| Атовмян Е. Г., Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Грищук А. А., Ольхов Ю. А., Эстрин Я. И. Фуллерен и его полифункциональные производные в качестве сшивающих агентов и/или усиливающих наполнителей эластомерных полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций | 311 |
| Жданок С. А., Шпилевский Э. М., Комарова В. И., Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Получение сплавов с углеродными наночастицами металлургическим методом | 318 |

| | |
|---|-----|
| Пыжов И. А., Смягликов И. П. Структура катодного покрытия в углеродной дуге при пониженном давлении | 324 |
| Шилевский Э. М., Ульянова Т. М., Овчинников В. И. Допирование материалов фуллеренами и наночастицами A_2O_3 методом взрыва | 330 |
| Хмыль А. А., Емельянов В. А., Кушнер Л. К., Апенько О. Г. Физико-механические свойства поликомпозиционных покрытий на основе ультрадисперсных агрегатов углерода | 336 |
| Чижик С. А., Цуан Я., Брич М. А., Зайцев А. Л., Акулич В. В. Структурные превращения углеродсодержащих покрытий при трении..... | 342 |
| Именной указатель..... | 353 |