

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова



**ФУЛЛЕРЕНЫ
И НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Минск
«Издательский центр БГУ»
2011

УДК 546.26-17+539.2-022.532+538.9(082)

ББК 24.74+22.36+22.37я43

Ф94

Редакционная коллегия:
акад. НАН Беларуси *П. А. Витязь* (отв. ред.);
акад. НАН Беларуси *В. А. Лабунюв*;
акад. НАН Беларуси *В. А. Орлович*;
д-р физ.-мат. наук *К. В. Добрего*;
канд. физ.-мат. наук *В. И. Жорник*;
канд. физ.-мат. наук *Э. М. Шпилевский*

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. *В. М. Федосюк*;
д-р техн. наук, проф. *А. А. Хмыль*

Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах :
Ф94 сб. науч. ст. / редкол. : П. А. Витязь (отв. ред.) [и др.] — Минск :
Изд. центр БГУ, 2011. — 441 с.
ISBN 978-985-476-917-2.

В сборнике представлены наиболее значимые результаты исследований по синтезу и изучению свойств наноструктурных материалов, полученных учеными стран СНГ за последние три года.

Адресуется специалистам в области наноматериалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

УДК 546.26-17+539.2-022.532+538.9(082)

ББК 24.74+22.36+22.37я43

ISBN 978-985-476-917-2

© Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, 2011

**НАНОМАТЕРИАЛЫ: ОТ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК
К ШИРОКОМАСШТАБНЫМ ИННОВАЦИЯМ****П.А. Витязь¹, Э.М. Шпилевский², В.С. Урбанович³**¹Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
vitiaz@presidium.bas-net.by²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, НАН Бе-
ларуси, г. Минск, Беларусь, eshrpilevsky@rambler.ru³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Бе-
ларусь, urban@iftp.bas-net.by**Введение**

Наноструктурное состояние материалов количественно и качественно изменяет их свойства по сравнению с традиционными материалами. Наноструктурные материалы имеют существенно отличающиеся от массивных образцов значения температуры плавления, предела растворимости компонентов (химических элементов), кинетических параметров процессов переноса зарядов и атомов. В наноструктурах реализуются несвойственные традиционным материалам структурные состояния (метастабильные фазы). Для описания наноструктур неприемлема зонная теория твердого состояния. Свойства наноструктур активно изучаются, и уже сегодня многое известно. Исследованию наноматериалов и разработке нанотехнологий посвящен ряд обзоров и монографий, например [1–3]. Исследования наноматериалов берут начало от изучения двумерных наноструктур – тонких пленок. Именно в тонких пленках были выявлены размерные эффекты (как классические, так и квантовые размерные эффекты). Энергичный импульс в разработке наноструктурированных материалов и их исследований придало открытие углеродных наночастиц – фуллеренов и углеродных нанотрубок. Новые подходы в разработке наноматериалов обеспечили исследования размерных эффектов, процессов молекулярной самоорганизации в сочетании с химическими реакциями, а также взаимодействий в ансамблях наночастиц.

1. Важнейшие свойства наноматериалов

1. Получены несколько типов наночастиц: углеродные (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, графен), металлические (вольфрам, золото, серебро, палладий, платина), оксидные (WO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2), органические (ферритин, табачная пыль), отличающихся строением, свойствами и физико-химическим взаимодействием с другими атомами и молекулами.

2. Разработаны технологии получения наночастиц и наноструктур, обеспечивающие их промышленное производство.

3. Апробированы различные методы (электродуговой, гальванический, металлургический, испарения и конденсации в вакууме, импульсной ударно-волновой обработки), обеспечивающие введение наночастиц в матрицы различных веществ.

4. Показано, что введение наночастиц в материалы даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяет их физические и физико-химические свойства.

5. Получены химические соединения фуллеренов с другими атомами и молекулами, образующие эндофуллереновые и экзофуллереновые молекулы.

6. В наноструктурах обнаружены новые эффекты, не наблюдаемые в обычных материалах. Например, эффект гигантского магнитосопротивления, отличающийся от эффекта Гаусса величиной, знаком и механизмом рассеяния носителей заряда; эффект плазмонного резонансного поглощения, наблюдаемый на металлических наночастицах, квантовый эффект Холла, другие размерные эффекты.

7. Обнаружены сверхпроводящие свойства фуллеритов и фуллеридов; установлено, что температура сверхпроводящего перехода фуллеридов щелочных металлов линейно зависит от постоянной решетки.

8. Выявлены нелинейные оптические эффекты в фуллереносодержащих материалах (генерация третьей гармоники, ограничение интенсивности выходящего излучения).

9. Обнаружен магнитооптический эффект, заключающийся в повышении микротвердости (повышении пластичности) при воздействии магнитного поля.

10. Показано, что материалы, содержащие углеродные наночастицы, обладают улучшенными триботехническими характеристиками (низкий коэффициент трения, высокая износостойкость).

11. Показано, что при уменьшении зерна изменяются электрические, механические, оптические, магнитные свойства материалов, происходят изменения температуры фазовых переходов, модулей упругости.

12. Наноструктурные материалы часто обладают необычным сочетанием свойств, что привлекает новых и новых исследователей и обеспечивает интенсивное развитие этого направления.

2. Применение наноматериалов

На основе наноматериалов разработан целый ряд функциональных устройств и элементов. Значителен вклад в этом направлении белорусских ученых [4–9]. Приведем некоторые примеры.

Развитие нового направления по созданию и применению наноструктурных материалов в Беларуси прежде всего связано с организацией детонационного синтеза наноалмазов, производство которых в промышленных масштабах освоено на НП ЗАО «Синта» в виде восьми модификаций ультрадисперсных алмазов (УДА), различающихся фазовым составом, степенью очистки, величиной и знаком заряда поверхности. Успешное освоение мощностей по выпуску наноалмазов позволило перейти от лабораторных опытов к промышленным технологиям применения этого наноматериала в ключевых для республики отраслях, какими являются машиностроение, энергетика, транспорт, электроника, производство товаров народного потребления. В настоящее время производственные мощности НП ЗАО «Синта» и БГНПК ПМ позволяют производить до 10 т. алмазосодержащей шихты в год, из которой после химической очистки можно получать до 2 т. ультрадисперсных алмазов [4].

В ОИМ НАН Беларуси совместно с ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси разработана технологическая схема формирования износостойких структур в поверхностных слоях трущихся тел за счет процессов измельчения зерна и повышения твердо-

сти, обусловленных интенсивным пластическим деформированием под воздействием твердых наноразмерных частиц, содержащихся в смазочном материале. Исследования микроструктуры поверхности трения показали, что в процессе трибовзаимодействия в поверхностном слое формируется ячеистая субзернистая структура, для которой характерны чрезвычайно высокие пластические свойства и эффективное поглощение энергии фрикционного взаимодействия при трении, что облегчает приработку контактирующего сопряжения, обеспечивает высокое сопротивление зарождению и распространению микротрещин, формирующих частицы износа.

В ОИМ НАН Беларуси разработан метод микродугового оксидирования (МДО) для оксидокерамического покрытия. Преимущества оксидокерамического покрытия на сплавах алюминия методом МДО: возможность получения покрытия на деталях различной конфигурации, на их внутренних и наружных поверхностях; экологически безопасное производство, не требуется специальных очистных сооружений для отработанных электролитов; простота применяемого оборудования и контроля процесса; возможность управления свойствами, в том числе пористостью. Свойства оксидокерамического покрытия на сплавах алюминия методом МДО: толщина покрытия до 300 мкм; микротвердость до 25 ГПа; адгезия с основой – 350–370 МПа; теплостойкость – выдерживает тепловой удар до 2500 °С; диэлектрическая прочность – до 10–20 В/мкм.

Модифицирование углеродными наноматериалами оксидокерамических покрытий на алюминиевых сплавах приводит к росту толщины в 1,5–2,8 раза, снижению неоднородности покрытия, сокращению времени МДО-процесса в 2–3 раза, повышению эффективности процесса, а также увеличению микротвердости и износостойкости покрытия.

В результате выполнения ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии» в 2006-2010 гг. получен ряд важных в теоретическом и практическом отношении результатов в области углеродных нанотрубок и фуллеренов, сверхтвердых и тугоплавких наноматериалов, магнитных наноматериалов, наноэлектроники, композиционных наноматериалов, полимерных компози-

тов и пленок, смазочных материалов, керамических фильтрующих материалов, дисперсий.

ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси предложен метод получения композиционных материалов с повышенной твердостью на основе металлов и углеродных наночастиц в плазме дугового электрического разряда [5].

В ИТМ НАН Беларуси установлено, что переохлажденный расплав металлов, содержащий 1 мас.% фуллеренов (или углеродных нанотрубок), может находиться в жидком состоянии длительное время. Кластерное структурирование расплавов металлов углеродными наночастицами создает сеть внутренних поверхностей, которые препятствуют образованию зародышей критического размера.

ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси получено покрытие на катоде углеродной дуги при давлении буферного газа (гелия) ниже 1 Тор. Образующееся в этих условиях катодное покрытие представляет собой углеродный материал нового типа, характеризующийся турбулентной слоистой структурой. Рельеф каждого последующего слоя в точности повторяет рельеф предыдущего, толщина слоев достигает 100–200 нм.

ОИМ НАН Беларуси разработан способ наполнения оксидокерамики углеродными наночастицами, обеспечивающий их внедрение на заданную глубину. В модифицированной керамике коэффициент сухого трения снижается в 2–3 раза ($f = 0,15 - 0,20$), а граничного трения – в 8...10 раз, достигая значений 0,002...0,004.

ИОНХ НАН Беларуси синтезированы наноструктурные волокна и порошки тройного состава: $Al_2O_3 + ZrO_2(Y_2O_3)$ с переменным соотношением компонентов, обладающие высокой сорбционной, реакционной способностью и характеризующиеся однородным распределением зерен оксидов в материале. Проведенное исследование позволяет использовать наноструктурные порошки тугоплавких оксидов в качестве исходных веществ для получения как пористой, так и плотной керамики с заданным комплексом свойств.

ОИМ НАН Беларуси разработан метод повышения износостойкости поверхности трения путем ее приработки в среде смазочного материала, модифицированного наноразмерными

твердыми компонентами, за счет снижения коэффициента трения.

В технопарке БНТУ «Политехник» разработан и исследован ряд составов ферроабразивных микро- и нанопорошков и компонентов магнитно-абразивных суспензий для полирования в магнитном поле прецизионных поверхностей деталей оптики и электроники. Магнитно-абразивное полирование с использованием созданных материалов превосходит традиционное механическое полирование по производительности в 3 раза и по качеству поверхности в 2–3 раза.

Впервые ИФ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси с БГУИР продемонстрирована возможность формирования пористого анодного оксида алюминия с регулируемым наклоном пор, что позволяет использовать этот материал в качестве ориентирующего покрытия при изготовлении жидкокристаллических дисплеев высокого быстродействия.

Показана возможность управления анизотропией структуры пленок фталоцианинов, периленов и органических молекулярных кристаллитов на их основе, являющихся перспективными кандидатами в качестве элементной базы для конструирования функциональных приборов и устройств опто-, микро- и нанoeлектроники.

БГУ с БГУИР разработаны режимы технологических операций с использованием упорядоченного анодного оксида алюминия для формирования композиционных наноматериалов типа упорядоченного массива углеродных нанотрубок с заданными параметрами.

ОИМ НАН Беларуси с БНТУ выявлены закономерности формирования структуры макрогетерогенных композитов на основе медно-кремнистых матриц и железоуглеродистых гранул, предназначенных для элементов пар трения. Установлена взаимосвязь толщины зоны сплавления на границе «матрица-гранула» от длительности термического воздействия. Результаты исследований будут использоваться для повышения ресурса тяжело нагруженных узлов трения технологического оборудования, энергетического оборудования горнодобывающей техники, мобильных машин.

ГГУ им. Ф. Скорины получены образцы силикатных наноструктурных композиционных материалов на основе аморфного диоксида кремния с различным содержанием углерода и связанной воды, формируемых на различных подложках (пластике, металле, ДСП и др.). Полученные материалы могут быть использованы в качестве первого слоя радиопоглотителей электромагнитного излучения, согласующего волновое сопротивление свободного пространства с параметрами экранирующей конструкции и снижающего уровень отражаемой энергии, а также для облицовки внутренних поверхностей камер, применяемых в радиобиологических исследованиях.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» совместно с ИФ им. Б.И. Степанова, БГУИР с помощью технологии селективного химического травления оксидированного кремния, облученного ионами Au⁺ энергией 350 МэВ, получены нанопористые шаблоны с порами конической формы диаметрами 200–250 нм на всю глубину слоя SiO₂. Шаблоны будут использованы для создания сенсоров магнитного поля путем электрохимического заполнения пор магнитными веществами.

ИФ им. Б.И. Степанова, БГУ, БГУИР, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» отработана методика приготовления слоев пористого кремния с внедренными органическими молекулами (порфириновыми и хлориновыми соединениями), позволяющая получать фотостойкие флуоресцирующие образцы. Создание подобных гибридных материалов перспективно для применения в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, химических микросенсоров, средств доставки лекарственных препаратов.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» выращены тонкие пленки халькопиритных соединений Cu(In,Ga)Se₂ толщиной ~ 0,6 – 1 мкм и размерами зерен ~ 100–600 нм и на их основе созданы солнечные элементы с наноразмерными структурами (CdS, ZnO).

БГУ разработаны полимерные пленки с обратимой и необратимой фотоиндуцированной анизотропией для создания латентных изображений и записи голограмм, применяемые для защиты ценных бумаг, документов и изделий.

НИИПФП БГУ, БГУ разработан рентгенооптический элемент в виде преломляющей линзы для рентгеновских лучей, которая состоит из 150 двояковогнутых микролинз, сформированных в стеклянном капилляре с диаметром канала 100 мкм. На базе этого элемента будет разработана методика определения физических параметров наноразмерных структур с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Результаты, полученные в ходе выполнения программы, уже нашли применение на ряде промышленных предприятий Республики Беларусь.

На ЗАО «АТЛАНТ» проведены эксплуатационные испытания покрытий на основе оксидокерамической матрицы Al_2O_3 с включениями углеродных наночастиц, сформированных на поверхностях трения деталей технологического оборудования. Детали с покрытиями укомплектовано 10 пресс-форм для формовки пластмассовых изделий. Проведенные испытания показали высокие служебные свойства покрытий, в том числе их высокую износостойкость.

Изготовлена и испытана на предприятии «Хорда-гидравлика» экспериментальная партия вкладышей к насосам с трехкомпонентным покрытием Pb-Sn-Sb.

Выполнены работы по контролю качества средства медицинского назначения «Гель гидроксиапатита» для РУП «Белмедпрепараты». Реализована партия – 492 шприца изделия медицинского назначения «Гель гидроксиапатита», произведенная РУП «Белмедпрепараты» Минздрава РБ (концерн Белбиофарм). Гель приводит к заживлению переломов, не заживавших 2–3 года, в течение нескольких месяцев и разрешен к применению в медицинской практике на территории Республики Беларусь.

Проходят клинические испытания проктологические имплантаты на трех клинических базах, разработанные в ИОНХ НАН Беларуси.

НИИ ФХП БГУ получен сертификат на собственное производство борсодержащей композиции для получения нанокристаллических пленок никель-бор. Заключены договора с предприятиями Республики Беларусь: УП «Минский электромеханический завод», ЧУП «ЭНВА» ООО БелТИЗ, УП «Молодечненский радиозавод «Спутник», РУП «Могилевлифтмаш»

РУПДП «Зепит», ПРУП «Минский механический завод им. С.И. Вавилова», ООО «ВАМКОН».

На ОАО «Витебский мотороремонтный завод» проведен технико-экономический анализ восстановления и упрочнения изношенных прецизионных деталей двигателей внутреннего сгорания и коробок передач. Совместно с УО «Полоцкий государственный университет» восстановлена и упрочнена опытная партия нажимных дисков коробок передач тракторов К-700А, К-701 и роторов турбин двигателей семейства ЯМЗ и СМД.

С РУП «Гомельский завод литья и нормалей» выполняется договор по разработке и исследованию методов повышения надежности и ресурса механизмов продольного и поперечного копирования рельефа поля жаткой зерноуборочных комбайнов КЗС-7, КЗС-10 и перспективного комбайна пропускной способностью до 14 кг/с.

Заметные результаты ожидаются от работ, проводимых в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», и других программ.

Выводы

1. Наноматериалы могут быть получены разными способами. Наиболее распространенные методы: циклическая термообработка и деформация, введение структурирующих наночастиц (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, графенов, нанопроволок, ферритина и др.) или нанопорошков, формирование упорядоченных пор, формирование наноразмерных объектов через твердую маску и др.

2. Физические и физико-химические свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств материалов того же химического состава, но имеющих структурные элементы более 100 нм.

3. Спектр применения наноматериалов широк – это уникальные покрытия (упрочняющие, антикоррозионные, антифрикционные, светозащитные), оптоэлектронные устройства (сенсоры, эмиттеры, фотоприемники, фоторезисторы, волноводы, нагревательные элементы), биомедицинские изделия (эндопротезы, контейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов в организме, молекулярные фильтры, мембраны, лекарственные препараты).

4. К настоящему времени определился ряд направлений, в которых наноматериалы уже сегодня могут выдерживать конкуренцию не только по качеству, но и по стоимости.

5. Созданные Государственные научно-технические программы призваны обеспечить превращение научных разработок в инновационный продукт. Однако, получив поддержку госбюджета и промышленных предприятий, и исполнители заданий ГНТП, и специалисты производств часто работают по-старому, самоустраниаются. Поэтому желаемый успех достигается не всегда. Для широкомасштабного применения наноматериалов в изделиях новой техники и разработки промышленных методов производства необходимы совместные действия ученых и производственников.

6. Необходимо повысить ответственность предприятий, производящих продукцию, за продвижение инновационных проектов.

Литература

1. Пул, Ч. (мл.) Нанотехнологии / Ч Пул (мл.), Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера., 2006. – 336 с.
2. Витязь, П.А., Основы нанотехнологий и наноматериалов / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. – Минск:Выш.шк., 2010.- 302 с.
3. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
4. Витязь, П.А. Наноматериалы и нанотехнологии: достижения и перспективы / П.А. Витязь // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Минск: Беларус. навука, 2009. – С. 5–51.
5. Лабунов В.А., Шулицкий Б.Г., Прудникова Е.Л., Новицкий А.Н., Мюллер Г., Басаев А.С., Прияткин Н.С. Структурированные полевые эмиссионные катоды на основе ориентированных массивов углеродных нанотрубок. // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Минск: Беларус. Наука, 2009. С. 231-251.
6. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э. Фуллерен-содержащие материалы и функциональные элементы на их основе// Нанотехнологии: наука и производство. 2009, №2. С. 12-16.

7. Гапоненко С. В. Нанофатоика: принципы, достижения, перспективы. // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Минск: Беларус. Наука, 2009. С. 301-314.
8. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nano particles materials in hydrogen energy // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanostructures. II. Mathematics, Physics and Chemistry. NATO Science Series. Dordrecht / Boston/ London: Kluwer Academic Publishers, 2011. Vol. 181. PP. 21-36.
9. Урбанович В.С. Структура и свойства ненокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений, полученных при высоких давлениях. // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Минск: Беларус. Наука, 2009. С. 194-220.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

В.А. Лабун¹, Ф.Ф. Комаров², В.А. Карпович⁴,
В.Н. Родионова⁴, И. В. Комиссаров¹, В.Б. Карпович²,
П.Г. Становой³, О.В. Танана⁵, А.В. Марковский⁴

¹УО «Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники», г.Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, г.Минск

³Государственное научное учреждение «Институт тепло-
и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии
наук Беларуси», г.Минск, Беларусь

⁴Научно-исследовательское учреждение «Институт
ядерных проблем» БГУ, г.Минск, Беларусь,
rodionova@inp.bsu.by

⁵УО «Полоцкий государственный университет»,
г.Полоцк, Беларусь

Влияние технологических параметров получения нанокompозитных материалов на проявление физических эффектов и явлений в них вызывает много вопросов, связанных с изменением свойств материала в ответ на приложение внешних воздействий. Потенциальная перспектива создания электронных приборов на базе углеродных нанокompозитных материалов ставит задачу определения технологических условий, оптимальных для создания устройств с требуемыми техническими характеристиками.

Полученные и исследованные на сегодняшний день характеристики отечественных углеродных нанокompозитов: порошков углеродных наноматериалов (УНМ), магнитно-функционализированных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) и образцов бумаги из УНТ указывают на возможность их применения в различных областях радиотехники. Подобные перспективы указывают на необходимость понимания природы процессов, ведущих к возникновению наблюдаемых эффектов

для их практического применения при создании радиоэлектронных приборов на базе нанокompозитов. Анализ полученных результатов исследований позволяет понять общие закономерности, определяющие диэлектрические свойства, характерные для исследованных углеродных наноматериалов.

Порошки УНТ.

Реализованный в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси способ получения углеродных наноматериалов (УНМ) является расширением существующего CVD-метода, суть которого заключается в разложении углеводородов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД) и формировании углеродных нанотрубок и нановолокон из продуктов реакций на металлической стенке реактора [1]. Сконструирована и изготовлена установка для получения углеродных наноматериалов производительностью до 100 г/ч. Синтезируемый материал (рис.1) представляет собой совокупность образований из углерода, состоящую из углеродных нановолокон диаметром 50–80 нм (около 50 %), аморфного углерода (около 30 %), многостенных нанотрубок (около 15 %) и соединений металла (3-5%).

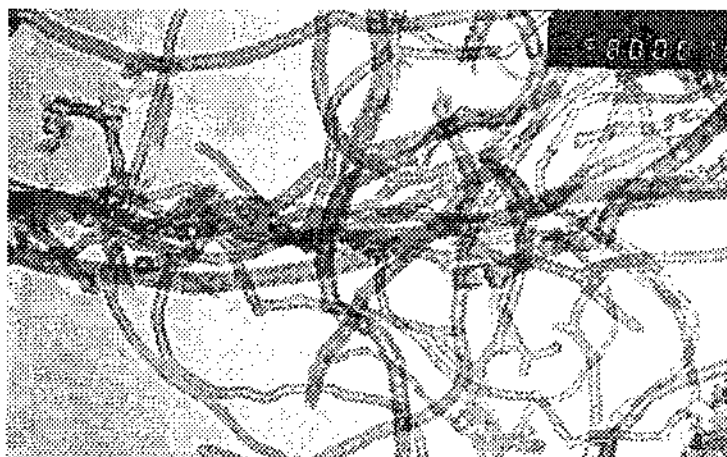


Рис.1. ПЭМ – фотография образцов порошка УНМ

Измерения электродинамических характеристик порошков УНМ проводились в диапазоне частот 25,95–78,33 ГГц на стендовой аппаратуре, созданной в НИИ ЯП БГУ. Методики измерений приведены в работах [2, 3]. При измерении порошковых образцов они насыпались с уплотнением в камеру, которая закрывалась с двух сторон фторопластовыми пластинами и плотно зажималась между двумя волноводными фланцами. При проведении измерений коэффициента отражения ЭМИ волноводные измерительные камеры закрепляли между фланцами волноводной системы нормально к оси волновода, что соответствовало наиболее «жестким условиям» (максимальному коэффициенту отражения) в случае использования плоского фронта волны. Размещение образцов в измерительной ячейке было фиксированным – нормально к направлению распространения электромагнитного излучения. На рис. 2 приведены характеристики коэффициента отражения всех фракций порошка УНМ в диапазоне частот 25,95–78,33 ГГц. Образцы УНМ (порошки, суспензия, пленка, осадок) характеризуются стабильно высоким ослаблением от 45 до 60 дБ в миллиметровом диапазоне длин волн.

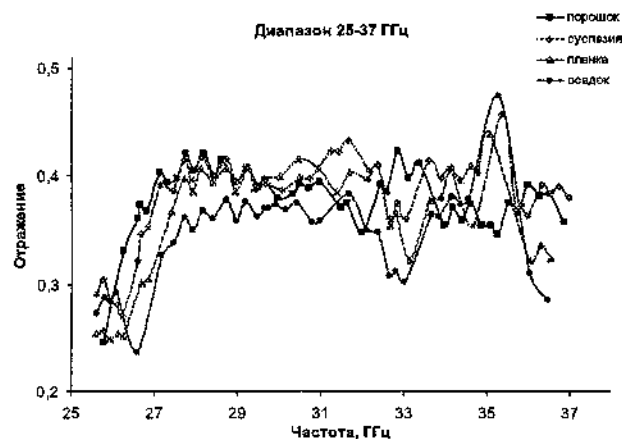


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения различных фракций УНМ

Магнитно-функционализованные массивы УНТ (МФУНТ).

Для исследований использовали образцы МФУНТ [4]. Синтез УНТ осуществляли высокотемпературным пиролизом жидкого углеводорода – *p*-ксилола [C₈H₁₀] в смеси с летучим катализатором - ферроценом [Fe(C₅H₅)₂]. УНТ синтезировали при атмосферном давлении с использованием аргона в качестве газа-носителя на поверхности кремниевых или ситалловых подложек КДБ 20 (100), помещенных в трубчатый реактор из кварца специально созданного для этих целей оборудования. В процессе синтеза концентрация ферроцена в *p*-ксилоле составляла 10 %, скорость инъекции смеси в зону реактора – 1 мл/мин, температура – 870 °С, скорость потока аргона – 100 см³/мин, длительность процесса – 5 мин.

При реализованном режиме синтеза как на Si- или ситалловых подложках, так и на стенках реактора формировались массивы вертикально ориентированных плотно упакованных УНТ (рис. 3–4). Высота массивов составляла от 2 до 100 мкм.

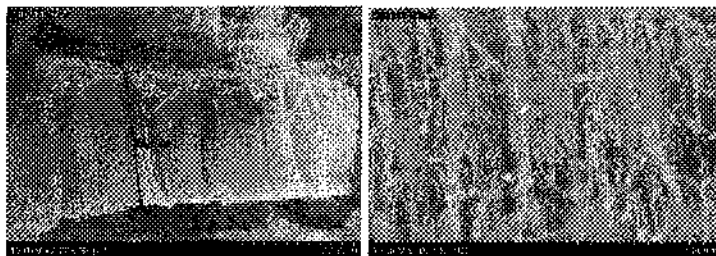


Рис. 3–4. РЭМ снимки массива УНТ из 10 % раствора Fe(C₅H₅)₂

Экспериментальные исследования образцов МФУНТ проводились на специально разработанных установках (рис. 5). Сигнал от высокостабильного источника сигнала (частотная нестабильность < 10⁻⁶) через ферритовый вентиль, который служит для развязки, поступает на направленный ответвитель с повышенной направленностью (> 25 дБ), в одном из каналов которого идет измерение резонансной частоты, а в другом

канале измеряется мощность. Далее, прямой сигнал, проходящий через ответвитель, поступает на измерительную линию, с помощью которой измеряется КСВ резонатора.

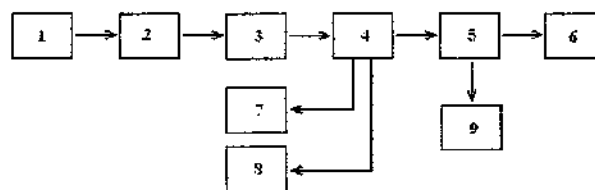


Рис. 5. Блок-схема измерений параметров МФУНТ в СВЧ-диапазоне с помощью высокодобротных резонаторов: 1 – генератор, 2 – вентиль, 3 – поляризационный аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – измерительная линия, 6 – резонатор, 7 – электронно-счетный частотомер, 8 – измеритель мощности, 9 – детекторная секция

Исследования включали в себя: разработку, настройку, регулировку и поверку прецизионных измерительных стендов для измерения электромагнитных параметров наноматериалов; измерение частотных зависимостей коэффициентов отражения и прохождения волн через плоскопараллельные вставки, заполненные наноматериалами; измерение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в наноматериалах. Методика измерения всех параметров и характеристик МФУНТ основывалась на резонансных методах прецизионного измерения следующих параметров высокодобротных резонаторов: резонансной частоты; КСВ; нагруженной добротности резонаторов. На рис. 6 приведены характеристики коэффициента отражения образцов МФУНТ в диапазоне частот 25,95–78,33 ГГц. На рис. 7 приведены характеристики величины ослабления образцов МФУНТ в исследуемом диапазоне.

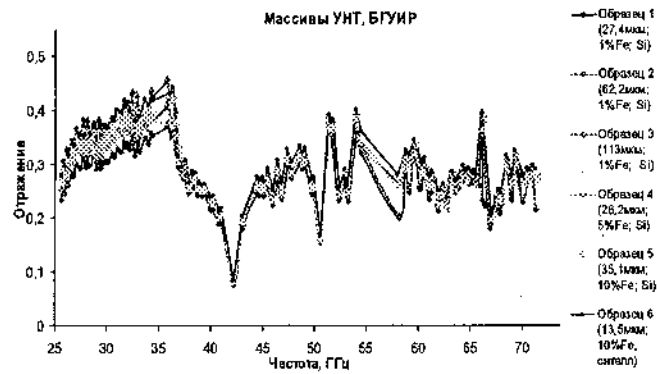


Рис. 6. Частотная зависимость коэффициента отражения МФУНТ

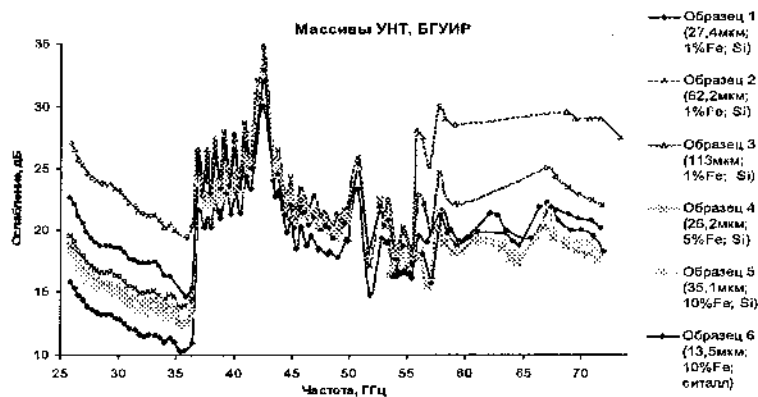


Рис. 7. Частотная зависимость ослабления МФУНТ

Бумага из УНТ.

Для получения бумаги из массива нанотроек использовались очищенные одностеночные УНТ (ОУНТ), выращенные методом газофазного каталитического роста (HiPCO) и лазерной абляции графитовых стержней с диаметром около 1 нм [5]. Данные ОУНТ диспергировались в водном растворе поверхностно-активного вещества Triton X-100

с помощью ультразвуковой обработки и затем фильтровались с использованием процедуры вакуумной фильтрации. Под действием вакуума дисперсия УНТ пропусклась через политетрафторэтиленовый мембранный фильтр (Millipore LS, диаметр пор 5 мкм). Получившиеся после высыхания листы бумаги снимались с фильтра и тщательно промывались в больших количествах воды и метанола для удаления поверхностно-активных веществ и затем высушивались.

Полученные листы бумаги, состоящие из нанотрубок, затем отжигались при температуре до 1000 °С в течение 9 часов в потоке Ar для удаления остатков растворителей и поверхностно-активных веществ.

Для исследований структуры бумаги, изготовленной из УНТ, применялся метод растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi H-8010 (Япония).



Рис. 8. РЭМ изображение верхней стороны бумаги из УНТ

На рис. 8 представлены снимки поверхности бумаги из УНТ, полученные методом газовой фазной каталитической роста. Результаты измерения амплитудно-частотных зависимостей коэффициента отражения нанобумаги в частотном диапазоне 26–78 ГГц представлены на рис. 9.

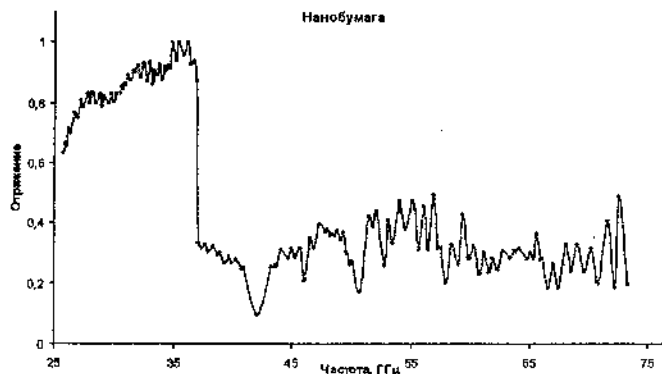


Рис. 9. Частотная зависимость коэффициента отражения бумаги из УНТ

Результаты экспериментальных исследований образцов массивов магнитно-функционализированных УНТ, порошков УНТ, а также образцов бумаги из нанотрубок показали перспективу прикладного приложения данных материалов для СВЧ-техники: использование данных материалов для создания эффективных СВЧ-экранов и элементов микросистем для обработки электромагнитных сигналов [6, 7]. Электродинамические характеристики исследованных материалов в несколько раз лучше применяемых в настоящее время в промышленности радиопоглощающих материалов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке ГКПНИ «Нанотех» (задание 1.09.2) и ГКПНИ «Электроника» (задание 4.21).

Литература

1. Жданок, С.А., Образование углеродных наноструктур при разложении метана в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления / С.А Жданок С.А. [и др.] // ИФЖ. 2008. Т. 81, № 4. С. 617–620.
2. Karpovich V., Rodionova V., Rakov A., Anoshkin I., Philipenok O. Electromagnetic wave absorption and reflection by carbon nanotube composites. MSMW'07. (25–30 june 2007.). P.825–827.

3. Лабунов, В.А., Резонансное поглощение СВЧ электромагнитного излучения массивами вертикально ориентированных углеродных нанотрубок / В.А. Лабунов, А.Л.Данилюк, В.Н. Родионова // Международный форум по нанотехнологиям. М., 2008. – С. 48–49.

4. Микроволновые характеристики массивов ориентированных и разупорядоченных углеродных нанотрубок и композитов на их основе / Е.Л. Прудникова [и др.] // Современные средства связи: Материалы XII Междунар. науч.-техн. конф., 24–28 сент. 2007 г., Минск: ВГКС, 2007. – С. 36–37.

5. Комаров, Ф.Ф., Структурные характеристики, электропроводность и электромагнитное экранирование бумаги из углеродных нанотрубок / Ф.Ф. Комаров [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела»: ФТТ-2009: сб. докл. Междунар. науч. конф. 2009. Минск, С. 228–230.

6. Жданок, С.А., А.В.Крауклис, И.Ф.Буяков, В.А.Капович, В.Н.Родионова, И.И.Крылов. Электромагнитные характеристики различных фракций углеродных наноматериалов / С.А. Жданок [и др.] // Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина, сб. тез. доклад. 2-й Междунар. науч. конф. Киев, 2010. С. 457.

7. Лабунов, В.А., Резонансные свойства массивов магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок в миллиметровом диапазоне / В.А. Лабунов [и др.] // Нанотехника. – 2010. – № 3(23). – С.62–66.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

**И.А. Нуретдинов¹, В.П. Губская¹, Г.М. Фазлеева¹,
Т.А. Желонкина¹, К.Ш. Латыпов¹,
А.Т. Губайдуллин¹, В.В. Янилкин¹, Н.П. Коновалова²,
Н.Б. Мельникова³, О.Г. Сияшин¹**

¹ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

²ИПХФ РАН, Черногловка Московской обл.

³Нижегородская медакадемия МЗ РФ, г. Нижний Новгород

e-mail: in@iopc.knc.ru

Введение

Развитие методов синтеза новых производных фуллере́на направлено на получение практически полезных препаратов для медицины и народного хозяйства. Особый интерес представляет разработка лекарственных средств для лечения раковых заболеваний человека.

Основная идея нашего подхода к конструированию биологически активных соединений заключается в сочетании в одной молекуле фрагментов, способных участвовать в ингибировании развития раковых клеток по различным механизмам. Это имеет принципиальное значение для определения способности фуллереновой оболочки быть, с одной стороны, транспортной единицей для фармакофорных групп, с другой стороны, для выявления способности самого фуллеренового ядра в зависимости от природы присоединенного фрагмента проявлять присущие ему свойства ингибировать радикальные процессы в живом организме [1–3].

В работе изучены методы синтеза полифункциональных производных фуллере́на C₆₀, содержащих различные функциональные и фармакофорные группы. К ним относятся фрагменты нитроксидных, аллильных и др. групп [4–5]. Нами впервые получен дифосфорилированный бис-метанофуллерен I, содержащий 4 нитроксидные группы,

который является перспективным для изучения биологической активности.

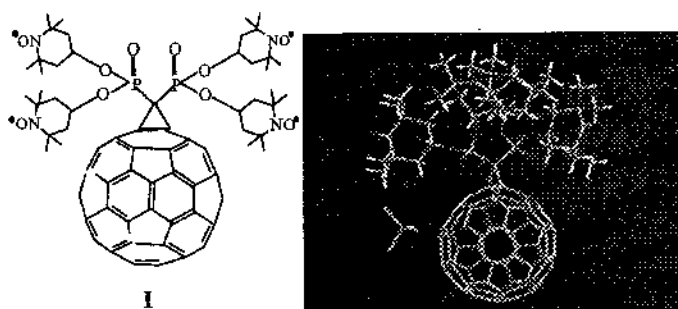
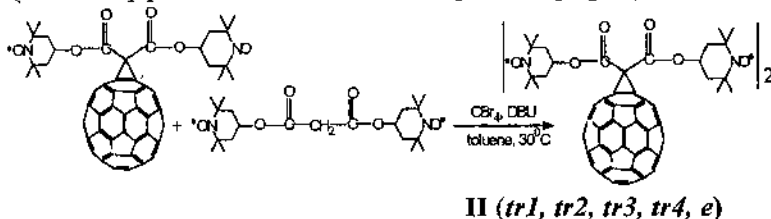


Рис. 1 X-Ray-структура тетра-нитроксидного дифосфонатного метанофуллера I

Молекула тетранитроксидного метанофуллера C₆₀ при кристаллизации из хлороформного раствора сокристаллизуется с одной молекулой CHCl₃, которая связана водородной связью с P = O группой исследуемого соединения.

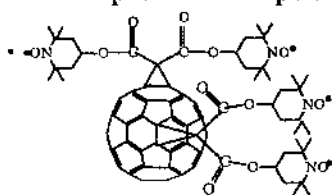
С целью получения бис-малонатных производных, содержащих большее число нитроксидных радикалов, мы провели реакцию последовательного циклопропанирования исходного монометанофуллера и получили серию региоизомеров II, которая анализировалась с помощью ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии).



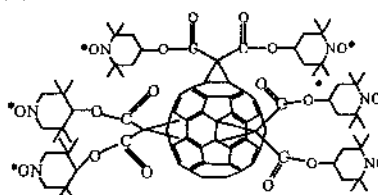
В нашем случае из-за стерической загруженности присоединяемого адденда практически совсем не образуются

cis-изомеры. Относительные выходы выделенных изомеров показывают, что предпочтительными продуктами являются *trans*-3, *e* и *trans*-2 изомеры. Все выделенные вещества хорошо растворимы во всех органических растворителях, в том числе полярных (C₂H₅OH, ДМСО).

Из реакционной смеси бис-аддуктов нам удалось выделить в достаточных количествах трисэкваториальный метанофуллерен с шестью нитроксидными группами. Строение полученных бис-аддуктов и трис – аддукта III доказано комплексом спектральных методов. Синтез полиаддуктов фуллерена C₆₀ проходит с образованием различных соединений. В ходе этих исследований нам удалось выделить и охарактеризовать продукты полного присоединения: гексааддукты фуллерена C₆₀ и, в некоторых случаях, продукты неполного присоединения к C₆₀. В ряде экспериментов выполнена последовательная функционализация фуллереновой оболочки различными реагентами.



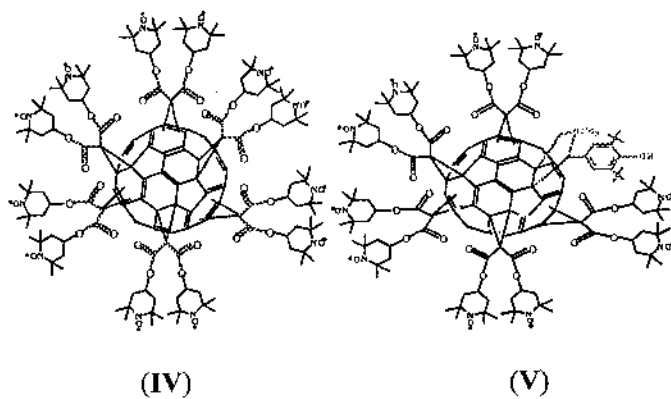
II - бис-аддукт - e



III - трис-аддукт - e, e, e

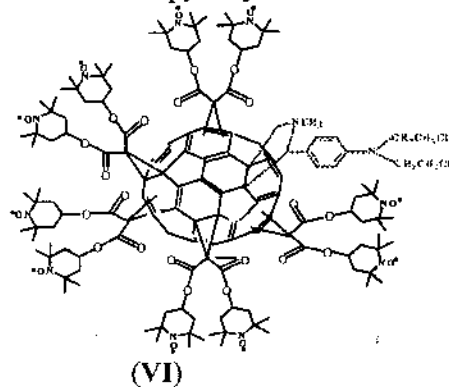
В частности, получены соединения, содержащие фрагменты нитроксидных радикалов, пространственно затрудненного фенола, а также бис-хлорэтиламиновые остатки.

Так, при взаимодействии бис-нитроксильного малоната с фуллереном C₆₀ в присутствии СВг₄ и ДБУ образуется гексааддукт фуллерена C₆₀, содержащий 12 фрагментов нитроксидного свободного радикала(IV). Строение продуктов доказано спектрами ЭПР и, в ряде случаев, методом рентгеноструктурного анализа.



При взаимодействии фуллеропирролидина, содержащего пространственно- затрудненный 2,6 дитретбутил-4-окси-фенильный фрагмент с бис-нитроксидным малонатом нами получен гекса-аддукт фуллерена С60 с группами различного типа действия на опухолевые клетки (соединение (V)).

В аналогичных условиях получено соединение (VI), которое содержит бис-хлорэтиламинный фрагмент и 10 остатков нитроксидного фрагмента. Бис-хлорэтиламинный фрагмент ответственен за алкилирующую способность этого соединения.

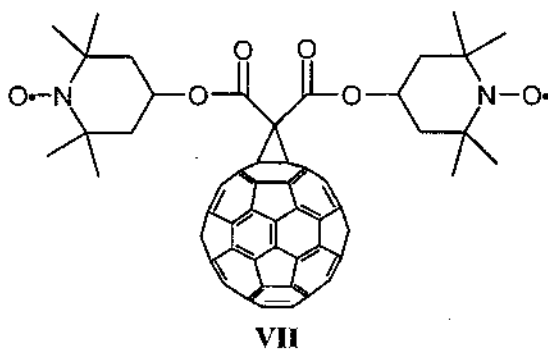


Таким образом, нами впервые синтезированы и выделены в чистом виде бис-, трис-, и гекса-малонатные производные фуллерена, содержащие 2, 4, 6, 10 и 12

нитроксидных радикалов в молекуле, которые являются перспективными для изучения биологической активности [6].

Изучение биологической активности соединений показало, что сами соединения **I** и **IV** не являются токсичными (LD ~ 800 мг/кг). Первичные испытания показали, что комбинация тетра-нитроксидного фосфорилированного метанофуллерепа **I** и гексааддукта **IV** с известным противораковым препаратом «Циклофосфамид» проявляет достаточно высокую антилейкемическую активность на животных. Число выживших из них увеличивается в первом случае в 2 раза, во втором – в 3 раза. Выжившие животные не имеют более симптомов лейкемии.

При поиске новых биологически активных препаратов важным является знание того, как распределяется препарат в организме животного. Интересно знание распределения препарата в различных органах для лечения различных заболеваний. Нами использованы спин-меченые производные фуллерепа для изучения этих проблем.



На примере полученного ранее малонатного бис-нитроксидного метанофуллерепа **VII**, проявившего высокую антилейкемическую активность, впервые изучены фармакокинетика и фармакодинамика этого соединения в организме животных с использованием высокочувствительного метода электронного парамагнитного резонанса. Установлено различное фармакокинетическое поведение спин-меченого фуллерепа в здоровых мышах и животных-опухоленосителей. Показано, что максимальная концентрация препарата для всех

органов здоровых животных достигается через 30 мин. после инъекции. Для животных опухоленосителей время достижения максимальной концентрации препарата в печени, селезенке и сердце снижается, а для почек и мозга наоборот увеличивается. И в том, и другом случае регистрируется наличие препарата в мозге, что свидетельствует о том, что изученное соединение проникает через гематоэнцефалический барьер. Установлено, что различия в фармакокинетическом поведении препарата обусловлено изменением функционального состояния внутренних органов животных опухоленосителей. В таблице приведены некоторые результаты исследования распределения некоторых препаратов в зависимости от времени с помощью ЭПР спектроскопии.

Таблица

Фармакокинетические параметры распределения производного фуллерена у мышей с опухолью Ca755 (250 мг/кг)

| | 5 мин | 10 мин | 25 мин | 45 мин | 60 мин |
|--------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Печень | 1,9 | 25,0 | 45,4 | 23,8 | 5,9 |
| Почки | 1,5 | 3,6 | 7,6 | 16,8 | 10,5 |
| Сердце | 4,1 | 15,0 | 6,8 | 4,5 | 2,05 |
| Селезенка | 6,4 | 23,3 | 14,0 | 6,85 | 3,8 |
| Мозг | 0,45 | 0,50 | 0,9 | 5,0 | 0,7 |
| Опухоль | 3,6 | 2,7 | 11,2 | 4,2 | 4,6 |
| Содержимое желудка | 3,0 | 3,8 | 7,2 | 9,4 | 11,9 |

Гекса-аддукт бис-аллилмалонатного производного C60 VIII перспективен для изучения свойств продуктов присоединения по двойной связи аллильного фрагмента. Свойства этого соединения исследуются. На рис. 2 показано, что собой представляет каркас фуллеренового ядра после присоединения 6-ти фрагментов диаллилмалоната.

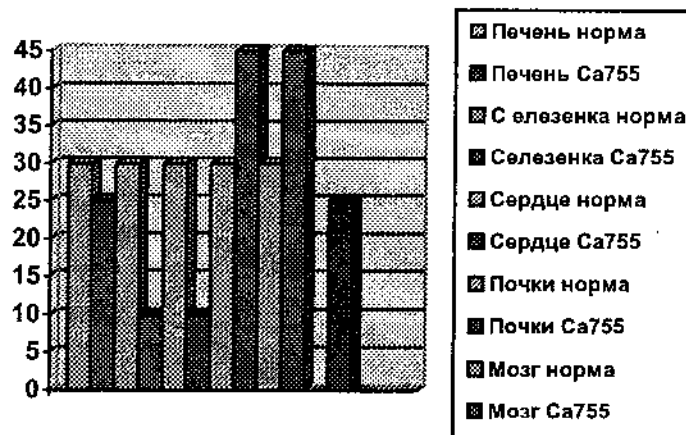
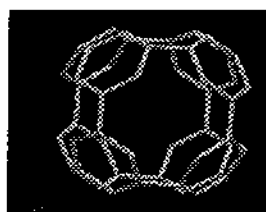
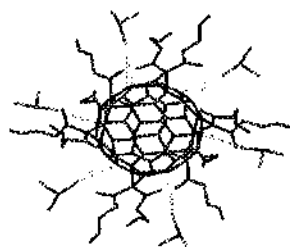


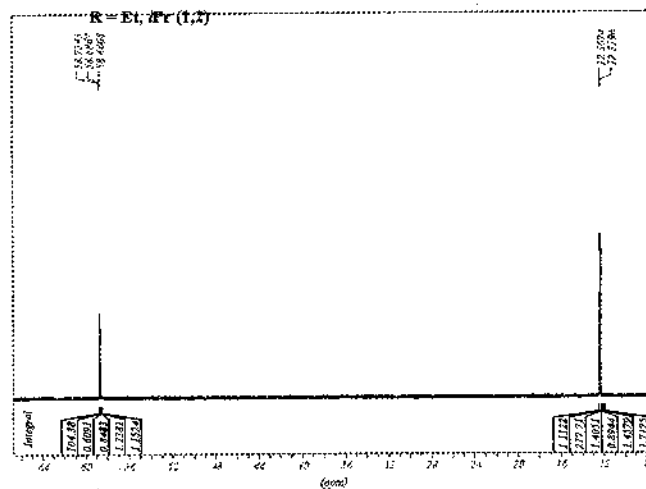
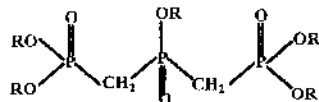
Рис.2. Распределение бис-нитроксидного метано-фуллерена в органах мышей при заражении Ca755



VIII

Рис.3 sp^2 углероды оболочки гексааддукта C60 (VIII)

Нами впервые проведены реакции трифосфон-бис-метанов с фуллерена. Детальный анализ продуктов этих реакций показал, что в этом случае образуются продукты, содержащие трифосфорильную группу на одном фуллереновом ядре.

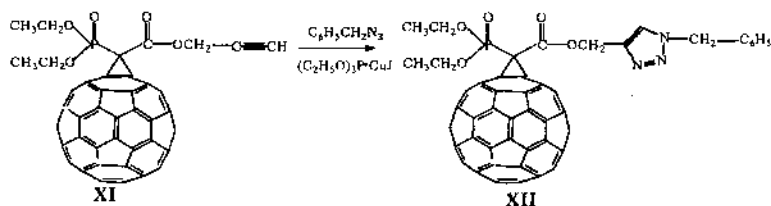
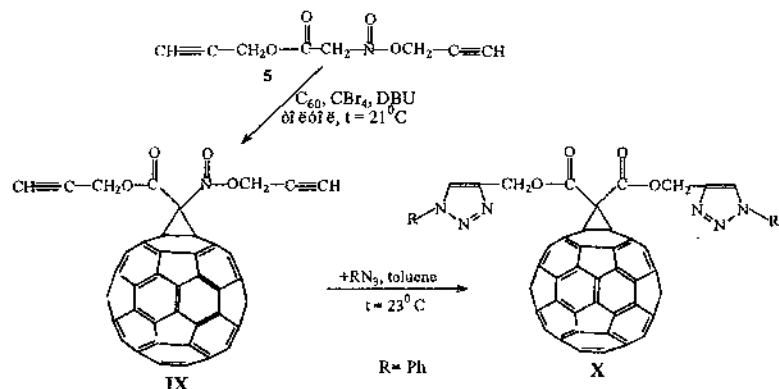


Таким образом нам удалось осуществить синтез фуллеренового производного АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты), что представляет несомненный интерес для исследования биологических свойств этого вещества.

В последнее время широко исследуются реакции присоединения азидов органических соединений к различным ацетиленовым соединениям. Эти реакции из-за мягкости условий проведения получили название «click-chemistry».

Нами изучена возможность использования методов «click-chemistry» для получения новых производных фуллерена. Ниже приведены некоторые результаты этой работы.

Нами найдено, что азиды легко присоединяются к пропаргильным эфирам как карбоновых, так и фосфоновых кислот с образованием соответствующих стабильных триазолов. Впервые методами «click chemistry» получены новые 1,2,3-триазольные производные фуллерена IX–XII, перспективные для изучения биологической активности



Нами были изучены различные варианты осуществления реакций «click chemistry», отработаны оптимальные условия этих реакций и показана возможность синтеза практически важных продуктов.

Таким образом, синтезированные нами производные фуллерена могут проявлять широкий спектр биологической активности, в частности, быть эффективными «ловушками» различных радикальных продуктов в живом организме [7] и использованы в лечении опухолевых заболеваний человека.

Литература

1. Franco, L. [et al.] // Chemical Commun. – 2005. – P. 2128–2130.
2. Назарова, О.В., [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т 78. – № 12. – С. 2011–2016.
3. Gubskaya, V.P., [et al.] // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2007. – 5 (6). – P. 976–981.

4. Franco, L., [et al.] // *Chemical Communication*. – 2005. – P. 2128–2130.
5. Губская, В.П., [и др.] // *Изв.АН. Сер.хим.* – 2005. – № 7.– С. 1594–1608.
6. Мельникова, Н.Б., [и др.]// *Изв.АН. Сер.хим.* –2008. – №9.
7. Moons, Hans , [et al.]// *Phys. Chem. Chem. Phys.*, –2011 – № 13. – P. 3942–3951.

**СИНТЕЗ γ - Al_2O_3 -КЕРАМИКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ТРИБОФОРМИРУЕМОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ФУЛЛЕРЕНОВ СУБСТРУКТУРЫ ЕЕ ТОНКИХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ**

А.И. Комаров¹, В.И. Комарова¹, С.Д. Куш², В.М. Ойченко³

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: komarova@inpmash.bas-net.by

²Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия

Сплавы на основе алюминия вызывают особый интерес, так как их применение существенно снижает массу деталей и конструкций. Обладая высокой коррозионной стойкостью и пластичностью, пониженным коэффициентом линейного расширения, алюминиевые сплавы из-за невысоких контактной прочности, износостойкости, склонности к схватыванию находят ограниченное применение в узлах трения. К одной из перспективных технологий, обеспечивающих устранение этих недостатков, относится микродуговое оксидирование легких сплавов, приводящее к созданию на их поверхностях микродуговых оксидокерамических покрытий (МОКП), состоящих из оксидов упрочняемых сплавов и обладающих уникальным комплексом свойств [1, 2]. Как правило, МОКП, созданные из сплавов алюминия, представляют смесь фаз — α - Al_2O_3 (корунда), низкотемпературной модификации γ - Al_2O_3 и муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, исследованию которых посвящены многочисленные публикации, например [2]. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные по вкладу каждой из этих составляющих покрытия в их износостойкость, что придает особую актуальность исследованиям, проводимым в этом направлении.

В настоящей работе впервые проведены систематические исследования субструктуры γ - Al_2O_3 и структурных превращений в ее тонких поверхностных слоях при

трибоконтакте со сталью под воздействием фуллеренсодержащих компонентов, введенных в смазку.

Синтез керамического материала $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществлен микродуговой обработкой сплава АМг6. Изучение влияния фуллереноподобных структур на субструктуру и триботехнические свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили в режиме граничного трения в не-модифицированном масле И-20А и содержащем 0,1 % (здесь и далее масс %) фуллерена C_{60} , фуллеренсодержащей сажи (ФСС) и фуллереновой черни (ФЧ), представляющей собой нерастворимый остаток после экстракции фуллеренов. Фрикционные испытания осуществляли при пошагово возрастающих давлениях: 30 МПа \rightarrow 40 \rightarrow 50 МПа продолжительностью 4–6 ч на каждой ступени.

Триботехнические испытания

Результаты триботехнических испытаний образцов керамики $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и индентора из стали 65Г в масле И-20А без и с добавками фуллеренсодержащих материалов приведены на рис. 1, 2. Влияние модифицирующей присадки в смазочный материал на коэффициент трения и изнашивание трибосопряжения зависит от давления, типа присадки и структурного строения контактирующих поверхностей (рис. 1, 2). Коэффициент трения фрикционной пары при 30 МПа в немодифицированном масле характеризуется наиболее высокими значениями. В начале испытаний его величина составляет 0,070–0,085 (рис. 1, а), к 800 м f возрастает до 0,105–0,115 и затем, на протяжении оставшегося времени испытаний ($L = 1500$ м), снижается до значений 0,075–0,078.

Иной характер зависимости $f(L)$ наблюдается при введении в масло фуллеренсодержащих материалов и фуллеренов. Так, присадка ФЧ приводит к заметному падению коэффициента трения. Значения f в этом случае монотонно снижаются на протяжении всего пути трения с 0,10 на начальной стадии до 0,05 в конце испытаний. Подобный характер зависимость $f(L)$ носит при использовании в качестве добавки в масло ФСС, однако значения f в этом случае в 1,2–1,3 раза выше, чем для ФЧ.

Наибольший эффект воздействия используемых присадок на коэффициент трения при 30 МПа наблюдается при введении

в масло фуллера C_{60} . В начале испытаний f имеет близкие значения с рассмотренными ранее зависимостями и составляет 0,095.

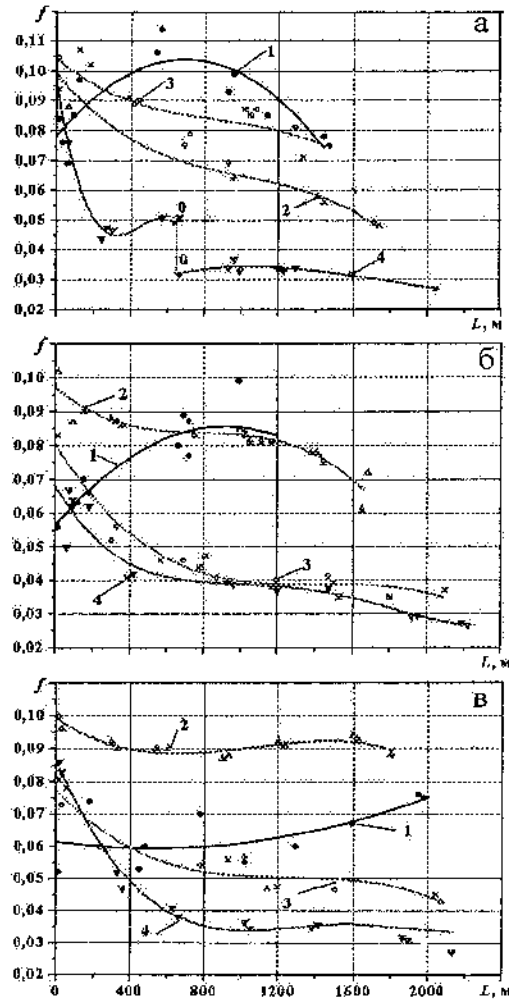


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения керамики γ - Al_2O_3 от пути трения при давлениях 30 МПа (а), 40 МПа (б), 50 МПа (в): 1, 2, 3, 4 — И-20А, И-20А+0,1 % ФСС, И-20А+0,1 % ФЧ, И-20А+0,1 % C_{60} , соответственно.

Однако уже на первых метрах пути происходит его резкое снижение и при $L = 200$ м величина f составляет 0,045 и сохраняется до $L = 600$ м. В дальнейшем, после остановки трибометра и последующего пуска, обнаружен новый эффект, заключающийся в существенном с 0,05 до уровня значений 0,030–0,032 (в ~1,7 раз) ступенчатом снижении коэффициента трения, которые сохранялись на протяжении оставшегося пути трения.

Повышение давления до 40 МПа не меняет характер зависимости для немодифицированной смазки, но в этом случае значения коэффициента трения несколько (~ в 1,2 раза) ниже полученного при $p = 30$ МПа (рис.1, б). Практически такая же зависимость $f(L)$, как и при 30 МПа, наблюдается для модифицированного ФСС масла. Однако добавка другой фуллереноподобной структуры — ФЧ — при $p = 40$ МПа приводит к снижению f в 1,6–2,0 раза по сравнению с 30 МПа (рис.1, б). С добавкой в И-20А фуллерена C_{60} коэффициент трения при 40 МПа плавно снижается в процессе испытаний с 0,065 до 0,028 (рис.1, б).

Дальнейшее увеличение давления до 50 МПа меняет ход рассматриваемых зависимостей. Так, испытания в среде немодифицированного масла сопровождаются некоторым снижением f по сравнению с 40 МПа и незначительным его изменением в процессе испытаний (рис. 1, в). Добавка же ФСС в этих условиях приводит к повышению уровня значений коэффициента трения в 1,1–1,3 раза. Рост p до 50 МПа не оказывает существенного влияния на коэффициент трения пары в масле, модифицированным ФЧ. Происходит лишь незначительное повышение f с 0,04 до 0,05 на стадии установившегося изнашивания (рис. 1, в). Не наблюдается также существенных различий в ходе зависимости $f(L)$ для присадки C_{60} .

На рис. 2 приведены данные по интенсивности изнашивания поверхностей трения керамики I_k и взаимодействующей с ней сталью 65Г $I_{65Г}$ в среде масла, модифицированного фуллеренсодержащими структурами и немодифицированного в диапазоне пошагово возрастающих давлений от 30 до 50 МПа.

Видно, что наиболее высокое сопротивление изнашиванию материалов исследуемого сопряжения достигается при модифицировании смазки фуллереном C_{60} . В этом случае износостойкость керамики в 4,5–6,0 раз (рис. 2, а), а стали 65Г в 1,6 раза (рис. 2, б) выше, чем для немодифицированного масла. При этом подчеркнем, что с повышением удельной нагрузки эти соотношения не меняются, что указывает на существенное расширение диапазона рабочих давлений и повышение несущей способности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -керамики при ее испытании в среде масла, содержащего 0,1 % фуллеренов.

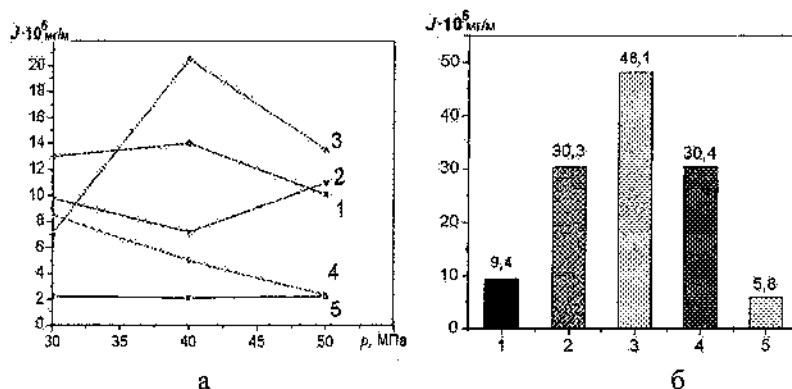


Рис. 2. Интенсивность изнашивания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -керамики при различных давлениях (а) и суммарная интенсивность изнашивания индентора при $p=30 - 50$ МПа (б): 1, 2, 3, 4, 5 – И-20А, И-20А+0,1 % ФСС, И-20А+0,05 % ФСС, И-20А+0,1 % ФЧ, И-20А+0,1 % C_{60} соответственно

Значительное увеличение износостойкости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -керамики по сравнению с немодифицированным смазочным материалом достигается и при использовании ФЧ-присадки. Результаты испытаний образцов с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытием в среде масла, модифицированного фуллереновой чернью, показали, что эффективность такой добавки в масло последовательно повышается по мере роста удельных нагрузок в зоне фрикционного контакта и при $p = 50$ МПа достигается наиболее

высокий уровень износостойкости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характерный для фуллеренов, отвечающий снижению I_k в 4,5 раза. Вместе с тем, износостойкость стали 65Г (материала индентора) при фрикционном взаимодействии с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -керамикой в масле, включающем 0,1 % ФЧ, снижается в ~ 3 раза. Однако, как следует из полученных результатов, износ фрикционной пары в целом уменьшается. Последнее дает основания рассматривать фуллероновую чернь как перспективный модификатор смазок для использования в тяжело нагруженных узлах трения.

Что же касается ФСС, то, как следует из полученных результатов (рис. 2, а), ее целесообразно использовать в качестве присадки к смазкам для пар трения, эксплуатируемых при удельных нагрузках до 40 МПа. При этом следует отметить, что, согласно испытаниям, проведенным в масле, модифицированном ФСС (0,05, 0,10 %), триботехнические параметры (коэффициент трения, износостойкость) заметно ухудшаются по сравнению с маслом, включающим ФЧ и фуллерены. Можно полагать, что это связано с процессами агломерации частиц нанопорошка ФСС и с образованием прочных связей фуллеренов с другими формами углерода, присутствующими в порошке и обладающими, вероятно, пониженными триботехническими свойствами.

Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирование смазочных материалов фуллеренами и фуллеренсодержащими структурами приводит к значительному повышению износостойкости, антифрикционных свойств и несущей способности МОКП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом наиболее значимый вклад (повышение износостойкости в 4,5–6 раз, снижение коэффициента трения в $\sim 2,7$ раза по сравнению с немодифицированной смазкой) вносят фуллерены. Для объяснения обнаруженных эффектов проанализируем структуру поверхности трения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - керамики после испытания в смазке И-20А+0,1 % C_{60} .

Структурные превращения в поверхностном трибосформированном под влиянием C_{60} слое $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как уже отмечалось, нами впервые обнаружен эффект резкого ступенчатого снижения коэффициента трения после остановки трибометра на определенное время (рис. 1, а).

Основываясь на полученных результатах, можно полагать, что такое поведение f может быть связано с формированием под воздействием фуллеренов в период покоя тонкого, прочного, пластичного поверхностного слоя с высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью. Действительно, согласно данным АСМ, испытания на этих стадиях сопровождаются процессами интенсивного наноструктурирования поверхностного слоя, его выглаживания до $Ra = 20-30$ нм, значительного пластического деформирования структур, расположенных на гребешках поверхности, приводящего к формированию вытянутых вдоль направления скольжения зерен. При этом во впадинах и на гребешках поверхности происходит образование новой фазы (рис. 3).

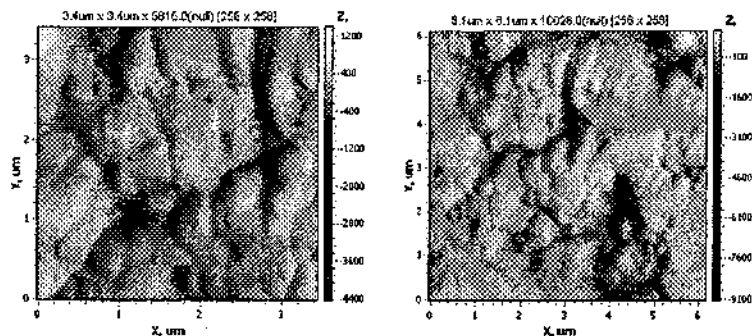


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности трения γ - Al_2O_3 -керамики после испытания при $p = 30$ МПа в среде масла И-20А+0,1 % C_{60}

Принимая во внимание литературные данные [3] и учитывая изложенные эффекты, можно ожидать, что их природа заключается в следующем. Известно, что в зоне фрикционного контакта при трении скольжения, вследствие неровностей на сопряженных поверхностях, на выступающих гребешках возникают высокие локальные напряжения и температуры. Согласно [3], материал зоны сжимающих напряжений подвергается интенсивной пластической деформации, происходящей в условиях совместного воздействия высоких сдвиговых и сжимающих контактных напряжений. Качественно

подобные условия нагружения реализуются при деформировании материалов в наковальнях Бриджмена, приводящих к возникновению в деформируемых объектах мегапластической деформации [3]. Можно полагать, что при таких жестких режимах контакта керамики со сталью, а также поступающих из масла в зону трибоконтакта фуллеренов создаются условия для формирования в тонком поверхностном слое керамики самоорганизованных наноструктур, включающих фуллереносодержащие фазы. При этом основой для их образования могут стать продукты износа контртела – высокодисперсные порошки железа и его оксиды.

По данным [4], из смеси подобных карбидообразующих компонентов и фуллеренов $C_{60} + C_{70}$ при повышенных давлениях и температурах формируются износостойкие, высокотвердые, с чрезвычайно высокими упругими свойствами фазы, содержащие углерод. Принимая во внимание эти и полученные нами результаты, можно ожидать, что в условиях граничного трения при давлении 30 МПа в наиболее напряженных участках тонких поверхностных слоев керамики реализуются процессы образования подобных фаз с участием фуллеренов C_{60} и высокодисперсных продуктов износа стального контртела, иными словами, железофуллереновых фаз, что и обуславливает высокие триботехнические параметры МОКП $\gamma-Al_2O_3$. Обнаруженный эффект резкого снижения коэффициента трения после остановки испытаний и последующей выдержки связан, по нашему мнению, с образованием износостойкого, высокопрочного и пластичного слоя со структурой, состоящей из фрагментов железофуллереновой фазы, прочно связанных с керамической основой и «сшитых» между собой углеводородными цепочками молекул минерального масла.

Литература

1. Витязь, П.А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.] – Минск: Беларус. навука, 2011. – 520 с.

2. Суминов, И.В., Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов [и др.] – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 530 с.

3. Коршунов, Л.Г., Влияние контактных напряжений на фазовый состав, прочностные и трибологические свойства нанокристаллических структур, возникающих в сталях и сплавах при трении скольжения / Л.Г. Коршунов [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов – 2008. – Т. 642, № 12. – С. 24–34.

4. Черногорова, О.П., Износостойкость металлических композитов содержащих в объеме частицы алмазоподобного углерода / О.П. Черногорова [и др.] // Металлы. – 2003. – № 2. – С. 56–63.

**МОТТ-ХАББАРДОВСКАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ В МОДЕЛИ
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАННЫХ
ФУЛЛЕРИДОВ**

Л. Дидух, Ю. Скоренький, О. Крамар, Ю. Довгопятый
Тернопольский национальный технический университет
им. И. Пулюя, Тернополь, Украина, e-mail: didukh@tu.edu.te.ua

Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов [1, 2] в конденсированном состоянии указывают на богатое физическое содержание происходящих в них явлений и на значительные перспективы использования этих материалов в электронике и других отраслях техники. Электрон-электронное взаимодействие в C_{60} описывается двумя основными параметрами: внутримолекулярным кулоновским отталкиванием U и хундовским обменным взаимодействием J_H . В фуллеренах конкуренция между кулоновским взаимодействием электронов на одном узле и процессами делокализации, связанными с трансляционным движением электронов, определяющими ширину энергетической зоны, обуславливает реализацию диэлектрического или металлического состояния [3].

Большинство экспериментальных фактов и теоретических расчетов указывают, что все легированные соединения C_{60} являются мотт-хаббардовскими диэлектриками. Фуллериды A_xC_{60} , легированные щелочными металлами A , вызывают существенный интерес исследователей в связи с необыкновенным переходом металл-диэлектрик в этих соединениях. Только A_3C_{60} является металлом, тогда как другие фазы AC_{60} , A_2C_{60} и A_4C_{60} – диэлектрики [4]. Этот факт не согласуется с результатами расчетов зонной структуры [5] которые прогнозируют металлический характер во всех указанных случаях.

Настоящая работа посвящена исследованию модели электронной подсистемы фуллеридов, которая учитывает орбитальное вырождение энергетических уровней. Исходный гамильтониан электронной подсистемы с учетом трехкратного орбитального вырождения имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H = & -\mu \sum_{i\lambda\sigma} a_{i\lambda\sigma}^+ a_{i\lambda\sigma} + U \sum_{i\lambda} n_{i\lambda\uparrow} n_{i\lambda\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{i\lambda\sigma} n_{i\lambda\sigma} n_{i\lambda\bar{\sigma}} + \\
 & + \frac{(U' - J_H)}{2} \sum_{i\lambda\lambda'\sigma} n_{i\lambda\sigma} n_{i\lambda'\sigma} + \sum_{ij\lambda\sigma} t'_{ij}(n) a_{i\lambda\sigma}^+ a_{j\lambda\sigma} + \\
 & + \sum_{ij\lambda\lambda\sigma} (t'_{ij} a_{i\lambda\sigma}^+ a_{j\lambda\sigma} n_{i\bar{\lambda}} + h.c.) + \sum_{ij\lambda\sigma} (t''_{ij} a_{i\lambda\sigma}^+ a_{j\lambda\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + h.c.)
 \end{aligned} \quad (1)$$

где $U' = U - 2J_H$; t'_{ij} , t''_{ij} – интегралы коррелированного переноса.

Оценка величины параметра U для фуллеренов производилась на основе разных методик. Использование подхода локальной плотности (LDA) дает результат $\sim 3,0$ эВ [6, 7]. Экспериментальная оценка энергии электрон-электронного отталкивания, полученная [8] на основе расчета разности энергии присоединения и отторжения электрона к иону C_{60}^- , составляет 2,7 эВ. В твердом состоянии фуллерида молекулы C_{60} расположены достаточно близко, что обуславливает экранирование взаимодействия. Расчеты с учетом эффекта экранирования дают $U = 0,8 \div 1,3$ эВ [6, 7]. Оценки полуширины зоны, приведенные в работах [2, 9], дают значения $0,5 \div 0,6$ эВ и $0,6$ эВ соответственно.

Для перехода от электронных операторов к конфигурационному представлению воспользуемся методикой работы [10]. В конфигурационном представлении, в котором изменение состояния узла с $|l\rangle$ на $|p\rangle$ описывается оператором Хаббарда X^{pl} , модельный гамильтониан приобретает вид $H = H_0 + T$, где H_0 описывает «атомную границу», а трансляционную часть можно привести к виду $T = \sum T_{nm}$, причем индексы n , m нумеруют энергетические уровни атомной

границы. Слагаемые T_{mn} формируют энергетические подзоны, а слагаемые T_{nm} определяют гибридизацию этих подзон. Различные интегралы переноса соответствуют переходам в подзонах (между подзонами). Подзоны высокоэнергетических процессов существенно сужаются вследствие действия коррелированного переноса. Относительное размещение и перекрытие подзон зависят от соотношения энергетических параметров модели. При целых значениях концентрации электронов ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) в системе возможен переход диэлектрик-металл.

В частном случае заполнения зоны $n = 1$ имеем:

$$H = H_0 + \sum_{\lambda=\alpha,\beta,\gamma} (H_b^{(\lambda)} + H_h^{(\lambda)}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} H_0 = & -\mu \sum_{i\sigma} (X_i^{\sigma 00} + X_i^{0\sigma 0} + X_i^{00\sigma} + 2(X_i^{\sigma\sigma 0} + X_i^{\sigma 0\sigma} + X_i^{0\sigma\sigma})) + \\ & + (U - 3J) \sum_{i\sigma} (X_i^{\sigma\sigma 0} + X_i^{\sigma 0\sigma} + X_i^{0\sigma\sigma}) \\ H_b^{(\alpha)} = & \sum_{ij} (t'_{ij} X_i^{\sigma 00,000} X_j^{000,\sigma 00} + \tilde{t}'_{ij} (X_i^{\sigma\sigma 0,0\sigma 0} X_j^{0\sigma 0,\sigma\sigma 0} + \\ & + X_i^{\sigma 0\sigma,00\sigma} X_j^{00\sigma,\sigma 0\sigma} + X_i^{\sigma\sigma 0,0\sigma 0} X_j^{00\sigma,\sigma 0\sigma} + X_i^{\sigma 0\sigma,00\sigma} X_j^{0\sigma 0,\sigma\sigma 0})) \\ H_h^{(\alpha)} = & \sum_{ij} (t'_{ij} (X_i^{\sigma 00,000} X_j^{0\sigma 0,\sigma\sigma 0} + X_i^{\sigma\sigma 0,0\sigma 0} X_j^{000,\sigma 00} + \\ & + X_i^{\sigma 0\sigma,000} X_j^{00\sigma,\sigma 0\sigma} + X_i^{\sigma 0\sigma,00\sigma} X_j^{000,\sigma 00})) \end{aligned}$$

и аналогичные выражения для $\lambda = \beta, \gamma$.

Найдем энергетический спектр модели, адекватной электронной подсистеме $A_x C_{60}$ для случая концентрации электронов $n=1$, используя формализм функций Грина и процедуру проектирования, предложенную в работе [10]. Полученные выражения для функции Грина и квазичастичного энергетического спектра имеют вид:

$$E_{1,2}(\vec{k}) = -\mu + \frac{U - 3J_H}{2} + \frac{\varepsilon^b(\vec{k}) + \tilde{\varepsilon}^b(\vec{k})}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(U - 3J_H - \varepsilon^b(\vec{k}) + \tilde{\varepsilon}^b(\vec{k}))^2 + 4\varepsilon^h(\vec{k})\tilde{\varepsilon}^h(\vec{k})} \quad (3)$$

Неоператорные коэффициенты $\varepsilon^b(\vec{k})$, $\tilde{\varepsilon}^b(\vec{k})$, $\varepsilon^h(\vec{k})$, $\tilde{\varepsilon}^h(\vec{k})$ вычисляются путем антикоммутирования уравнений проектирования с базисными операторами с последующей заменой операторов на c -числа [10, 11]. Таким образом, энергетический спектр является зависимым (через неоператорные коэффициенты) от концентрации двукратно заполненных состояний d . С использованием модельной прямоугольной плотности электронных состояний при $T = 0$ рассчитываем d численно.

Для исследования перехода металл—диэлектрик используем критерий энергетической щели $\Delta E = E_2(-w) - E_1(w) = 0$. В точке перехода концентрации полярных состояний равны нулю. Для неоператорных коэффициентов имеем $\varepsilon^b = t_{\vec{k}}$, $\varepsilon^h = 0$, $\tilde{\varepsilon}^b = \tilde{t}_{\vec{k}}/2$, $\tilde{\varepsilon}^h = \tilde{t}_{\vec{k}}/3$, а для энергетической щели получаем:

$$\Delta E = U - 3J_H - \tilde{w} - w \quad (4)$$

Здесь $w = w_0(1 - \tau_1)$ — полуширина нижней квазичастичной подзоны, $\tilde{w} = w_0(1 - \tau_1)(1 - 2\tau)$ — полуширина верхней подзоны, τ_1 и τ — параметры коррелированного переноса электронов первого и второго рода соответственно. Анализ выражения (4) позволяет объяснить различия электрических характеристик (реализацию диэлектрического или металлического состояния) в зависимости от значений параметров коррелированного переноса (рис. 2, 3).

Из рис. 2 можно видеть, что коррелированный перенос существенно влияет на электрические характеристики узкозонного материала с трехкратным орбитальным вырождением энергетических уровней.

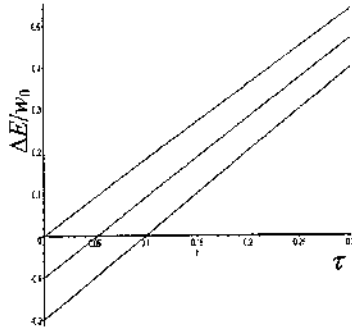


Рис. 2. Зависимость энергетической щели от параметра коррелированного переноса при $(U-3J_H)/w = 2$; $\tau_1 = 0$; 0,05; 0,1 (снизу вверх).

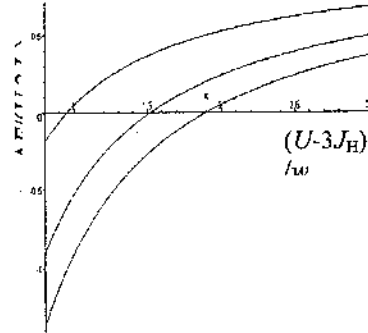


Рис. 3. Зависимость энергетической щели от параметра взаимодействия при $n = 1$; $\tau_1 = 0,05$; $\tau = 0; 0,2; 0,5$ (снизу вверх).

Как заполнение узлов, участвующих в процессе трансляционного движения электронов (через коррелированный перенос первого рода), так и заселенность соседних к ним узлов (коррелированный перенос второго рода) могут привести к появлению энергетической щели в спектре — стабилизации диэлектрического состояния. Однако энергетическая щель появляется при относительно больших изменениях параметров коррелированного переноса, которые не могут реализоваться в системе при изменении внешних условий, а только при легировании. Иная картина наблюдается при изменении параметра одноузельного кулоновского взаимодействия — при возрастании $(U-3J_H)/w$ выше некоторого критического значения (зависимого от величин параметров τ_1, τ) происходит переход металл-диэлектрик. Критическое значение в частном случае модели, когда ширины квазичастичных подзон одинаковы ($\tau_1 = \tau = 0$), равно $(U-3J_H)/w = 2$, в соответствии с результатом работы [10] для невырожденной модели Хаббарда.

Таким образом, результаты применения микроскопической модели, которая последовательно учитывает трехкратное орбитальное вырождение, показывают, что величиной, которая определяет электрические характеристики при $n = 1$, является отношение параметра взаимодействия $U - 3J_H$ к ширине зоны. Корреляционный перенос необходимо учитывать как величину первого порядка малости для объяснения различной зависимости энергетической щели от внешнего давления и легирования.

Литература

1. Елецкий, А.В., Фуллерены и структуры углерода / А.В Елецкий, Б.М. Смирнов // Ус. физ. наук – 1995.– Т. 165, No. 9.– С. 977–1009.
2. Manini, N., Theoretical aspects of highly correlated fullerides: metal-insulator transition / N. Manini, E Tosatti. // E-print cond-mat/0602134.
3. Gunnarsson, O., Mott-Hubbard insulators for systems with orbital degeneracy / O. Gunnarsson, E Koch, R.M. Martin. // Phys. Rev. B. – 1997. – VI. 56, No. 3. – P. 1146–1152.
4. Poirier, D.M., X-ray photoemission investigations of binary and ternary C_{60} fullerides of Na, K, Rb and Cs / D.M. Poirier [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47, No. 15. – P. 9870–9877
5. Satpathy, S. Conduction-band structure of alkali-metal-doped C_{60} / S. Satpathy [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, No. 3. – P. 1773–1793.
6. Pederson, M.R., Polarizabilities, charge states, and vibrational modes of isolated fullerene molecules / M.R. Pederson, A.A. Quong // Phys. Rev. B. – 1992. – vol. 46, No. 20. – pp. 13584–13591.
7. Antropov, V.P., Gunnarsson O. and Jepsen O. Coulomb integrals and model Hamiltonians for C_{60} / V.P. Antropov [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, No. 20. – P. 13647–13650.

8. Hettich, R.L., Doubly charged negative ions of Carbon 60 / R.L. Hettich, R.N. Compton, R.H. Ritchie // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67, № 10. – P. 1242–1245.
9. Heyney, P.A., Orientational ordering transition in solid C_{60} // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66(22). – P. 2911–2914.
10. Didukh, L.A., Modified form of the polar model of crystals // *Cond. Matt. Phys.* – 1998.– V.1, No.1(13).- P. 125–144.
11. Roth, L.M. Simple narrow-band model of ferromagnetism due to intraatomic exchange // *Phys. Rev.* – 1966.- V. 149, № 1. – P. 306-308.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Фуллерена и Гамма-
Облучения на Деформационно-Термическое
Поведение Структуры СКИ-3**

**Ш. Туйчиев¹, Д. Рашидов¹, Б.М. Гинзбург², Д. Шерматов¹,
И. Махмудов¹, Ш. Акназарова¹, Л. Туйчиев¹,
С.З. Хосейн Ободи¹**

¹Таджикский национальный университет, г. Душанбе,
Таджикистан, e-mail: tuichiev@mail.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург,
Россия

В настоящее время наряду с радиационным воздействием допирование полимеров наноразмерными добавками становится одним из наиболее перспективных методов регулирования их структуры и физических свойств [1—5]. Для эластомеров, в частности для СКИ-3, сведения о влиянии наночастиц и γ -излучения на механические и тепловые свойства структурных элементов отсутствуют.

В работе использовали СКИ-3 ГОСТ 14925-79 с молекулярной массой $M = 9 \cdot 10^5$. Механические и тепловые испытания сочетали с одновременным рентгенографированием образцов на установках ДРОН-3 и КРМ-1, использовали медное излучение, фильтрованное никелем. Допирование образцов фуллереном C_{60} производили методом набухания эластомера в насыщенном растворе C_{60} в CCl_4 при $20^\circ C$, содержание фуллере́на в образцах меняли в пределах $C = 0 + 2,5 \cdot 10^{-2} \% \text{ масс}$. Облучение образцов γ -лучами производили на установке РХМ- γ -20, дозу облучения варьировали в пределах $D = 0-200 \text{ Мрад}$. Проводили сравнительное изучение деформационного и термического поведения элементов структуры исходных, допированных фуллереном C_{60} и γ -облученных образцов СКИ-3.

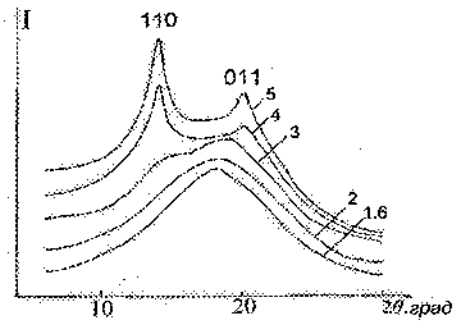


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы SKI-3 при одноосном деформировании:

1 - $\varepsilon = 0$; 2 - 200; 3 - 400; 4 - 600; 5 - 800 %; 6 - разгрузка

На большеугловой рентгенограмме (БР) SKI-3 (рис. 1) наблюдается широкое аморфное гало на угле $2\theta = 18^\circ$, что свидетельствует об аморфности состояния субстрата, среднее межчастичное расстояние составляет 0,493 нм. По мере роста деформации ε в интервале $\varepsilon = 0-300\%$ происходит увеличение интенсивности в максимуме гало, смещение его положения в сторону больших 2θ , при неизменности радиальной полуширины $\Delta 2\theta$. Следовательно, деформация образца сопровождается ориентацией цепных молекул вдоль направления растяжения. В интервале $\varepsilon = 400-800\%$ и до предразрывного состояния происходит кристаллизация системы, на БР возникают экваториальные рефлекссы (110), (011) и меридианальный (080) на углах $2\theta_1 = 14^\circ$, $2\theta_2 = 20^\circ$ и $2\theta_3 = 63,7^\circ$ соответственно. Решетка кристаллов орторомбическая с параметрами $a = 0,778$, $b = 1,178$ и $c = 0,472$ нм [6]; продольные и поперечные размеры кристаллитов составляют ~ 8 нм; максимальная степень кристалличность $\sim 15\%$. При разгрузке с отдыхом 18 час образец восстанавливает полностью свою исходную геометрию и структуру. Это указывает на то, что при деформации эластомера образуются диссипативные структурные элементы, поддержание которых требует затрат энергии механического

поля. Исследования показали, что механическое поведение плоскостей (110) и (011) различается. Кристаллическая решетка в направлениях нормалей к (110), (080) расширяется, а в (011) сжимается. Интересным является то, что величины продольной и поперечной деформации расширения и сжатия решетки практически одинаковы и составляют $\varepsilon_k = \pm 1,5\%$. Это позволило оценить величины модулей упругости кристаллической решетки E_k вдоль и поперек оси макромолекул. Оказалось, что величины модулей аморфных E_a , кристаллических E_k участков и самих образцов E изменяются во всем диапазоне растяжения: $E_a = 2 \cdot 10^2 - 50 \cdot 10^2$ МПа, $E_k = 20 \cdot 10^2 - 120 \cdot 10^2$ МПа, $E = 1 - 10$ МПа. Видно, что E_a и E_k являются величинами одного порядка, но они на один—два порядка больше чем макро модуль E образца. Следовательно, кристаллиты СКИ-3 представляют собой образования, которые в $10^2 - 10^3$ раз податливее, чем кристаллиты других полимеров.

На малоугловой рентгенограмме (МР) исходного и деформированного СКИ-3 (рис. 2) наблюдается только лишь диффузное рассеяние, обусловленное возникновением структурных неоднородностей типа пор и трещин, концентрации которых изменяются аномально (с максимумом) с ростом деформации.

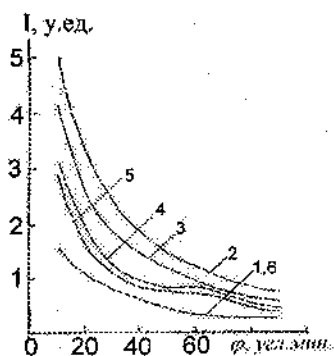


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы деформированного СКИ-3

1 - $\varepsilon = 0$; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 500; 5 - 800; 6 - разгрузка

Экстремум зависимости концентрации крупных и мелких трещин или пор наблюдается при $\varepsilon = 50\%$. По-видимому, при малых ε происходит некоторое разрыхление структуры в целом в результате раздвижения и взаимного перемещения цепных молекул и их агрегации. При предразрывных деформациях ($\varepsilon = 800\%$) на МР проявляется протяженное плато в области углов дифракции $\varphi = 40\text{--}60$ угл. мин, что соответствует средней величине большого периода $d = 10$ нм.

Результаты исследований деформационного поведения элементов структуры СКИ-3 в неориентированном и ориентированном ($\varepsilon = 700\% = \text{const}$) состояниях в циклах теплового воздействия нагревание–охлаждение в интервале $10^0\text{--}70^0\text{--}10^0$, $10^0\text{--}90^0\text{--}10^0$ и $10^0\text{--}150^0\text{--}80^0$ показали, что температурное воздействие сопровождается возрастанием теплового движения цепных молекул, увеличением межцепного расстояния и конформационными переходами [6, 7], которые обуславливают тепловое расширение аморфного СКИ-3. Величина коэффициента теплового расширения неориентированного аморфного участка составляет $\alpha_a = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, для ориентированной аморфной области $\alpha_a^1 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, для кристаллической решетки в поперечном $\alpha_1 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_2 = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и в продольном направлениях $\alpha_3 = -0,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Процессы плавления и рекристаллизации характерны кристаллитной структуре СКИ-3. При нагреве в области $80\text{--}85^0$ наблюдается исчезновение кристаллических рефлексов, а при охлаждении их возникновение, т. е. тепловые эффекты плавления и рекристаллизации обратимы (рис. 3).

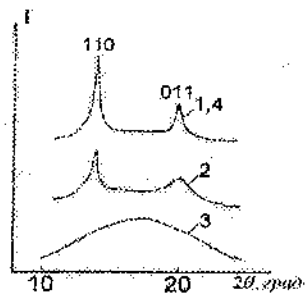


Рис. 3. Большееугловые рентгенограммы деформированного СКИ-3 на $\epsilon = 700\%$ при циклическом температурном воздействии: 1 — $T = 10$; 2 — 50; 3 — 90; 4 — охл. 10°C

При облучении СКИ-3 в интервале доз $D = 0-30$ Мрад, так и допировании фуллереном C_{60} в пределах до $C < 0-2,5 \cdot 10^{-2}\%$ заметные изменения в структуре, тепловых и механических свойств образцов не наблюдаются. Отметим, что для допированных образцов увеличение концентрации C_{60} до $C < 0-2,5 \cdot 10^{-2}\%$ не приводит к изменению БР, следы молекул C_{60} и их агрегации не обнаруживаются, термодформационные поведения структурных элементов исходного и допированного образцов идентичны. Для образца с $D = 42$ Мрад, а также допированного с $C \geq 2,5 \cdot 10^{-2}\%$ при деформации происходит смещение начала кристаллизации системы в сторону больших значений деформации ($\epsilon = 500\%$). Проведенные оценки величины продольных и поперечных E_a и E_k СКИ-3 показали, что они вдвое больше, чем для исходного необлученного и деформированного образца. Дальнейшее увеличение дозы облучения образца до $D = 200$ Мрад сопровождается снижением его деформируемости до $\epsilon = 500\%$, и кристаллизация системы не происходит. Такое поведение структуры и свойств системы связано с развитием процессов сшивания макромолекул при облучении и допирования фуллереном C_{60} эластомера.

Наблюдаемые различия в модулях упругости E_a и E_k исходных, допированных и облученных образцов можно объяснить на основе каркасной модели надмолекулярной структуры полимера, согласно которой кристаллиты, образовавшиеся при деформации, как бы вкраплены в шитую аморфную матрицу; шивки, участвуя в перераспределении механического напряжения действуют таким образом, что на кристаллиты матрицы попадает часть механической нагрузки, в результате которой они мало деформируются, что наблюдается в действительности [7]. Следует отметить, что как с ростом D , так и C происходит уменьшение яркости проявления деформационных и тепловых эффектов плавления и рекристаллизации системы, вплоть до их полного исчезновения.

Проведенные исследования показывают, что структурные превращения в поле механических сил происходят за счет развития процессов ориентации, кристаллизации, плавления и рекристаллизации, т. е. механизмы структурных перестроек при деформации растяжения эластомеров и других кристаллизующихся полимеров единообразны.

Таким образом, пост-эффекты γ -облучения и допирования фуллереном C_{60} в регулировании структуры и физических свойств СКИ-3 оказались практически аналогичными.

Литература

1. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова – Л.: Химия, 1976. – 560 с.
2. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены – М.: Физматкнига, 2006. – 376 с.
3. Туйчиев, Ш., Исследование микродеформационных свойств облученных полимеров / Ш. Туйчиев [и др.] // Докл. АН РТ – 2008. – Т.51, №4. – С. 286–289.
4. Рашидов, Д., Влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена / Д. Рашидов [и др.] // Докл. АН РТ – 2010. – Т.53, №6. – С. 474–478.

5. Махлис, Ф.А., Изменение структуры и свойств кристаллизующегося хлорпренового каучука при гамма-облучении / Ф.А. Махлис [и др.] // Высокомолекуляр. Соединения. Сер. А – 1971. – Т.13, №3. –С. 596–603.

6. Джейл, Ф.Х., Полимерные монокристаллы – Л.: Химия, 1968. – 552 с.

7. Туйчиев, Ш., Введение в структурную механику полимеров / Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, Б.М. Гинзбург – Душанбе, Амри илм, 1999. – 206 с.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЦВИТТЕР-ИОНОВ
У ЭНДОЭДРИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕНОВ 1,2-(NH₃)@C₁₈₀(HR),
1,2-(NH₃)@C₂₄₀(HR) И 1,2-(NH₃)@C₅₄₀(HR)**

Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,
Беларусь,
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Производные бакминстерфуллеренов могут служить специфическими наноконтейнерами для целенаправленной доставки лекарственных препаратов в клетки-мишени [1–3]. Синтез такого рода соединений является трудоемкой и дорогостоящей процедурой, поэтому представляется целесообразным провести их предварительное квантово-химическое моделирование [4]. Ранее мы сообщали о квантово-химическом исследовании строения эндоэдрических гадолинийсодержащих производных бакминстерфуллеренов [5].

Целью настоящей работы является теоретическая оценка вероятности существования структур, возникающих при проникновении протона (H⁺) внутрь эндоэдрической сферы производных больших бакминстерфуллеренов 1,2-(NH₃)@C₁₈₀(HR), 1,2-(NH₃)@C₂₄₀(HR) и 1,2-(NH₃)@C₅₄₀(HR). Детальное исследование этого вопроса является актуальным, так как позволяет оценить защищенность содержимого бакминстерфуллереновых нанокапсул от воздействия биологических сред, что необходимо для разработки нанороботов-истребителей патогенных бактерий, вирусов или опухолевых клеток, сконструированных на основе фуллеренов, углеродных нанотрубок или графена [6].

Гипотетические молекулы 1,2- $C_{180}(HR)$ (Ia), 1,2- $C_{240}(HR)$ (Iб) и 1,2- $C_{540}(HR)$ (Iв) были построены ковалентным присоединением атома водорода (H) и радикала R (4'-производного природной аминокислоты – L-фенилаланина) к паре соседних атомов углерода 1,2-феналенил-радикальных бакминстерфуллереновых субструктур C_{180} , C_{240} и C_{540} (рис. 1) [7].

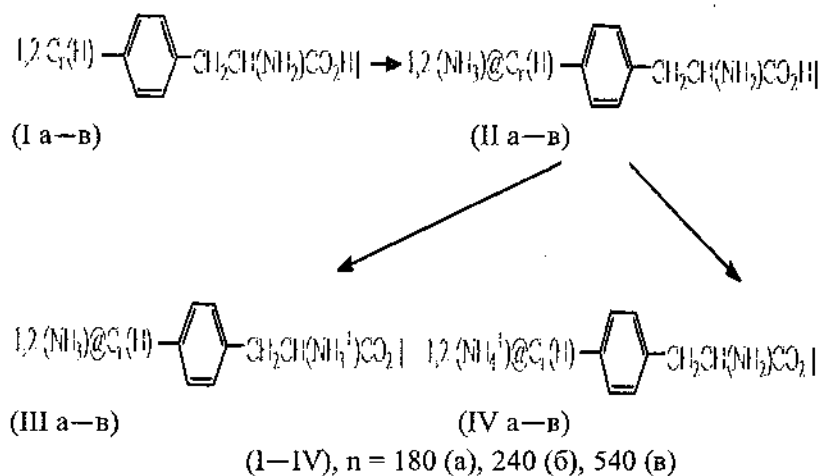


Рис. 1. Схема построения исследованных соединений (I a–в – IVa–в)

Полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 [8–10] были рассчитаны полные энергии систем (E , кКал/моль), теплоты образования (H_f , кКал/моль), энергии ВЗМО ($E_{\text{ВЗМО}}$, eV), НВМО ($E_{\text{НВМО}}$, eV), дипольные моменты (D , Дб) структур (I a–в – IV a–в) и NH_3 (табл. 1). Расчеты показали, что введение в эндоэдрическую полость бакминстерфуллеренов (I a–в) молекулы NH_3 не приводит к изменению общей энергии систем E (II a–в) по сравнению с [E (I a–в) + E (NH_3)]. Преобразование структур (II a–в) в экзо-цвиттер-ионы (III a–в) вызывало повышение общей энергии систем E на 27,6–31,9

кКал/моль, тогда как образование *эндо*-цвиттер-ионов (IV а–в) приводило к повышению E на 973,8 — 107,6 кКал/моль и увеличению дипольного момента исследованных систем от 1,6–4,4 до 44,9 — 62,1 Дб.

Таблица

Полные энергии систем (E , кКал/моль), теплоты образования (H_f , кКал/моль), энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$, eV), НВМО ($E_{НВМО}$, eV), дипольные моменты (D , Дб) структур (I а–в — IV а–в) и NH_3 , вычисленные методом РМ3

| | E | H_f | $E_{ВЗМО}$ | $E_{НВМО}$ | D |
|---------------|------------|---------|------------|------------|------|
| I а | № | 1295,2 | -0,055 | 0,050 | 2,9 |
| I б | -705797,4 | -3440,9 | -0,008 | 0,015 | 4,4 |
| I в | -1525569,0 | -2422,9 | -0,011 | 0,001 | 4,0 |
| NH_3 | -4811,6 | -3,1 | -9,696 | 3,334 | 1,6 |
| II а | -700816,9 | 1291,9 | -0,057 | 0,037 | 3,2 |
| II б | -710609,1 | -3444,1 | -0,009 | 0,0149 | 4,4 |
| II в | -1530380,6 | -2426,0 | -0,001 | 0,011 | 3,9 |
| III а | -541683,4 | 1323,7 | -0,003 | 0,136 | 10,0 |
| III б | -710581,5 | -3416,5 | -0,022 | 0,117 | 8,5 |
| III в | -1530348,7 | -2394,1 | -0,023 | 0,001 | 10,6 |
| IV а | -541617,4 | 1389,7 | -0,044 | 0,039 | 45,7 |
| IV б | -710501,5 | -3336,5 | -0,044 | 0,111 | 44,9 |
| IV в | -1530266,5 | -2311,9 | -0,045 | 0,12 | 62,1 |

Квантово-химическое моделирование показало, что в соединениях (II а–в, III а–в) объекты включения – молекулы NH_3 , располагаются близко к центру эндоэдрической полости бакминстерфуллеренов (рис. 2), тогда как в соединениях (IV а–в) ионы NH_4^+ за счет действия электростатических сил, как и следовало ожидать, значительно смещены в направлении расположения противоиона CO_2^- (рис. 3). Расстояния от N-атомов (NH_3) до C-атомов бакминстерфуллереновой сферы в соединениях (II а–в, III а–в) составляют 0,72 — 1,25 нм, а

минимальные расстояния от N-атомов (NH_4^+) до C-атомов в соединениях (IV а–в) – 0,33 – 0,36 нм.

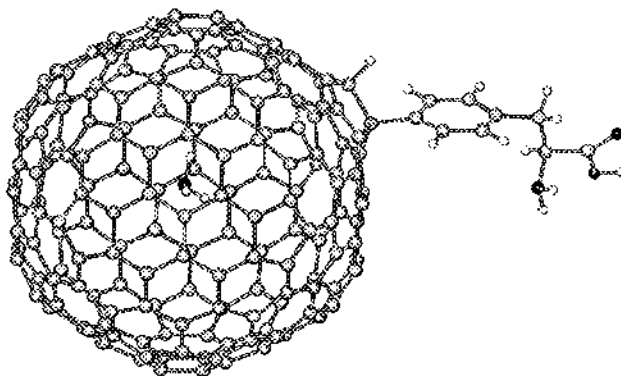


Рис. 2. Структура соединения $1,2\text{-(NH}_3\text{)}@C_{180}\text{(HR)}$ (IIa)

Проведенное в рамках полуэмпирического метода ПМЗ-моделирование продемонстрировало высокую защищенность внутренних полостей бакминстерфуллеренов и незначительную вероятность проникновения в них протонов (H^+), так как термодинамическая неустойчивость *эндо*-цвиттер-ионов (IV а–в) по сравнению с их *экзо*-аналогами (III а–в) составляет около 70 – 75 кКал/моль.

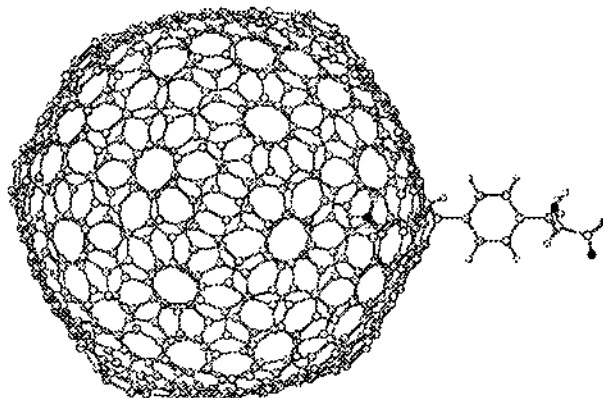


Рис. 3. Структура *эндо*-цвиттер-иона $1,2-(\text{NH}_4^+)@C_{540}(\text{HR})$ (IVB)

Литература

1. Бей, М.П. Адамантановые и карборановые аналоги фуллереновых нанокластеров / М.П. Бей [и др.] // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов ICHMS'2009: тез. докл. / XI International Conference, 25-31 авг. 2009 г. – Киев: АНУ, 2009. – С. 384 – 387.
2. Дикусар, Е.А. Квантово-химические расчеты производных фуллереновых нанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.А. Юдин // Междунар. науч. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (ФММН'2009)» : сб. науч. тр., 21-23 окт. 2009 г., Харьков, Украина. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2009. – С. 334 – 337.
3. Дикусар, Е.А. Квантово-химические расчеты производных фуллереновых нанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.А. Юдин // Тез. докл. Всерос. конф. «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений, посвященной 110-летию со

- дня рождения академика А.Н. Несмеянова», 28 сент. – 2 окт. 2009 г. – М.: ИНЭОС РАН, 2009. – С. 150.
4. Хельте, Х.Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.Д. Хельте [и др.]. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2009. – 318 с.
 5. Дикусар, Е.А. Квантово-химическое моделирование эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $Gd@C_{60}(CHR)_2$ и $Gd@C_{80}(CHR)_2$ / Е.А. Дикусар [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 208 – 211.
 6. Freitas, R.A. / R.A. Jr. Freitas // Nanomedicine. Biocompatibility. – Vol. II.A. – N.-Y.: Landes Bioscience, 2003. – 330 p.
 7. Hirsch, A. Fullerenes: Chemistry and Reactions. / A. Hirsch, M. Brettreich. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 422 p.
 8. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, N 7. – P. 1347.
 9. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods I. Method / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, N 2. – P. 209 – 220.
 10. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. II. Application / J.J.P Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, N 2. – P. 221 – 245.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФУЛЛЕРИТА
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

М.А. Брич¹, К.В. Доброго¹, Л.И. Красовская²

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

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

Фуллерит является молекулярным кристаллом, образованным фуллеренами, размещенными в узлах гранцентрированной кубической решетки с периодом $a = 1,417$ нм. Фуллерены в кристалле связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Экспериментальное исследование свойств фуллерита при высоких давлениях представляет значительные трудности, следствием чего является ограниченность имеющихся данных и их большой разброс. Например, для давления, при котором происходит превращение фуллерита в алмаз, приводятся значения от ~ 2 ГПа до > 50 ГПа [1]. Теоретические исследования дают возможность достаточно детально промоделировать процессы, происходящие в фуллерите при его сжатии.

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса деформирования кристалла фуллерита. Расчеты динамики базируются на численном интегрировании уравнений движения атомов, выполнявшемся с помощью разработанной нами программы с использованием аппроксимирующих выражений для потенциалов межатомных взаимодействий из [2, 3]. Методика апробирована нами ранее для ряда углеродных наноструктур, например в [4, 5].

Рассматривается система, представляющая собой совокупность атомов углерода, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки фуллерита, образованного молекулами C_{60} . Взаимодействие атомов этой системы с атомами соседних ячеек кристалла учитывали, используя периодические граничные условия [8]. Моделирование деформации осуществляли посредством задания режима перемещения границ элементарной ячейки решетки. Компоненты тензора деформации на границах расчетной области $u_{xx}(x = \pm a/2) = \pm v_x t$, $u_{yy}(y = \pm a/2) = \pm v_y t$, $u_{zz}(z = \pm a/2) = \pm v_z t$, $u_{xy} = u_{yz} = u_{zx} = 0$, где v_x , v_y , v_z — задаваемые значения скоростей перемещения границ ($v < 0$ соответствует сжатию, $v > 0$ — расширению), t — время (рис. 1). Рассчитывались компоненты тензора напряжений σ_{ik} .

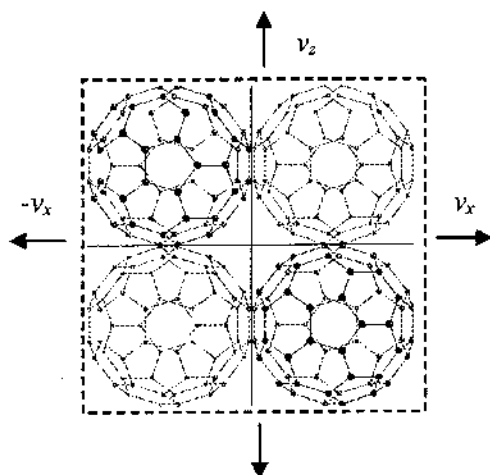


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерита

Рассмотрены три режима деформирования фуллерита: 1) всестороннее равномерное сжатие: $v_x = v_y = v_z = v(t)$; 2) сжатие вдоль оси кристалла при фиксированной боковой границе: $v_z = v(t)$, $v_x = v_y = 0$; 3) сжатие вдоль оси кристалла при свободной

боковой поверхности: $v_z = v(t)$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$. Для каждого режима рассчитывалась динамика атомов системы при постепенном уменьшении занимаемого ею объема до заданного конечного значения (величина которого варьировалась), а далее продолжали отслеживать изменения состояния системы при увеличении объема (расширение).

Результаты расчетов позволяют проанализировать изменения структуры фуллерита и напряжений в кристалле в зависимости от времени при заданном тензоре деформации кристалла.

Всестороннее равномерное сжатие

В этом случае тензор напряжений имеет вид: $\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}$ (p – давление). Результаты расчетов для зависимости давления от времени при всестороннем сжатии фуллерита показаны на рис. 2.

Моделирование процесса для разных заданных величин сжатия показало, что имеется некоторое критическое значение давления $p_{кр}$. Для $p < p_{кр}$ имеет место полная обратимость процесса сжатия. Для этой области характерны однозначность и монотонность зависимостей между давлением и плотностью. При $p > p_{кр}$ соседние фуллерены сближаются настолько, что между их атомами образуются ковалентные связи (рис. 3). При этом электронные конфигурации смежных атомов типа sp^2 , характерные для фуллеренов, переходят в конфигурации алмазного типа sp^3 . Факт возможности «полимеризация» фуллерита и численное значение $p_{кр}$ (~10 ГПа) согласуются с данными, полученными методом TBMD (tight-binding molecular dynamics) [7].

Следствиями перестройки внутренних связей фуллерита являются немонотонность зависимости давления от плотности и необратимость процесса сжатия: кривые $p(\rho)$ для прямого и обратного процессов не совпадают. При уменьшении давления до нуля плотность остается больше своего исходного значения. Для восстановления $\rho = \rho_0$ требуется приложить значительное

растягивающее усилие ($p < 0$), что связано с необходимостью разрыва дополнительных ковалентных связей. При этом, атомная структура системы существенно отличается от исходной структуры фуллерита.

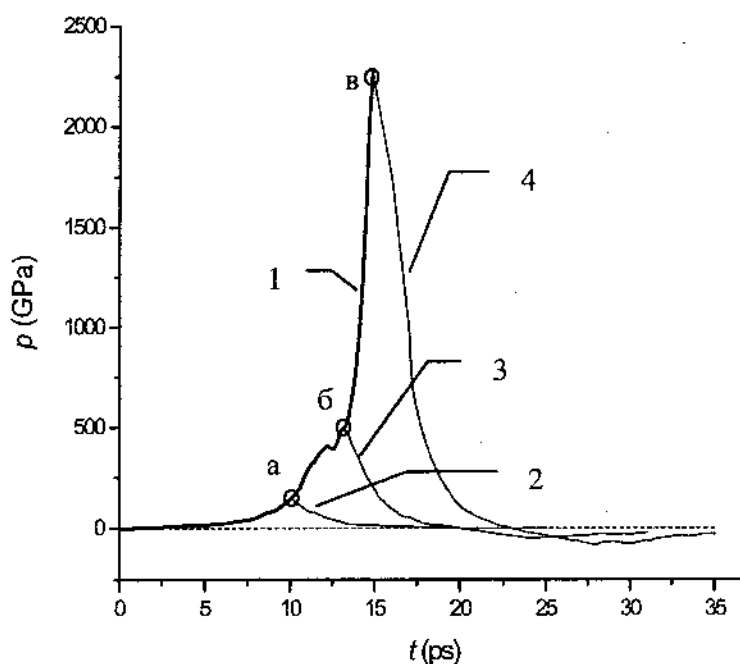


Рис. 2. Зависимость давления в кристалле фуллерита от времени: 1 — при всестороннем сжатии; 2, 3, 4 — при его расширении, начинающемся при степенях сжатия, соответствующих точкам а, б, в

Сжатие вдоль оси кристалла при фиксированной боковой границе

Зависимости давления от времени при одностороннем сжатии фуллерита представлены на рис. 4. В целом для такого процесса характерны те же закономерности, что и для случая

всестороннего сжатия, однако, есть и специфические особенности. Можно отметить наличие трех критических значений давления $0 < p_1 < p_2 < p_3$ и, соответственно, четырех областей значений давления p_m (p_m – максимальное значение давления, до которого производится сжатие), качественно отличающихся в отношении рассматриваемого процесса 1. При $p_m < p_1$ имеет место чисто упругая деформация (хотя и с нелинейной зависимостью величины деформации от напряжения), процесс сжатия полностью обратим (2).

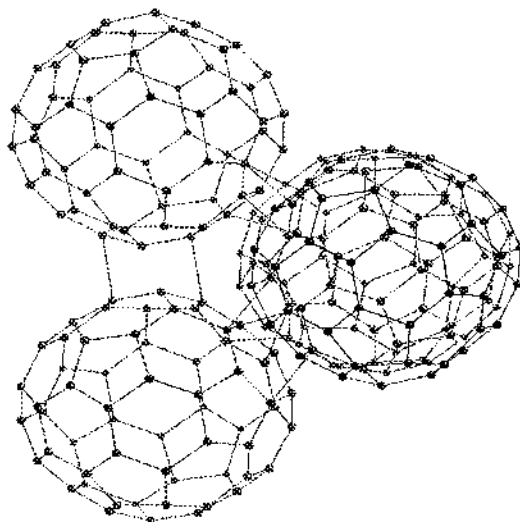


Рис. 3. Пример структуры, характеризующей образование ковалентных связей между атомами соседних фуллеренов при сжатии фуллерита ($v_x = v_y = v_z = 20$ м/с, $t = 7,5$ пс)

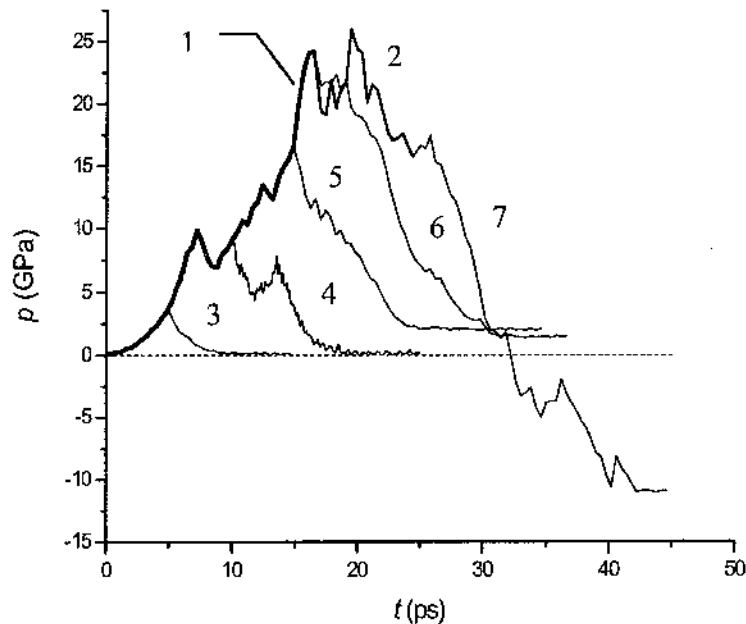


Рис. 4. Зависимость σ_{zz} от времени при сжатии фуллерита вдоль оси z ; 1 – сжатие; 2 – выдержка при постоянном объеме; 3 – 7 – расширение

Для области $p_1 < p_m < p_2$ на кривых $p(t)$ и $p(\rho)$ имеются дополнительные участки немонотонности, что, по-видимому, связано со структурными перестройками, обусловленными изменениями симметрии решетки и не связано с образованием новых ковалентных связей. Имеет место гистерезис 3. Если $p_2 < p_m < p_3$, то после снятия давления в продольном направлении сохраняется остаточное напряжение в поперечном направлении («заклинивание») 4. При $p_m > p_3$ происходит разрушение фуллеренов и образование новых ковалентных

связей. Получается аморфный углерод с плотностью большей, чем плотность исходного фуллерита.

Сжатие вдоль оси кристалла при свободной боковой границе.

Характерной особенностью такого режима (в отличии от режима с фиксированной боковой границей) является возможность необратимых структурных изменений, не связанных с перестройками ковалентных связей.

Литература

1. Бланк, В.Д. Современные представления фазовых диаграмм макро- и нанougлерода / В.Д. Бланк, М.Я. Кацай // Изв. ВУЗов: Химия и химическая технол. – 2010. – Т.53, вып. 10. – С.17–27.
2. Brenner, D.W. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D.W. Brenner [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 783–802.
3. Sinnott, S. D. [et al.] // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P. 1–9.
4. Britch, M.A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure / M.A. Britch // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, №. 5. – P. 085428.
5. Britch, M.A. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions / M.A. Britch [et al.] // Carbon. – 2007. – N. 45. – P. 471–476.
6. Rafii-Tabar, H. Computational Physics of Carbon Nanotubes / H. Rafii-Tabar. – New York: Cambridge University Press, 2008.
7. Yamagami, Y. Simple-cubic three-dimensional C₆₀ polymer / Y. Yamagami, S. Saito // Physica E. – 2011. – Vol. 43, N. 3. – P. 661–668.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СЕПАРАЦИЯ ФАЗ ОБЪЕМНО-
РАСПРЕДЕЛЕННОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ
ФУЛЛЕРЕНА**

**В.В. Филиппов¹, Б.Г. Шулицкий², И.А. Кашко²,
А.В. Агашков¹**

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: filiprov@ifanbel.bas-net.by

²Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники
г. Минск, Беларусь

Повышение энергетической эффективности органических и гибридных солнечных элементов на основе фуллеренов (C_{60}) в качестве акцепторной компоненты может быть достигнуто созданием объемно-распределенного гетероперехода. В результате перемешивания донор-акцепторных компонентов значительно повышается его площадь [1]. Однако при этом возникает проблема транспорта фотоиндуцированного в объеме заряда на электроды. В неупорядоченном гетеропереходе заметная доля дырок и электронов может оказаться изолированной от соответствующих электродов и не достичь анода (катода) из-за рекомбинации в слое. Одним из подходов в решении этой проблемы является модификация структуры объемно-распределенного гетероперехода методами дополнительных термических, электромагнитных, лазерных воздействий с целью изменения его внутренней структуры, в частности, полиморфных состояний и фазовых распределений компонент (фазосепарация). Это одно из актуальных направлений повышения энергетической эффективности органических фотовольтаических солнечных элементов, поскольку структурные особенности активных материалов и их границ существенным образом влияют на фотовольтаические параметры формируемых на их основе ячеек. Нами исследовано влияние режимов термической фазосепарации в фотовольтаических ячейках со структурой ITO/PEDOT: PSS/CuPc/ C_{60} /BCP/Ag (планарный гетеропереход) и

ITO/PEDOT: PSS/CuPc:C₆₀/BCP/Ag (объемно-распределенный гетеропереход). CuPc (фталоцианин меди) — донор; фуллерен C₆₀ — акцептор; PEDOT : PSS (3,4-полиэтилендиокситиофен: полистиреносульфонат) и BCP (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин) — зарядово-транспортные слои.

Фотовольтаические ячейки были сформированы методом высоковакуумного осаждения в процессе термической сублимации материалов. Объемно-распределенный гетеропереход реализован путем смешивания материалов донорной (CuPc) и акцепторной (C₆₀) компонентов при осаждении. Термический отжиг сформированных ячеек с планарным CuPc/C₆₀ и объемно-распределенным CuPc : C₆₀ гетеропереходом проводился в диапазоне температур 50 — 300 °С, в условиях вакуума $P = 10^{-3}$ Па, в инертной среде (N₂). Длительность отжига составляла 20 мин. Электрофизические параметры (V_{АХ}, напряжение холостого хода U_{xx} , ток короткого замыкания $J_{кз}$, фактор заполнения FF , интегральная энергетическая эффективность η и спектральные распределения в диапазоне 400 — 800 нм) исследованы при освещении модельным солнечным спектром AM1,5 $W = 100$ мВт/см². Значение η оценивалось на основании измерений вольт-амперных характеристик.

Фотовольтаические параметры ячеек, измеренные после вакуумного осаждения компонент, составляли: для планарного гетероперехода $U_{xx} = 0,52$ В, $I_{кз} = 2,8$ мА/см², $FF = 0,34$, что соответствует $\eta = 0,5$ %; для объемно-распределенного гетероперехода $U_{xx} = 0,5$ В, $I_{кз} = 2,2$ мА/см², $FF = 0,28$, что соответствует $\eta = 0,31$ %. Таким образом, ячейка на основе объемно-распределенного гетероперехода, сформированного в процессе соосаждения компонент, показала более низкую энергетическую эффективность, чем в случае планарного гетероперехода. Исследование зависимости энергетической эффективности фотовольтаических ячеек с планарным и объемно-распределенным гетеропереходом от температуры термического отжига (рис. 1) показало, что отжиг планарной

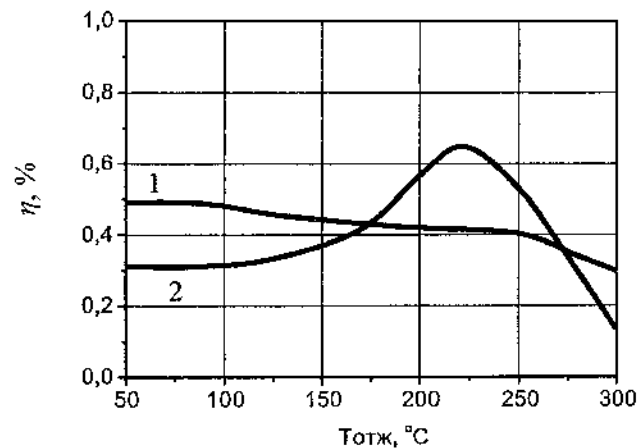


Рис. 1. Зависимость энергетической эффективности фотовольтаических ячеек на основе фталоцианина меди и фуллерена от температуры отжига: 1 — с планарным, 2 — с объемно-распределенным гетеропереходом. Вакуум $P = 10^{-3}$ Па, время отжига 20 мин

ячейки приводит к снижению энергетической эффективности, тогда как для объемно-распределенного гетероперехода наблюдается экстремальный характер зависимости с максимумом в области температуры отжига 225 °C и повышением энергетической эффективности от значения 0,31% до 0,65 % (рис. 1, кривая 2). Эффект зависимости η от температуры отжига в первую очередь может быть связан с укрупнением размеров доменных областей (нанокристаллитов), что облегчает транспорт зарядов на электроды по перколяционному механизму. Вторая причина зависимости η от температуры отжига — снижение контактного сопротивления органика-электрод. Однако незначительное ухудшение параметров планарного гетероперехода в процессе отжига свидетельствует о слабом вкладе изменения контактного сопротивления органика-электрод и преобладании эффекта структурирования фаз, что особенно важно для объемно-распределенного гетероперехода. При больших температурах

отжига инициируются процессы разрушения контактных переходов и структуры фотовольтаической ячейки.

На рис. 2 показаны спектральные распределения плотности тока короткого замыкания $j_{кз}(\lambda)$ образца с объемно-распределенным гетеропереходом до отжига (кривая 1) и после отжига при $T = 220$ °С, 20 мин (кривая 2). Очевиден значительный рост $j_{кз}(\lambda)$ во всем спектральном диапазоне.

В области поглощения фуллерена (350 — 550 нм) увеличение $j_{кз}(\lambda)$ в два раза выше, чем в области поглощения фталоцианина меди (500 — 800 нм). Это свидетельствует о том, что после отжига больше экситонов, возбужденных в фуллереновой компоненте гетероперехода, достигают границы раздела

CuPc : C₆₀ и диссоциируют на свободные заряды. Электроны, образующиеся после распада экситонов в области границы гетероперехода, более эффективно переходят на фуллереновую компоненту и транспортируются на катод по фуллереновому перколяционному кластеру.

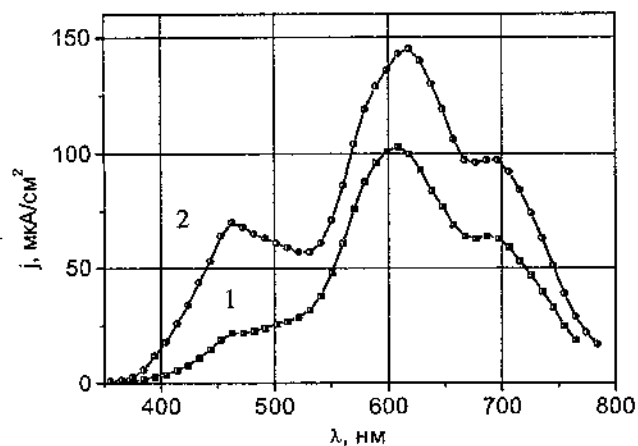


Рис. 2. Спектральные распределения плотности тока короткого замыкания фотовольтаической ячейки с объемно-распределенным гетеропереходом: 1 — до и 2 — после отжига при $T = 220$ °С, время отжига 20 мин

Причина может быть связана с тем, что при комнатной температуре подложки в процессе вакуумного осаждения CuPc (донорная компонента) изначально формируется в виде протяженных нанокристаллитов α -формы, а C₆₀ (акцепторная компонента) осаждается в аморфной фазе [2]. Таким образом, отжиг, в первую очередь, необходим для укрупнения размеров доменных областей фуллереновой компоненты и оптимизации перколяционных фуллереновых кластеров, а также для эффективного транспорта электронов на катод по перколяционному механизму.

Полученный результат свидетельствует об эффективности термического отжига для повышения плотности тока короткого замыкания фотовольтаических ячеек на основе объемно-распределенного гетероперехода CuPc : C₆₀ и значительном потенциале, который содержится в управлении структурообразованием гетероперехода на основе фуллереновых компонентов.

Литература

1. Трошин, П.А. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития / П.А. Трошин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов // Рос. нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 5 – 6. – С. 56 – 77.
2. Шулицкий, Б.Г. Анизотропия ИК-поглощения пленок фталоцианина меди и композитов на его основе в области γ -(СН) колебаний / Б.Г. Шулицкий, В.В. Филиппов, И.Л. Баранов // ЖПС. – 2003. – Т. 70, № 3. – С. 315 – 319.

**ШУНГИТ — ПРИРОДНЫЙ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЙ
УГЛЕРОД: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, МОДИФИКАЦИЯ,
НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ****В.В. Ковалевский**Институт геологии, Карельский научный центр РАН,
г. Петрозаводск, Россия, e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru

Шунгитовые породы — докембрийские (~2 млрд лет) углеродсодержащие породы Карелии (Россия), являющиеся природными композиционными материалами, специфические свойства которых обусловлены, с одной стороны, структурой и свойствами углерода (шунгита), с другой — сложным минеральным составом, изменяющимся от кремнистого, алюмосиликатного и карбонатного до смешанного [1]. Основными типами надмолекулярной структуры шунгитов являются глобулярная, чешуйчатая, пачечная и пленочная, при этом их характерная особенность, несмотря на многообразие, определяется наличием полых сферoidalных образований — глобул [2]. Исследование топологии графеновых слоев глобул с помощью электронной нанодифракции по методике Дж. Каули, разработанной для изучения углеродных наносфер и нановолокон показало, что для шунгитов характерно наличие полых замкнутых сфер, или, в общем случае, фрагментов таких сфер, состоящих из плавно изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нано-размерные поры [3], что сходно с фуллереноподобными структурами, такими как нанотрубки и полые сферы [4]. При этом графеновые слои с межслоевыми расстояниями от 0,34 до 0,39 нм азимутально разориентированны, т. е. не вызывают появления трехмерных дифракционных максимумов даже при нанодифракции [3].

Особенностями зонной структуры разных видов шунгита, которые определяются по энергиям возбуждения внешних

(валентных) и внутренних (остовных) электронов (EELS — electron energy loss spectroscopy), являются менее интенсивная область спектра при энергиях менее 2 эВ, а также смещение максимальных значений энергии коллективных возбуждений валентных электронов (плазмонов) в сторону меньших энергий по отношению к графиту. В частности, возбуждение π -электронов происходит при энергиях от 5,7 до 6,2 эВ (для графита при 7,0 эВ), а $\pi + \sigma$ - электронов от 24,5 эВ до 26,5 эВ (для графита при 27 эВ) в зависимости от типа шунгита [5]. По величине смещения и профилю плазмоны шунгитов подобны максимумам, наблюдаемым для углеродных наносфер, которые в литературе определяются как фуллереноподобные частицы или гиперфуллерены [6].

Зонная структура непосредственно связана с рядом физико-химических свойств углеродных материалов [7], что подтверждается и для шунгитов. В частности, выявлено совпадение положения, полуширины и соотношение интенсивностей полос комбинационного рассеяния света для шунгита и искусственно синтезированных «луковичных» — фуллереноподобных форм углерода [8]. Также шунгиты с явно выраженной структурной анизотропией проявляют существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для допированных медью фуллеритов [9].

Весьма показательно наличие в шунгитах фуллеренов и фуллереноподобных образований. Первые природные проявления фуллеренов были обнаружены именно в шунгите [10]. Позднее присутствие фуллеренов в шунгитах как опровергалось, так и подтверждалось, при этом изменялась оценка содержания фуллеренов от процентов до менее сотых долей процента. Более того, в шунгитах обнаружены фуллереноподобные структуры — полые микросферы и волокна, а также высшие фуллерены (C_{240} , C_{560}) и фуллереноподобные луковичные образования, которые, по сути,

являются парагенезисами шунгита и свидетельствуют о его генетической близости к фуллеренам и фуллереноподобным структурам.

Таким образом, между шунгитами и фуллереноподобными наноструктурами на различных структурных уровнях наблюдается определенное сходство, что позволяет рассматривать шунгит как природное фуллереноподобное вещество [5]. При этом с шунгитом, по схожим структурным особенностям, сопоставимы углеродистые вещества золоторудных месторождений «Эриксон» (Канада) и «Советское» (Россия), а также пиробитум «Садбери» (Онтарио) [3]. В самой группе шунгитов существуют определенные различия по количественным признакам, в частности, степени преимущественной ориентации графеновых слоев и кривизне изгиба, их протяженности, дефектности, энергиям возбуждения валентных электронов и пр.

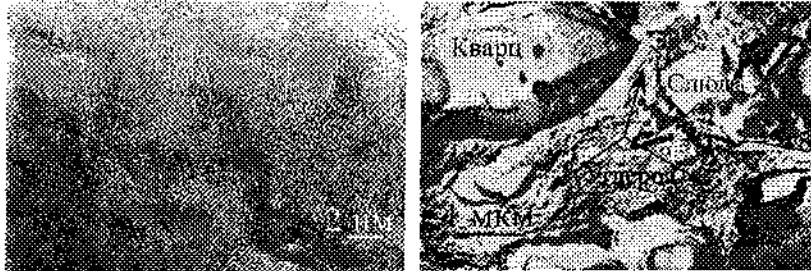
В самих шунгитовых породах большая площадь контакта между углеродной и минеральной компонентами предопределяет возможность осуществления между ними разнообразных твердофазных реакций, позволяющих путем изменения внешних условий реализовать различные направления модификации этих углерод-минеральных природных композитов. В шунгитовых породах с одинаковыми породообразующими минералами, но различным микроэлементным составом возможен синтез моно- или поликристаллических, а также аморфных нановолокнистых карбидов кремния, имеющих различную морфоструктуру, длину и диаметр. В целом при определенных условиях обработки шунгитовая порода трансформируется в совокупность гиперфуллереновых структур в виде полых многослойных полиэдрических или сфероидальных частиц и волокон с диаметром 10 — 400 нм и межслоевым расстоянием $d(002)$, равным 0,342 — 0,348 нм, нановолокнистых карбидов кремния диаметром 5 — 500 нм и длиной 0,1 — 50 мкм, которые по

определению являются наносистемами и могут быть востребованы в современных наукоемких технологиях.

На основе полученных результатов был разработан способ наноструктурирования шунгитовых пород (рис. 1), который позволил получить принципиально новый продукт, содержащий гиперфуллереновые структуры и нановолокнистые карбиды кремния. Полученный материал был использован для изготовления композиционных материалов. В частности, совместно со специалистами ООО «БуммашТехнолог»

Шунгитовая порода

фуллереноподобный углерод + микро- и нано-минералы



Наноструктурирование

Шунгитоя

гиперфуллереновые структуры + нановолокнистые SiC



Рис. 1. Наноструктурирование шунгитовой породы, приводящее к преобразованию фуллереноподобного углерода в гиперфуллероидные полые образования и мелкодисперсных минералов в нановолокнистые карбиды кремния

(г. Петрозаводск) создан композит на основе терморезистивного углеволокна (ЭПАНа). При введении 10 % (вес.) наноструктурированной шунгитовой породы в ЭПАН прочность композита увеличилась на 45 % по отношению к исходному материалу и на 27 % к материалу с такой же добавкой немодифицированной шунгитовой породы при существенном уменьшении абразивного износа (на 22 и 16 % соответственно). Еще более показательным является композит, созданный совместно с ИМЕТ РАН (г. Москва), на основе антифрикционного алюминиевого сплава АТ2Мг методом порошковой металлургии. Введение 2 % наноструктурированной шунгитовой породы в сплав позволило увеличить его твердость на 11 % при улучшении трибологических свойств [11]. Следует отметить, что использование исходных шунгитовых пород в металлических композитах невозможно вследствие плохой смесимости и существенного ухудшения их свойств.

Вместе с тем, перспективы использования наноструктурированных шунгитовых пород в промышленных наукоемких технологиях определяются возможностью получения относительно дешевых продуктов в достаточных промышленных объемах. В реализации этой задачи существует серьезная проблема, обусловленная неоднородностью вещественно-структурных характеристик исходного природного сырья даже в пределах одного месторождения. Представляется, что наиболее эффективным способом решения этой проблемы в данном случае является создание интеллектуальной технологии наноструктурирования шунгитовых пород, при которых оперативно определяемые свойства исходного сырья в режиме реального времени сами задают условия обработки и устанавливают режимы отбраковки и получения сертифицированных наноструктурированных материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00258.

Литература

1. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / ред. В.А. Соколов, Ю.К. Калинин. – Петрозаводск, 1975. – 240 с.
2. Ковалевский, В.В. Структурное состояние шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 1. – С. 31 – 35.
3. Kovalevski, V.V. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study / V.V. Kovalevski, P.R. Buseck, J.M. Cowley // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 2. – P. 243 – 256.
4. Chhowalla, M. Generation and deposition of fullerene- and nanotube-rich carbon thin films / M. Chhowalla[et al.] // Phil. Mag. Lett. – 1997. – Vol. 75, № 5. – P. 329 – 335.
5. Ковалевский, В.В. Шунгит или высший антракосолит? / В.В. Ковалевский // Записки РМО. – 2009. – № 5. – С. 97 – 105.
6. Kang, Z.C. Mixed-valent oxide-catalytic carbonization (MVOCC) for synthesis of monodispersed nanosize carbon spheres / Z.C. Kang, Z.L. Wang // Phil. Mag. B. – 1996. – Vol. 73. – P. 905 – 929.
7. Laffont, L. Plasmon as a tool for in situ evaluation of physical properties for carbon materials / L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 767 – 780.
8. Холодкевич, С.В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации / С.В. Холодкевич, В.И. Березкин, В.Ю. Давыдов // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1412 – 1415.
9. Kovalevski, V.V. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon / V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck // Carbon. – 2005. – Vol. 43, № 2. – P. 401 – 405.
10. Buseck, P.R. Fullerenes from the geological environment / P.R. Buseck, S.J. Tsipursky, R. Hettich // Science. – 1992. – Vol. 257. – P. 215 – 217.
11. Калашников, И.Е. Алюмоматричные композиционные материалы с наполнителями из шунгитовых пород / И.Е. Калашников [и др.] // Металлы. – 2010. – № 6. – С. 85 – 95.

**СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА C_{60}
С ПРИМЕСЬЮ ТИТАНА РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Э.М. Шпилевский¹, М.Э. Шпилевский¹, Д.И. Елисеев¹,
Л.Л. Сальников², О.П. Дмитренко³, Н.П. Кулиш³

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова

НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Объединенный институт энергетики и
ядерных исследований НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Киевский национальный университет имени Тараса

Шевченко, г. Киев, 03, Украина

Исследование свойств нанокompозитных пленок представляет собой важную задачу современного материаловедения [1,2], так как служит базой для создания новых материалов с заданными электронными и оптическими свойствами.

В настоящей работе приведены результаты изучения электрических и оптических свойств пленок C_{60} -Ti.

Пленки с разными долевыми отношениями числа атомов титана к числу молекул фуллерена получали термическим испарением из двух испарителей и конденсацией в вакууме на кремниевых подложках, покрытых подстилающим слоем окисла, при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Различие долевого соотношений атомов титана и молекул фуллеренов C_{60} обеспечивалось изменением плотностей потоков атомов металла и молекул фуллерена в зону формирования пленок, что, в свою очередь достигалось изменением места расположения подложки относительно испарителей.

Измерение электрических характеристик низкоомных пленок производилось четырехзондовым методом, высокоомных – путем создания гребенчатых структур.

Спектры фотолюминесценции снимались по стандартной методике при $T = 77K$, $\lambda_{вб} = 514,5$ нм, $W = 2Втсм^{-2}$.

На рис 1 приведены зависимости удельного сопротивления и термоэдс плёнок Ti-C₆₀ от долевого отношения $n = \text{Ti}/\text{C}_{60}$. Значения поверхностного сопротивления плёнок от долевого соотношения Ti-C₆₀ приведены на рис.1.

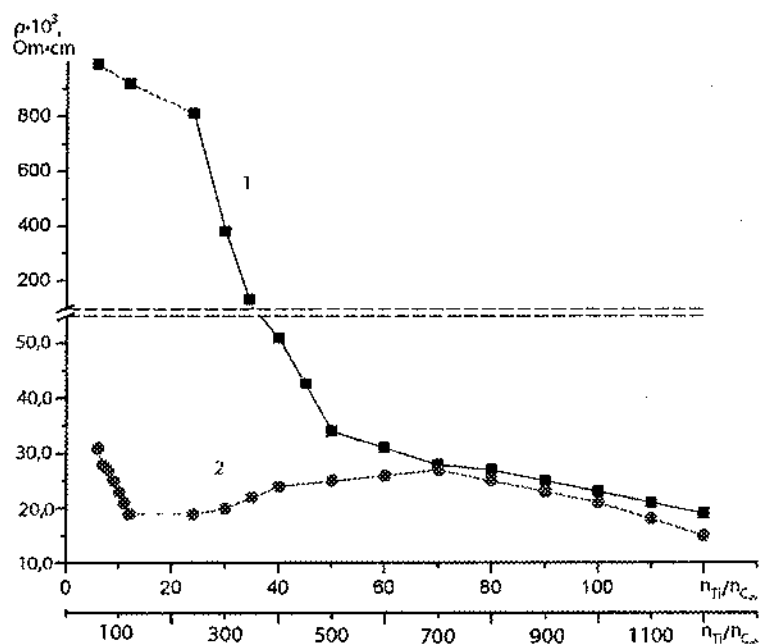


Рис.1. Зависимость удельного электросопротивления от долевого соотношения $n = \text{Ti} / \text{C}_{60}$ для различных серий напыления (Кривая 2 по нижней шкале)

Зависимость удельного электросопротивления от долевого соотношения компонентов не линейно. Полученная зависимость позволяет выделить несколько участков, каждый из которых отличается от других не только описываемой математической функцией, но и характером температурных зависимостей.

В табл. приведены данные о границах долевых отношений числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленках и значения их удельных электросопротивлений, характеризующих разные механизмы проводимости.

Границы долевых отношений числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленках и значения их удельных электросопротивлений, отделяющие концентрационные участки с разными механизмами проводимости

| № | Долевое отношение Ti/C_{60} | Диапазон ρ , $\rho \cdot 10^{-3}$, Ом·см |
|---|-------------------------------|--|
| 1 | $300 < Ti/C_{60} < 700$ | 22 - 30 |
| 2 | $130 < Ti/C_{60} < 260$ | 18 - 22 |
| 3 | $60 < Ti/C_{60} < 130$ | 30 - 18 |
| 4 | $40 < Ti/C_{60} < 55$ | 80 - 35 |
| 5 | $25 < Ti/C_{60} < 35$ | 560 - 100 |

Введение в фуллерит C_{60} атомов титана сопровождается сильным погасанием фотолюминесценция, что указывает на существенный вклад безизлучательной активации возбуждения. С другой стороны, в спектрах фотолюминесценция от пленок фуллерита даже при малых концентрациях титана появляется широкая полоса эмиссии фотонов вблизи энергии 1,4 эВ (рис. 2).

Введение в фуллерит C_{60} атомов титана возможно образование химической связи за счет гибридизации электронных состояний $2p$ атомов углерода и $3d$ атомов титана и за счет возникновения триплетных состояний молекул C_{60} .

Появление таких связей приводит к резкому изменению спектров колебания молекул C_{60} , что, как было показано по исследованию рамановского рассеяния, обусловлено сильными искажениями фуллеренов [3]. Такое искажение является следствием полимеризации фуллерита, которая может достигаться не только за счет межмолекулярного взаимодействия типа $[2+2]$ четырех цепного циклирования, но и в результате более сложных механизмов объединения молекул C_{60} , наблюдаемые в случае облучения фуллерита высокоэнергетическими частицами.

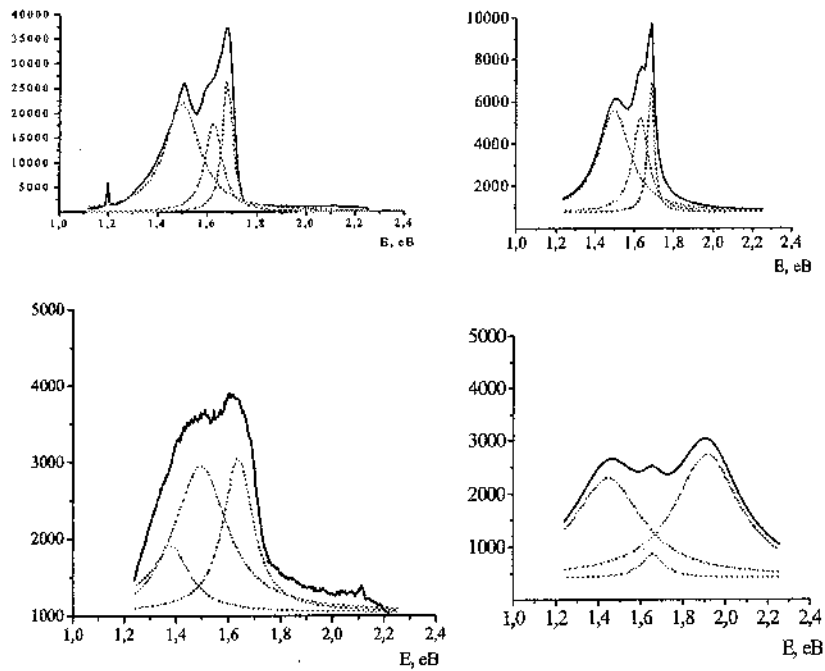


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и его компоненты от пленок C_{60} , допированных атомами титана (а и б - 8 мас.%, в и г - 12 мас.%, а и в - до облучения, б и г - после облучения электронами с энергией $E_e = 1,8$ МэВ и дозой поглощения 5,0 МГр, .%) ($d = 100$ нм, Si (100))

Таким образом, уже на стадии синтеза пленок $Ti-C_{60}$ без дальнейшего отжига, в спектре фотолюминесценции возникает полоса, обусловленная наличием высокой концентрации молекул C_{60} в триплетном состоянии. Присутствие таких молекул обеспечивает возможность образования ковалентного межмолекулярного взаимодействия в том числе и за счет гибридизации электронных состояний атомов углерода и титана. Существенное влияние на процессы полимеризации наблюдается также в случае высокоэнергетического электронного облучения образцов $C_{60}-Ti$.

Такое необычное поведение спектра фотолюминесценция не

наблюдалась для пленок фуллерита с атомами меди и серебра [4]. Это указывает на другие механизмы межмолекулярного взаимодействия, которые приводят к существенному расширению полос колебательных мод, участвующих в возникновении излучения в результате переходов с возбужденных состояний синглетных экситонов Френкеля. С другой стороны, наблюдается значительное расширение основного пика около энергии 1,69 эВ, появление которого для фуллеренов обусловлено присутствием димерных ловушек. Понятно, что рост на ширины этой полосы связан с изменением окружения молекул C_{60} , которое может быть обусловлено переходом одимерной структуры к более сложным кластерам фуллеренов.

Если облучение электронами мало влияет на вид спектра фотолюминесценция для пленок с концентрацией титана 8мас.%, рис. 2а и рис. 2б, то с ростом концентрации допирующих атомов действие бомбардируя частиц становится более значительной (рис. 2в и 2г). Действительно, в результате облучения пленки C_{60} -Ti 12 мас.% Ti появляется не только широкая полоса в интервале энергий (1,4-1,8) эВ, но появляется дополнительная полоса с максимумом вблизи 1,9 эВ (рис.2г).

Можно предположить, что в данном случае полимеризация фуллерита осуществляется образованием путем подключения молекул C_{60} в структуру «земляного ореха», которое имеет место под действием высокоэнергетических ионизирующих частиц [5]. Вместе с тем, необычный характер спектра фотолюминесценция указывает на возможный вклад карбидных фаз, появление которых обусловлено присутствием атомов титана и смещенных из каркаса фуллеренов атомов углерода.

Таким образом, введение в фуллерит C_{60} атомов титана приводит к существенной перестройке спектров фотолюминесценция уже на стадии синтеза пленок. С увеличением концентрации атомов титана в системе C_{60} -Ti имеет место тенденция к размытию данной полосы, а также возникает дополнительная полоса, соответствующая появлению экситонов.

Литература

1. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э. Фуллеренсодержащие материалы и функциональные элементы на их основе// Нанотехнологии: наука и производство. 2009, №2. - С.12-16.
2. Giacalone F., Martin N. Fullerene polymers: synthesis and properties. Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5136-5190.
3. Dmytrenko O.P., Kulish N.P., Popenko V.I., Stashchuk V.S., Biliy M.M., Prylutskyu Yu.I., Shlapatskaya V.V. Shpilevsky E.M., Polimerization of the C60 Fullerene Films Doped by the Copper and Titanium Atoms.//Metallophisika and New Technol. 2008, vol. 30, №7. PP. 925-932.
4. Dmytrenko O.P., Kulish N.P., Popenko V.I., Stashchuk V.S., Prylutskyu Yu.I., Shpilevsky E.M. Electron processes in C60 films doped with metals. VI International conference on Electronic processes in organic materials/25-29 september 2006. Gurzuf. Kyiv: Naukoviysvit/2006. PP. 148-149.
5. Бирюлин Ю. Ф., Лебедев В. М., Миков С. Н., Орлов С. Е., Сыкманов Д. А. Некоторые физические свойства и элементный состав пленок звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов // ФТТ. 2000. Т. 42, № 10, С. 1904–1910.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СИСТЕМ
С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

**В.Ф. Королович¹, И.И. Адаменко¹, Ю.И. Прилуцкий¹,
Э.М. Шпилевский²**

¹Киевский национальный университет имени Тараса
Шевченко, г. Киев, Украина;
e-mail: Ekorolovich@gmail.com

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь,
e-mail: shpilevsky@itmo.by

Введение

Сочетание особенностей молекулярной структуры воды [1] и углеродных нанотрубок (УНТ) [2] объясняет уникальные физико-химические свойства водных систем с УНТ [3]. Это имеет важное практическое значение при использовании водных систем с УНТ в качестве теплоносителей [4], для транспорта лекарственных препаратов и катализаторов [5] и др. Эффективное применение водных систем с УНТ в этих областях требует знания, в первую очередь, их теплофизических свойств. Поэтому целью данной работы было экспериментальное исследование особенностей изобарического коэффициента теплового расширения и изотермического модуля упругости водной системы с одностенными углеродными трубками (ОУНТ) в интервале температур (293÷343) К и давлений (0,1÷152,3) МПа.

Эксперимент и его обсуждение

ОУНТ были синтезированы методом электродугового разряда в атмосфере гелия под давлением 60 кПа с использованием графитовых электродов. Расстояние между электродами поддерживалось постоянным в интервале (0,5-2) мм. Сила тока в электродуговом разряде 59 А, напряжение 26 В. Методика и условия синтеза описаны детально в работе [6].

Выделение ОУНТ из сажи производили химическим (нагревание на воздухе до температуры 693 К с дальнейшей обработкой HCl) и механическим (центрифугирование) методами. Характеризацию очищенных ОУНТ осуществляли методами электронной микроскопии высокого разрешения при 30 кВ (рис. 1, а) и 200 кВ (рис. 1, б) и термогравиметрического анализа.

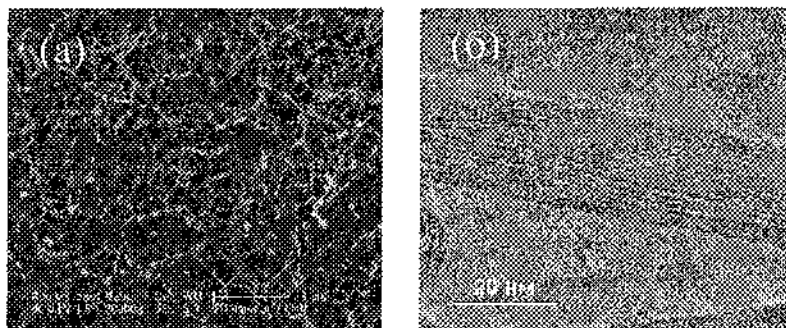


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение ОУНТ: а – масштаб 1 мкм; б – масштаб 20 нм

Эти исследования показали, что ОУНТ составляют примерно 85 % общей массы диспергированного углерода.

Для создания стабильной водной системы с ОУНТ их

поверхность подвергалась функционализации карбоксильными группами (-COOH) путем окисления азотной кислотой в течении 24 ч.[7].

Механическое перемешивание ОУНТ-COOH в воде позволило получить стабильную во

времени водную систему с максимальной концентрацией ОУНТ-COOH 3 г/л. На рис. 2

представлено фото водной системы с ОУНТ-COOH через 4 месяца после приготовления.

Наночастицы не выпадали в осадок.

Структурные исследования чистых ОУНТ

методом КРС представлены в работе [6], а ОУНТ-COOH – в [8].



На рис. 3 представлены результаты исследования агрегации ОУНТ-СООН в воде методом динамического рассеяния света с использованием лазерной корреляционной спектроскопии Zetasizer Nano S (Malvern Instruments).

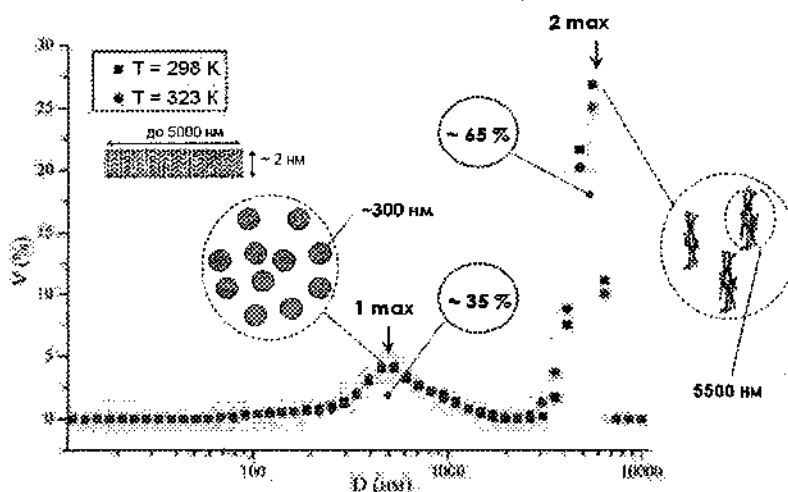


Рис. 3. Распределения объема (V , %) оптических неоднородностей по их размерам (D , нм) в водной системе с ОУНТ-СООН для температур 298 и 323 К, полученные методом динамического рассеяния света. Концентрация ОУНТ-СООН в воде 0,3 г/л.

Анализ распределения относительного объема оптических неоднородностей по их размерам показал, что в водной системе с ОУНТ-СООН присутствуют неоднородности двух гидродинамических размеров: 300 и 5500 нм. Последние образованы УНТ, которые самоорганизовались под действием сил Ван-дер-Ваальса. Этим агрегатам принадлежит 65 % объема всех оптических неоднородностей в исследуемой водной системе. Наличием примесей аморфного углерода объясняются оптические неоднородности диаметром 300 нм, которым принадлежит 35 % объема всех оптических неоднородностей в водной системе. Заметим, что в интервале температур (298–323)

К геометрические параметры агрегатов ОУНТ являются стабильными.

Изобарический коэффициент теплового расширения α_p (1), изотермический модуль упругости K_T (2) рассчитывали по данным пикнометрических и P-V-T исследований. Последние измерения проводили методом сильфонного пьезометра с дифференциальным трансформаторным датчиком линейных смещений.

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1); \quad K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\beta_T} \quad (2)$$

где ρ – плотность водной системы, V – объем, T – температура, P – давление, β_T – сжимаемость.

По данным плотности водной системы с ОУНТ-СООН на линии равновесия жидкость–пар был рассчитан изобарический коэффициент теплового расширения α_p в интервале температур (293,15÷343,15) К и концентраций (0,3 – 3) г/л. В таблице температурные зависимости α_p водной системы с ОУНТ-СООН пересекаются в области 338 К. В интервале давлений (0,1÷152,3) МПа плотность исследуемой водной системы, как и воды, монотонно возрастает с ростом давления, а в интервале температур (293,15÷356,80) К – монотонно спадает с ростом температуры. На рис. 4. представлена термическая зависимость изотермического модуля упругости воды и водной системы с ОУНТ-СООН в интервале температур (293,15÷356,80) К.

Кривые K_T для воды имеют максимум в области 320 К, что связано со структурной перестройкой в воде - переходом от льдоподобной упаковки молекул к димерам и тримерам, связанных водородной связью [1]. Добавление в воду ОУНТ-СООН смещает максимум K_T водной системы в область 305 К.

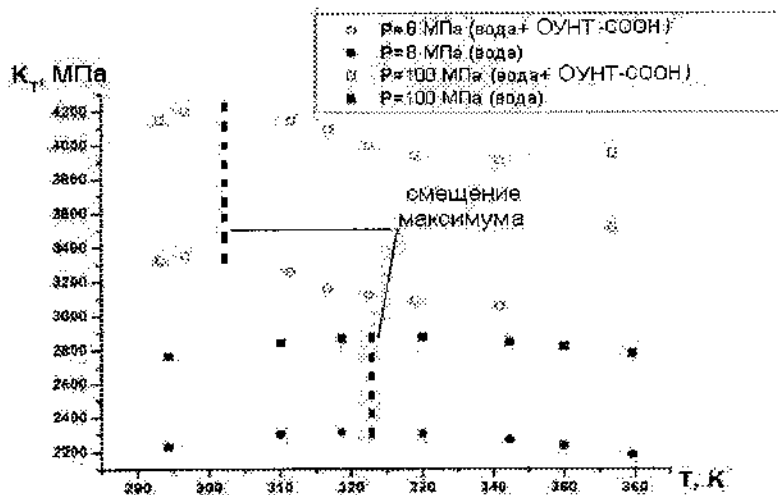


Рис.4. Термическая зависимость изотермического модуля упругости воды и водной системы с ОУНТ-СООН при давлениях 8 и 100 МПа

Таблица

Изобарический коэффициент теплового расширения воды и водных систем с ОУНТ-СООН ($\alpha_p \cdot 10^{-4}$)

| Т (К) | Концентрация ОУНТ-СООН в воде (г/л) | | |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|
| | 0 | 3 | 0,3 |
| 293,15 | 2,067 | 1,991 | 2,007 |
| 298,15 | 2,569 | 2,464 | 2,507 |
| 303,15 | 3,026 | 2,903 | 2,965 |
| 308,15 | 3,446 | 3,313 | 3,388 |
| 313,15 | 3,835 | 3,703 | 3,781 |
| 318,15 | 4,197 | 4,075 | 4,149 |
| 323,15 | 4,537 | 4,434 | 4,498 |
| 328,15 | 4,855 | 4,783 | 4,828 |
| 333,15 | 5,156 | 5,124 | 5,141 |
| 338,15 | 5,440 | 5,459 | 5,440 |
| 343,15 | 5,710 | 5,790 | 5,728 |

Эта особенность объясняется понижением температуры структурной перестройки в воде за счет образования водородной связи между молекулами воды и карбоксильными группами на поверхности ОУНТ.

Таким образом, полученные результаты указывают на важность учета теплофизических свойств водной системы с ОУНТ для их целенаправленного использования в нанотехнологиях.

Литература

1. Адаменко, И.И. Физика жидкостей и жидких систем / И.И. Адаменко, Л.А. Булавин. – Киев: АСМІ, 2006. – 659с.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФЖ. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
3. Королович, В.Ф. Водные системы с углеродными нанотрубками / В.Ф. Королович, П. Пур Хосро, К.О. Мороз// Вестник КНУ. 2011.
4. Ding, Y. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids) Y. Ding [et al.] // Int. J. of Heat and Mass Transfer. – 2006. – Vol. 49. – №. 1 – 2. P. 240 – 250.
5. Bianco A. Biomedical applications of functionalized carbon nanotubes A. Bianco [et al.] // Chem.Comm. – 2005. – Vol. – 571. Pp. 571 – 577.
6. Gubanov, V.O. Low-frequency two-photon modes step-like dispersion in resonance raman scattering of single-walled carbon nanotubes V.O. Gubanov [et al.] // Mat.-wiss.u. Werkstofftech. 2011. – Vol. 42, № 1. – P. 33 – 36.
7. Prylutska, S.V., Estimation of multi-walled carbon nanotubes toxicity in vitro / S.V. Prylutska, [et al.] // Physica E. – 2008. –Vol. 40, № 7. P. 2565 – 2569.
8. Geometry of the CNT aggregates from the dynamic light scattering data // Современные проблемы теоретической физики доклады конференции молодых ученых, 22 – 24 декабря 2010, Киев: КНУ им. Т.Г. Шевченко. 2010. – С. 124 – 128.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} ПРИ
ЛЕГИРОВАНИИ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ**

**Е.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш,
В.А. Брусенцов, Н.Е. Корниенко, В.В. Стрельчук,
Э.М. Шпилевский¹**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина, e-mail: pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua
¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Полимеризированные фуллериты имеют большой потенциал применения в наноэлектронике, оптике как эффективные защитные покрытия, поскольку обладают уникальными свойствами, среди которых сверхпроводимость, нелинейные оптические свойства, повышенные прочностные характеристики [1–4]. Известные способы получения таких структур несовершенны, желательно получать более плавное и управляемое изменение характеристик полимеризованных фуллеритов. До сих пор остаются нерешенными проблемы механизмов полимеризации. Представляет интерес легирование фуллеритов C_{60} щелочными металлами, влияние которых на полимеризацию C_{60} изучено мало.

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия атомов металлов Ti, Fe, Cu, Sn, In, Bi с фуллеритами C_{60} . Пленки образцов фуллеритов с металлами Ti, Fe, Cu толщиной 1–2 мкм получены совместным вакуумным испарением и последующей конденсацией на пленки монокристаллического кремния Si(100), образцы с Sn, In, Bi наносились на подложки слоями: Sn- C_{60} ($d_{Sn}=600$ нм, $d_{C_{60}}=1200$ нм), C_{60} -In, ($d_{C_{60}}=1000$ нм, $d_{In}=5-10$ нм), C_{60} -Bi ($d_{C_{60}}=1000$ нм, $d_{Bi}=5-10$ нм). Для термической активации взаимодействия молекул C_{60} с атомами металлов, а также диффузии атомов Sn, In, Bi в структуру пленки с In, Bi отжигались при $T = 373$ К, для пленки с Sn температура отжига составляла $T = 473$ К. Морфология образцов, фазовый анализ изучались с помощью сканирующего

электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss EVO 60. Кристаллическая структура исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$, CoK_α), колебательные спектры комбинационного рассеяния (КР) изучались с использованием спектрометра Jobin Yvon T64000 при комнатной температуре (Ar лазер, $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ нм}$). Численные расчеты геометрических конфигураций, энергий связи, колебательных частот и интенсивностей всех колебательных полос в спектрах КР и ИК поглощения проведены в программе Gaussian, для приближенного решения уравнения Шредингера использовался метод Хартри-Фока.

На рис. 1 приведены изображения морфологии пленок C_{60} с металлами Sn, Fe, Cu.

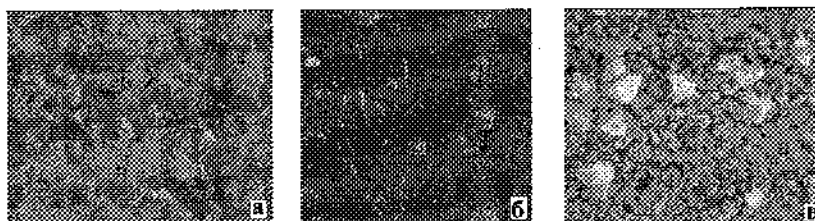


Рис. 1. Изображения СЭМ для пленок C_{60} с (а) Sn ($d_{\text{Sn}} = 600 \text{ нм}$, $d_{\text{C}_{60}} = 1200 \text{ нм}$, подложка Si(100)); (б) Fe ($d=1500 \text{ нм}$, подложка – стекло) (в) Cu $d=1500 \text{ нм}$, подложка Si(100), область поверхности $10 \times 10 \text{ мкм}$. Белые области соответствуют кристаллитам металлов, более темные — фуллеритам. Серые области — областям диффузии атомов металлов в фуллерит.

В процессе напыления пленок формируются кристаллиты фуллеритов размерами $50\text{--}300 \text{ нм}$ и кристаллиты металлов размерами от 50 до 1000 мкм . Результаты химического анализа в разных областях пленок показали наличие атомов металла в кристаллитах фуллеритов, что объясняется как их внедрением при напылении, так и последующей диффузией. Для отожженных образцов с индием и висмутом вследствие равномерного распределения атомов металлов наблюдаются

лишь кристаллиты фуллеритов размерами 50–60 нм, химический анализ подтвердил наличие атомов металлов.

Как видно с картины рентгеновской дифракции (рис. 2), фуллерены в образцах с Sn, In, Bi формируют кристаллическую ГЦК фазу, а в пленках с Ti, Fe – пребывают в аморфном состоянии, что иллюстрируется вставкой на рис. 2.

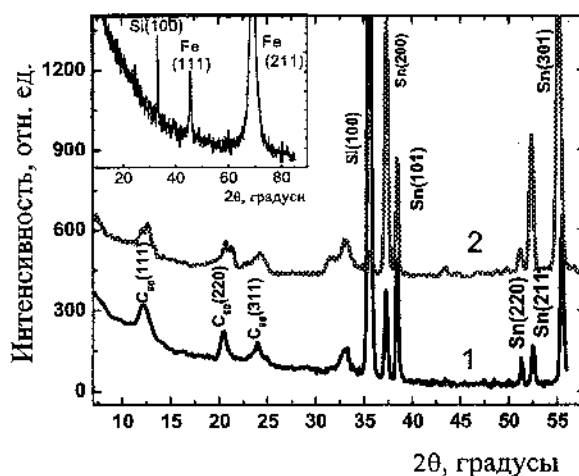


Рис. 2. Картина рентгеновской дифракции для пленок C₆₀ с оловом SnC₆₀ (d_{Sn} = 600 нм, d_{C₆₀} = 1200 нм, подложка Si(100)) (1 – исходное состояние, 2 – отожженный 10 часов при T = 473 К) и железом Fe d_{C₆₀}=2000 нм (на вставке).

Для образца с оловом в отожженном состоянии появляется много новых пиков, которые можно отнести к формированию новых плоскостей отражения за счет полимеризации. Для всех дифрактограмм с кристаллической структурой фуллеренов максимумы отражений размыты, детальный анализ разрешает выделить на их фоне несколько компонент, появившихся в результате образования новых фаз – тетрагональной, орторомбической, характерных для полимеризованных давлением фуллеритов [1]. Для образцов с индием после отжига наблюдается уменьшение параметров

решетки от 1,43 нм в исходном состоянии до 1,41 нм в отожженном, что можно объяснить возникновением донорно-акцепторного взаимодействия между атомами индия и молекулами C_{60} и квантово-химическим сжатием структуры решетки. Подобное поведение не характерно лишь для образцов с висмутом, что нуждается в дальнейшем исследовании.

В случае возникновения химического взаимодействия между атомами металлов и молекулами фуллеренов высокая симметрия молекул понижается, что должно проявляться в спектрах комбинационного рассеяния света [5]. Так, уже в исходном состоянии пленок Sn- C_{60} появляется множество новых колебательных компонент в результате нарушения вырождения мод $H_g(1-8)$ и проявления неактивных в C_{60} колебательных мод, что показано на рис. 3.

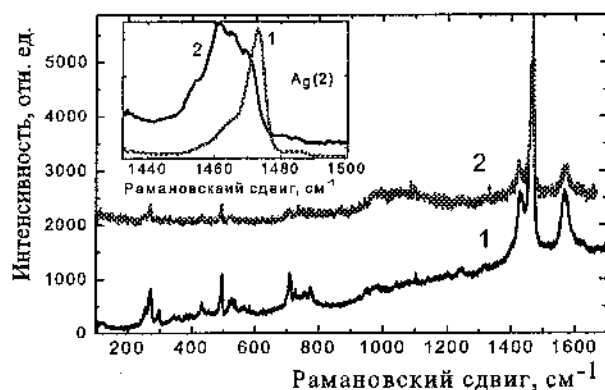


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света для пленок C_{60} с оловом Sn- C_{60} ($d_{Sn} = 600$ нм, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, подложка Si(100)) (1 – исходное состояние, 2 – отожженный 10 часов при $T = 473$ К, на вставке – смещение $A_g(2)$ моды для исходного образца Sn- C_{60} (2) относительно $A_g(2)$ моды для чистых C_{60} (1)).

Для всех исследуемых образцов наблюдается расщепление вырожденных колебательных мод $H_g(1-8)$, усиление интенсивности в областях, чувствительных к

полимеризации, сдвиги в низкочастотную область $A_g(2)$ полосы (вставка на рис. 2), проявление в спектрах КР новых частот, что свидетельствует об усилении межмолекулярных связей, формировании димеров, полимеров, а также комплексов молекул C_{60} с металлами [1, 5].

Первопринципные расчеты подтверждают возможность образования стабильных комплексов молекул фуллеренов C_{60} с атомами металлов Ti, Fe, Sn, Cu за счет образования химических связей между ними. Атомы этих элементов могут присоединяться к молекулам C_{60} за счет разрыва двойных и одиночных связей между атомами углерода. В частности, атом Ti может присоединяться к молекуле C_{60} при участии двух атомов C, расположенных между двумя гексагонами (положение (6,6)), или посредством двух атомов C между пентагоном и гексагоном (5,6), что иллюстрируется рис. 4. Здесь же показано образование «мостика» между двумя молекулами C_{60} посредством атома Ti и четырех химических связей, попарно расположенных в перпендикулярных плоскостях. Для образования такого полимера одна молекула поворачивается одна относительно другой на 90° .

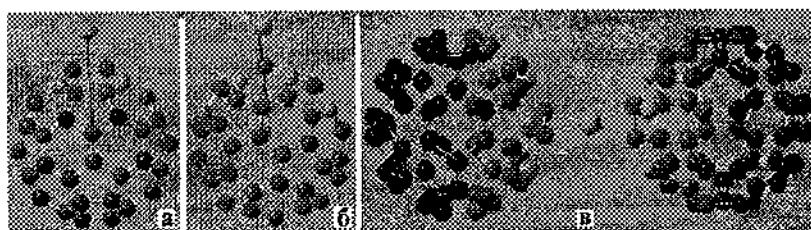


Рис. 4. Комплексы молекул C_{60} с атомами Ti: а – комплекс C_{60} -Ti (6,6), б – C_{60} -Ti (5,6), в – полимер C_{60} -Ti- C_{60} (6,6)

Энергия полученных комплексов меньше, чем суммарная энергия составляющих элементов, что свидетельствует об энергетической выгоде образования комплексов и полимеров. Электронная плотность от атома металла переносится не только к ближайшим атомам C молекул C_{60} , но и распределяется по всей поверхности одной или двух сфероподобных молекул. Максимум распределения смещается в

сторону больших отрицательных зарядов в ряду, Sn, Ti, Fe. За счет этого сокращаются длины большинства двойных и одиночных связей молекул C_{60} на величину $\sim 1\%$, несмотря на кулоновское отталкивание распределенных зарядов. Для изученных металлов расстояние до ближайших атомов C составляет 1,9 – 2,2А, что заметно больше по сравнению с длинами СС связей (1,39-1,46 А).

Для всех комплексов получены расчетные спектры КР, проведена идентификация всех расчетных и наблюдаемых компонент расщепленных мультиплетов $H_g(i)$ и $F_u(k)$ ($i = 1-8$; $k = 1-4$). Изучены их спектральные расщепления, сдвиги частот и перераспределения интенсивностей в колебательных мультиплетах, которые в более полной мере характеризуют изучаемые коллективные химические связи.

Проведенные исследования морфологии, кристаллической структуры и колебательных спектров полученных образцов подтвердили образование химических связей между внедренными атомами металлов и фуллеренами, а также формирование полимеров. Теоретическое моделирование показало энергетическую выгоду образования таких комплексов и полимеров.

Литература

1. Nunez – Requeiro, M. Polymerized Fullerite Structures / M. Nunez – Requeiro, L. Marques // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 74. – P. 278 – 281.
2. Troshin, P.A. Organic chemistry of fullerenes: the major reactions, types of fullerene derivatives and prospects for their practical use / P.A. Troshin, R.N. Lubovskaya // Rus. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 77. – P. 305 – 349.
3. Alvarez-Zauco, E. Polymerization of C_{60} fullerene films by UV-pulsed laser irradiation / E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E.V. Basiuk // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 248. – P. 243 – 247.
4. Onoe, J. The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C_{60} films / J. Onoe [et al.] // J. Phys. Chem. of Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 343 – 348.
5. Rao, A.M. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C_{60} / A.M. Rao [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, no 7. – P. 4766 – 4773.

**ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ МЕТОДОМ DFT**

Ю.Ф. Опруненко*, И.П. Глориозов, А.Ю. Васильков
Химический факультет Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
e-mail: oprunenko@nmr.chem.msu.su

С момента получения первых металлоорганических производных фуллеренов было синтезировано довольно большое количество комплексов этого типа с переходными металлами, имеющих гаптность от η^1 до η^6 [1]. Наиболее многочисленны комплексы C₆₀, имеющие η^2 -структуру. По многим параметрам они весьма схожи с соответствующими η^2 -комплексами аренов, включая полиароматические лиганды (ПАЛ) [2, 3]. Фуллерены также рассматриваются как ПАЛ, и для большинства комплексов с этими лигандами строение последних было установлено методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР и другими видами спектроскопии. В ряде случаев они были также теоретически изучены с использованием DFT, например, определены энергии диссоциации связи фуллерен C₆₀ - металлы в комплексах [M(PH₃)₂(η^2 -C₆₀)] (M = Ni, Pd, Pt) [4]. Такие системы имеют довольно неплохие перспективы как катализаторы в органических реакциях и как новые материалы в оптоэлектронике [1].

Относительно недавно была обнаружена динамика в родственных фуллереновым комплексам металлоорганических производных ПАЛ – а именно, гаптотропные η^2, η^2 -перегруппировки в нульвалентных 16-электронных η^2 -комплексах никеля с нафталином [2] и антраценом [3]. С помощью динамического ЯМР было показано, что такие перегруппировки могут протекать как два независимых интрамолекулярных процесса. Первый процесс состоит: а) в переходе металлоорганической группы МОГ внутри одного ароматического кольца (ВГП – внутрикольцевая гаптотропная перегруппировка) (схема 1); б) в ходе второго процесса МОГ

перемещается между соседними кольцами (МГП – межкольцевая гаптотропная перегруппировка) (схема 2).



Схема 1

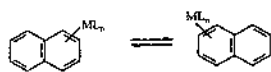


Схема 2

Впоследствии аналогичные η^2, η^2 -ВГП и η^2, η^2 -МГП были обнаружены и для η^2 -комплексов нафталина с некоторыми другими переходными металлами (Rh, Ru, Os) [5–7]. Для всех этих перегруппировок опытным путем с использованием ЯМР были определены активационные барьеры. В дальнейшем эти барьеры были рассчитаны нами методом DFT [8 (Ni), 9 (Rh, Ru, Os)]. Эти исследования показали, что вычисленные активационные барьеры достаточно хорошо согласуются с экспериментальными величинами, что позволяет в будущем эффективно использовать DFT для исследования динамических процессов в металлоорганических соединениях. Данные по динамическому поведению η^2 -комплексов фуллерена C_{60} , как аналога нафталина и других ПАЛ, несмотря на их очевидную важность, являются все же относительно редкими примерами. Например, с использованием EXSY ^{13}C ЯМР были исследованы динамические процессы в комплексах общей формулы $[M(NO)H_n(PPh_3)_2(\eta^2-C_{60})]$ ($M = Co, Rh, n = 0, Ru, n = 1$) 1–3. Динамический ЯМР с варьированием температуры показывает, что кроме быстрого низкобарьерного вращения металлоорганической группы вокруг связи C_{60} – металлы во всех трех комплексах 1–3 имеет место внутримолекулярная η^2, η^2 -гаптотропная перегруппировка, заключающаяся в перемещении металлоорганической группы по всей поверхности фуллерена C_{60} с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 9, 10$ и 14 ккал/моль соответственно [10]. Эти комплексы фуллерена – единственный пример в литературе, для которого были получены достаточно

точные экспериментальные величины барьеров для внутримолекулярной η^2, η^2 -гаптотропной перегруппировки. Процесс является одновременно как внутрикольцевым, так и межкольцевым, т. е. фактически имеет место только один динамический процесс, когда ML_n -группа «обегает» всю поверхность C_{60} в результате последовательности [1,3]-сдвигов металла. Металлоорганическая группа мигрирует между двойными связями внутри одного шестичленного кольца, одновременно попадая в соседнее кольцо (схема 3).

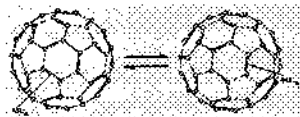


Схема 3

Геометрии изученных молекул и переходных состояний были оптимизированы с помощью метода функционала плотности DFT. Использован функционал PBE [11], трехэкспоненциальный набор базисных функций гауссовского типа TZV2p [12] для валентных электронов и релятивистский псевдопотенциал SBK-JC [13] для остовных электронов. Идентификация стационарных точек проведена анализом гессианов. Энергии стационарных точек (E) приведены с учетом поправки на нулевые колебания (ZPVE, E^0). Для расчета термодинамических функций (свободной энергии активации G) при температуре 298,15 К использовались статистические формулы жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Проверка сопряжения обнаруженных переходных состояний с соответствующими минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводилась построением внутренней координаты реакции (IRC). Все расчеты выполнены на компьютерном кластере МВС – 100к Межведомственного Суперкомпьютерного Центра (г. Москва) с использованием программы «ПРИРОДА – 04», созданной Д.Н. Лайковым [12]. Стационарные структуры на ППЭ для η^2, η^2 -перегруппировки изображены на рис. 1. Длины связей в 1–3 приведены в табл. 1. Следует отметить, что метод DFT обычно хорошо описывает геометрические параметры, однако соответствующие

экспериментальные данные (например, рентгеноструктурные) для сравнения пока в литературе отсутствуют.

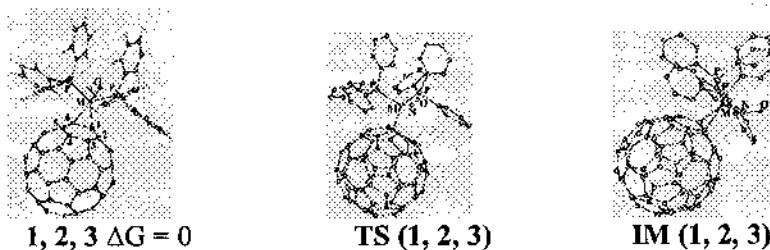


Рис. 1. Структура стационарных состояний для η^2, η^2 -перегруппировок в комплексах общей формулы $[M(NO)H_n(PPh_3)_2(\eta^2-C_{60})]$ ($M = Co, Rh, n = 0, Ru, n = 1$) 1-3. В случае 3 атом водорода не отображен

Таблица 1

Длины связей (Å) в комплексах Co, Rh, Ru 1-3

| Связи | 1 | 2 | 3 |
|-------|-------|-------|-------|
| (1-2) | 1,480 | 1,481 | 1,483 |
| (2-3) | 1,398 | 1,397 | 1,396 |
| (3-4) | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| (4-5) | 1,396 | 1,398 | 1,397 |
| (5-6) | 1,482 | 1,479 | 1,483 |
| (1-6) | 1,473 | 1,473 | 1,490 |
| (M-1) | 2,123 | 2,249 | 2,228 |
| (M-6) | 2,104 | 2,255 | 2,231 |

η^2, η^2 -Перегруппировки в 1-3, т.е. процессы, когда металлоорганическая группа мигрирует по всей поверхности фуллерена путем внутримолекулярных [1, 3]-сдвигов металла, в смысле механизма практически идентичны для всех трех комплексов. Перемещение МОГ происходит через сходные по структуре и геометрии η^1 -переходные состояния $TS(1, 2, 3)$ и η^2 -интермедиаты $IM(1, 2, 3)$ в соответствии со следующей схемой: $(1, 2, 3) \rightarrow TS(1, 2, 3) \rightarrow IM(1, 2, 3) \rightarrow TS(1, 2, 3) \rightarrow$

IM(1, 2, 3) → (1, 2, 3). Активационные барьеры η^2, η^2 -перегруппировки в **1–3** составляют $\Delta G = 12,2$ (11,8, 18,6) ккал/моль, соответственно. Энергии интермедиатов **IM(1, 2, 3)** примерно на 5 ккал/моль ниже соответствующих энергий переходных состояний и составляют 7,6 (7,2; 16,6) ккал/моль соответственно. Таким образом, теоретические барьеры оказались несколько завышенными по сравнению с экспериментальными. Тем не менее они вполне адекватно описывают наблюдаемые экспериментально динамические процессы в комплексах фуллерена с переходными металлами. Вычисления по методу DFT были сделаны с использованием компьютерного оборудования, приобретенного при поддержке фонда Александра фон Гумбольдта – Alexander von Humboldt Stiftung (Бонн, Германия).

Литература

1. Lee, K. Fullerene-metal cluster complexes: Novel bonding modes and electronic communication / K. Lee, H. Song, J.T. Park // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – Vol. 36. – P. 78 – 86.
2. Benn, R. Fluxionality of $(\eta^2\text{-naphthalene})(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(i\text{-Pr})_2)\text{Ni}$ ($n=2,3$) in the solid state and solution as studied by CP MAS NMR spectroscopy / R. Benn [et al.] // *Organometallics.* – 1989. – Vol. 8. – P. 2299. – 2305.
3. Stanger, A. Synthesis and fluxional behavior of (bis (trialkylphosphine)nickel)anthracene (alkyl = Et, Bu) / A. Stanger, K.P. Vollhardt // *Organometallics.* – 1992. – Vol. 11. – P. 317 – 320.
4. Rogers, J.R. Theoretical estimates of the η^5 -bonding capability of buckminsterfullerene in transition metal complexes / J.R. Rogers, D.S. Marynick // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 205. – P. – 197 - 199.
5. Cronin L. Structure and dynamic exchange in rhodium η^2 -naphthalene and rhodium η^2 -phenanthrene complexes: quantitative NOESY and EXSY Studies., / L. Cronin, C.L. Higgitt, R.N. Perutz // *Organometallics.* – 2000. – Vol. 19. – P. 672 – 683.
6. Tagge C.D. Synthesis, X-ray structure determination, and reactions of (pentamethylcyclopentadienyl) (nitrosyl)ruthenium η^2 -arene

- complexes / C.D. Tagge, R.G. Berman // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1996. – Vol. 118. – P. 6908 – 6915.
7. Winemiller, M.D. Characterization and isomerization of η^2 -naphthalene and η^2 -phenanthrene complexes of pentaammineosmium (II) / B.A. Kelsch, M. Sabat, W.D. Harman // *Organometallics*, –1997. – Vol. 16. – P. 3672 – 3678.
8. Опруненко, Ю.Ф. Исследование внутримолекулярной межкольцевой гапторопной перегруппировки в иридиевых комплексах нафталина методом функционала плотности / Ю.Ф. Опруненко, И.П. Глориозов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2010. – № 11. – С. 2008 – 2014.
9. Опруненко, Ю.Ф., Глориозов И.П. Квантово-химическое исследование методом функционала плотности внутри- и межкольцевых гапторопных перегруппировок в никелевых комплексах нафталина и антрацена / Ю.Ф. Опруненко, И.П. Глориозов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2011. – № 2. – С. 325– 334.
10. Green, M.L.H. Fluxional processes in organotransition-metal C_{60} complexes / M.L.H Green, A.H. Stefens // *Chem. Commun.*, – 1997. – P. 793 – 794.
11. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865 – 3868.
12. Laikov, D.N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – Vol. 54, № 3. – P. 820 – 826.
13. Stevens, W.J. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis-set for the 1 row and 2 row atoms / W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81, № 12. – P. 6026 – 6033.

Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, С.А. Баскаков
Институт проблем химической физики Российской Академии
наук, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия,
e-mail: shulga@icp.ac.ru

Фуллерит C_{60} при нормальных условиях кристаллизуется в гранцентрированную кубическую (гцк) решетку. Одной из особенностей этой решетки является присутствие в ней достаточно больших пустот (октапор) между ближайшими 6-ю молекулами C_{60} . В эту октапору можно поместить молекулу, размер которой меньше или равен размеру октапоры. Согласно [1] в октапору можно вписать сферу с радиусом, равным 2,06 Å.

Хорошо известно, что интеркалирование фуллерита C_{60} по октапорам является одним из способов изменения его свойств. Так, при внедрении в октапоры атомов инертных газов параметр гцк решетки фуллерита увеличивается и уменьшается температура ориентационного фазового перехода (ОФП) [2].

В последнее время интеркалирование фуллеритов по октапорам рассматривают как перспективный способ хранения редких газов [3]. В целом исследованию свойств фуллеритов, интеркалированных малыми молекулами (ММ), посвящено достаточно большое число публикаций. Однако сведений о состоянии ММ в решетке фуллерита при этом было получено немного. Связано это прежде всего с небольшой концентрацией этих молекул, которая со временем может уменьшаться. Быстрое деинтеркалирование при нормальных условиях особенно характерно для образцов, которые были получены методом изостатического горячего прессования [2, 3]. Разработанный нами метод низкотемпературного осаждения из жидкой фазы [4] позволяет получать образцы с более высоким содержанием ММ и большими размерами кристаллитов что уменьшает скорость их деинтеркаляции при хранении и исследовании.

В настоящем сообщении мы представляем результаты исследования состояния молекул CH_4 и C_2H_2 в октапоре

фуллерита C_{60} экспериментальными (ИК, КР и ЯМР) и теоретическими (МФП) методами. Для описания состояния малой молекулы был проведен квантово-химический расчет кластера $MM(C_{60})_6$, моделирующего октапору фуллерита C_{60} , заполненную малой молекулой.

Отметим здесь, что состояние молекулы метана исследовали ранее [5] методом неупругого рассеяния нейтронов. Был сделан вывод о заторможенном характере вращения молекулы CH_4 в окружении молекул фуллеренов C_{60} при низких температурах (ниже 40 К). В нашей работе [6] было показано, что метан из образцов $(CH_4)_x C_{60}$ выделяется в диапазоне температур от комнатной до 500 °С, причем наибольшее давление метана над фуллеритом достигается при температуре свыше 400 °С, когда с уже заметной скоростью происходит сублимация молекул фуллерена.

Фуллерит, интеркалированный ацетиленом, впервые был получен нами [7]. Было показано, что присутствие ацетилена в фуллерите проявляется в виде колебаний $\nu_{(C=C)} = 1968 \text{ см}^{-1}$ (спектр КР) и $\nu_{(C-H)} = 3200 \text{ см}^{-1}$ (спектр ИК). Однако сравнительный анализ этих значений проведен не был.

Метод получения фуллеритов, интеркалированных малыми молекулами, путем низкотемпературного осаждения C_{60} из раствора описан в работе [4]. Особенности синтеза образцов $(CH_4)_{0,56}C_{60}$ и $(C_2H_2)_{0,23}C_{60}$ описаны в работах [5] и [7] соответственно.

ИК спектры регистрировали спектрометром Perkin-Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 976 \text{ нм}$ и регистрировали с помощью прибора NHT FT-Raman 9650. Спектральное разрешение в обоих случаях было одинаковым – 4 см^{-1} .

Как можно видеть из рис. 1, ИК спектры обоих исследованных образцов похожи, поскольку они определяются в основном матрицей, которая одинакова в обоих случаях. Две наиболее интенсивные полосы поглощения (m) совпадают по своему положению с ИК активными модами (F_{1g}) высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} (1182,7 и 1429,7 см^{-1}). Примесь растворителей, если таковая имеется, также должна

быть близка по концентрации в обоих образцах, поскольку они получались при одинаковых условиях. Такая одинаковость матрицы позволила нам провести вычитание спектров. Мы полагаем, что при таком вычитании выше нулевой линии будет находиться спектр метана, а ниже нулевой линии – спектр ацетилена.

Из разностного спектра можно видеть, что как метан, так и ацетилен в ИК спектре представлены двумя пп, максимумы которых расположены при $3005,2$ и $1292,3$ см^{-1} в случае метана, и при $3258,9$ и $730,7$ см^{-1} в случае ацетилена. Полуширины этих m (63 и 28 см^{-1} для метана и 28 и 13 см^{-1} для ацетилена) существенно превышают полуширины m , обусловленных молекулами фуллерена (6 и 8 см^{-1}). Спектры метана и ацетилена в газовой фазе хорошо известны. Сравнение полученных нами спектров со спектрами газовой фазы показывает, что при одинаковом разрешении для спектров метана и ацетилена, помещенных в октапору фуллерита, отсутствует вращательная структура. Это свидетельствует о заторможенности вращательного движения молекул исследуемых газов в октаэдрических пустотах фуллерита уже при комнатной температуре.

Вследствие высокой симметрии метана частоты нормальных колебаний совпадают с положением максимумов Q ветви в спектре газа ($\nu_3 = 3020$, $\nu_4 = 1305$ см^{-1}). Таким образом, переход молекулы метана из газовой фазы в октапору фуллерита сопровождается сдвигом несимметричных валентных и деформационных С-Н колебаний в сторону более низких частот (на 15 и 8 см^{-1} для ν_3 и ν_4 нормальных колебаний соответственно).

Молекула ацетилена является линейной с длинами $1,06$ и $1,20$ Å для С-Н и С-С связей. Оценка Ван - дер - ваальсовой длины молекулы $\text{L}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ по формуле $\text{L}_{\text{C}_2\text{H}_2} = \text{R}_{\text{CC}} + 2\text{R}_{\text{CH}} + 2\text{R}_{\text{H}}$, где R_{H} – Ван - дер - ваальсов радиус атома водорода ($1,1-1,2$ Å) дает значение, превышающее 5 Å .

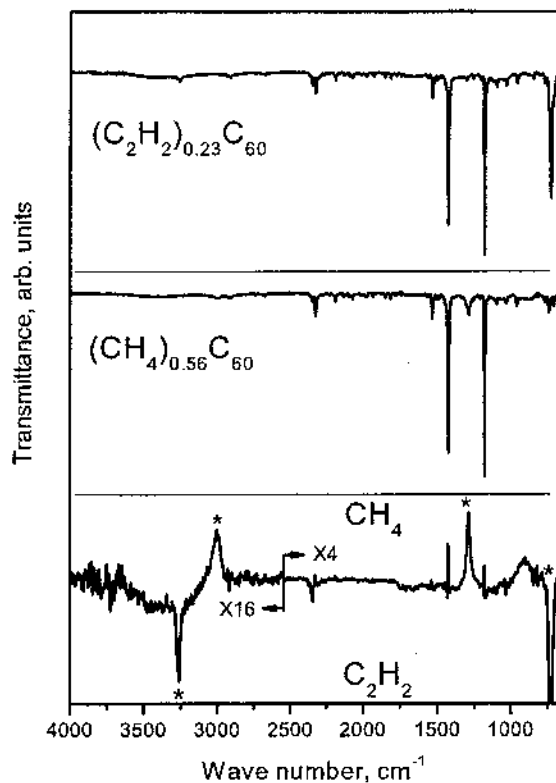


Рис. 1. ИК спектры исследуемых соединений $(\text{CH}_4)_{0.56}\text{C}_{60}$ и $(\text{C}_2\text{H}_2)_{0.23}\text{C}_{60}$. Внизу представлен разностный спектр.

Сопоставление с размером октапоре и простое геометрическое рассмотрение показывают, что вращение вокруг центра тяжести молекулы ацетилен в октапоре фуллерита будет затруднено или вообще заморожено. Эти же соображения также указывают на то, что колебания молекулы вдоль и перпендикулярно оси будут испытывать разное влияние при переходе из газовой фазы в октапору. И действительно, в измеренном спектре (рис. 1) отсутствует вращательная структура, частота валентного колебания связи C-H ($3258,9 \text{ см}^{-1}$) существенно меньше значения фундаментальной частоты $\nu_3(\sigma_u)$, которое равно $3288,75 \text{ см}^{-1}$, а положение второго, наиболее

интенсивного пика ($730,7 \text{ см}^{-1}$) близко к значению фундаментальной частоты ν_5 ($730,36 \text{ см}^{-1}$).

Молекула CH_4 в газовой фазе имеет четыре моды, активных в спектре КР, но только мода, обусловленная симметричным валентным колебанием связей С-Н (ν_1), имеет интенсивность, достаточную для того, чтобы соответствующий пик можно было рассматривать в качестве аналитического. В спектре КР исследуемого образца $(\text{CH}_4)_{0,56}\text{C}_{60}$ (рис. 2) метан проявляется в виде малоинтенсивного пика при 2893 см^{-1} на фоне интенсивных пиков при $271, 431, 495, 567, 708, 772, 1099, 1248, 1467$ и 1573 см^{-1} , обусловленных молекулами фуллерена. В спектре фуллерита, полученного по используемой методике без добавления метана, аналогичный пик отсутствует. В спектре КР газообразного метана этот пик локализуется при $2917,6 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, при помещении метана в октапору фуллерита происходит низкочастотный сдвиг симметричного валентного С-Н колебания почти на 25 см^{-1} .

В случае $(\text{C}_2\text{H}_2)_{0,23}\text{C}_{60}$ колебание тройной связи С-С проявляется в виде пика при 1965 см^{-1} (рис. 2). Спутать этот пик с другим пиком практически невозможно, поскольку в спектре недопированного фуллерита в диапазоне $1800\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют пики заметной интенсивности. В газовой фазе максимум пика в области $\nu_2(\sigma_g)$ находится при $1974,3 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, и для этого колебания наблюдается сдвиг в сторону меньших частот.

Таким образом, переход малой молекулы из газовой фазы в октапору фуллерита сопровождается «покраснением» нормальных колебаний. Установлено также, что вращательное движение молекул исследуемых газов в октаэдрических пустотах фуллерита заторможено уже при комнатной температуре.

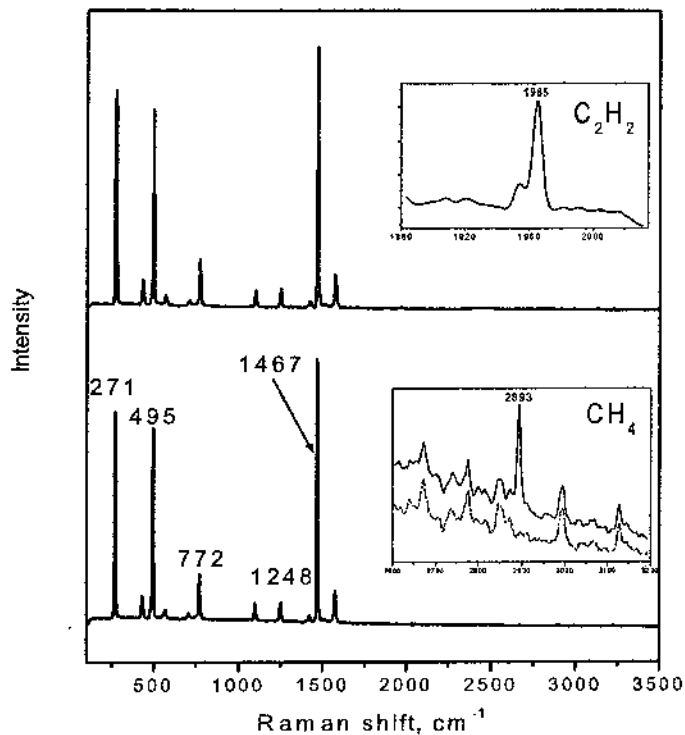


Рис. 2. Спектры КР фуллеритов, интеркалированных метаном и ацетиленом. На вставке C_2H_2 приведен фрагмент спектра образца $(C_2H_2)_{0,23}C_{60}$ в области валентных колебаний тройной С-С связи ацетилена, на вставке CH_4 – фрагменты спектров исследуемого образца $(CH_4)_{0,56}C_{60}$ (вверху) и чистого фуллерита (внизу) в области симметричных валентных колебаний метана

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00597).

Литература

1. Assink, R.A. / R.A. Assink [et al.] // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7. – P. 2136.

2. Gadd, G.E. / G.E. Gadd [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Vol. 58. – P. 1823.
3. Gadd, G.E. / G.E. Gadd [et al.] // Science. – 1997. – Vol. 77. – P. 933.
4. Шульга, Ю.М. / Ю.М. Шульга [и др.] // Изв. АН. – Сер. Хим. – 2006. – С. 662.
5. Kwei, G.H. / G.H. Kwei [et al.] // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113. – P. 320.
6. Шульга, Ю.М. / Ю.М. Шульга [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2005. – Т. 2. – С. 41.
7. Shulga, Y.M. / Y.M. Shulga [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 483. – P.115.

**ДВУНАПРАВЛЕННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
ПРОПУСКАНИЯ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА И КОМПОЗИЦИИ
ХИТОЗАН-С₆₀ ПРИ ОСВЕЩЕНИИ ИХ БЕССЕЛЕВЫМ
И МНОГОМОДОВЫМ ПУЧКАМИ ЛИНЕЙНО
ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**И.В. Вошула¹, В.А. Длугунович¹, А.Ю. Жумарь¹,
Э.М. Шпилевский², В.М. Елинсон³**

¹Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь a.zhumar@dragon.bas-net.by

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

³«МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского, г. Москва, Россия,
Vm_e@mail.ru

Введение

В последнее время проявляется повышенное внимание к исследованию композиционных полимерных материалов, которые могут быть использованы в биологии, медицине и фармакологии. Особое внимание уделяется фуллеренсодержащим полимерам, объединяющим необычные свойства фуллерена со свойствами полимеров [1, 2]. При исследовании структурно неоднородных материалов, в частности, в оптической когерентной томографии эффективно используют квазибездифракционные пучки, например бесселевы световые пучки. Специфика распространения бесселевых световых пучков заключается в том, что в некоторых случаях полуширина осевого максимума бесселевого пучка, размытого вследствие рассеяния, практически не возрастает вплоть до оптических глубин, где вклад многократного рассеяния уже весьма значителен [3].

В связи с этим всестороннее исследование оптических свойств фуллеренсодержащих композитных материалов, использованис для этих целей оптических методов лазерной стокс-

поляриметрии гауссовых и бесселевых пучков является не только актуальной фундаментальной, но и прикладной задачей современного материаловедения. Решение данной задачи позволит сформулировать физические основы новых методов дистанционного контроля оптических характеристик рассеивающих структурно неоднородных материалов, выявить наиболее информативные и достоверные способы поляризационной диагностики новых фуллеренсодержащих композитных материалов.

В настоящей работе исследовались пленочные образцы природного биodeградируемого полимера – хитозана с молекулярной массой 500 кДа и степенью деацетирования 78 % и аналогичные образцы с введенными в хитозан (0,5 мас.%) фуллеренами C_{60} .

Методика измерений

Измерение двунаправленных коэффициентов отражения (R) и пропускания (T) образцов, а также степени поляризации (P) отраженного и прошедшего через них излучения проводились на гониофотометрическом стокс-поляриметре [4]. В исследованиях использовался He-Ne лазер, генерирующий излучение при длине волны 0,63 мкм. Многомодовый пучок излучения диаметром 5 мм имел расходимость не более $10'$. Бесселев пучок создавался из данного многомодового пучка после прохождения коллиматора, диафрагмы диаметром 10 мм и конической линзы – аксикона с углом при основании 2° . Угол конуса γ бесселева пучка был близок к 1° . Телесный угол регистрирующей системы, в котором принималось отраженное или прошедшее излучение, составлял $\Delta\omega = 7,2 \cdot 10^{-3}$ ср, что соответствовало угловому разрешению в плоскости наблюдения $\sim 5^\circ$. При измерениях в направлении зеркального отражения углы падения и наблюдения θ , изменялись в пределах от 5° до 70° . Были измерены индикатрисы рассеяния излучения вперед и назад для углов падения зондирующего излучения 5° и 50° . Измерение коэффициентов пропускания проводилось в направлении распространения пуч-

ка излучения, зондирующего образец. Излучение зондирующих многомодового или бесселева пучков было поляризовано в плоскости падения, совпадающей с плоскостью наблюдения, которая располагалась горизонтально, либо в ортогональной ей плоскости. Исследовались пленки хитозана и хитозана, модифицированного фуллеренами C_{60} .

Стандартная неопределенность измерения степени поляризации отраженного и прошедшего излучения не превышала 0,03. Относительная стандартная неопределенность измерения двунаправленных коэффициентов отражения и пропускания исследованных материалов составляла не более 0,05.

Результаты исследований

Исследования показали, что степень поляризации излучения, отраженного исследуемыми образцами в зеркальном направлении, близка к единице и не зависит от типа пучка освещающего излучения. Это позволило считать, что поверхность образцов гладкая (рассеяние практически отсутствует), поскольку доля излучения, рассеянного назад, не превышала 2 % от излучения, прошедшего через образец.

Как иллюстрирует рис. 1, двунаправленные коэффициенты пропускания исследуемых пленок зависят от следующих факторов: 1) азимута зондирующего линейно поляризованного излучения (излучение поляризовано в плоскости падения или в ортогональной ей плоскости); 2) вида зондирующего пучка (бесселев или многомодовый пучок); 3) типа пленки (хитозан или хитозан, модифицированный C_{60}).

Максимальными значениями двунаправленного коэффициента пропускания характеризуются пленки хитозана при зондировании их многомодовым пучком, а минимальными – пленки хитозана, модифицированного C_{60} , при зондировании их бесселевым пучком.

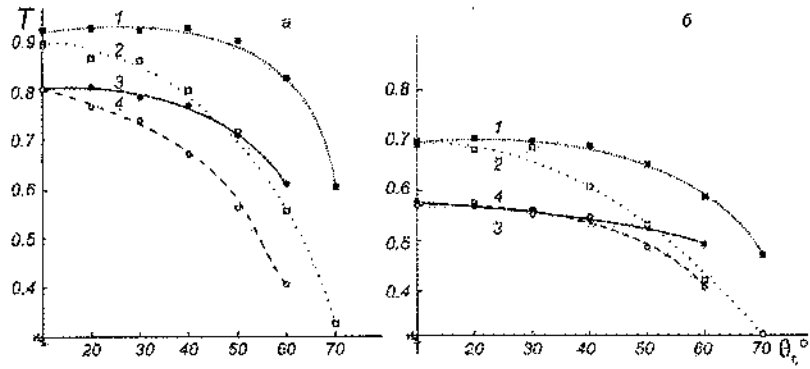


Рис. 1. Двухнаправленные коэффициенты пропускания пленки хитозана (1, 2) и композиции хитозан- C_{60} (3, 4) при зондировании их многомодовым (а) и бесселевым (б) пучками излучения, линейно поляризованного в плоскости падения (1, 3) и в ортогональной ей плоскости (2, 4)

Как следует из эксперимента, введение в пленку фуллеренов приводит к ослаблению зондирующего излучения вследствие его поглощения фуллеренами, так как доля излучения, рассеянного вперед, не превышала 1 %.

Поскольку двухнаправленные коэффициенты пропускания зависят от азимута поляризации зондирующего линейно поляризованного излучения, то пленку можно представить как амплитудно-анизотропный элемент. Мерой анизотропии может служить добротность (Q), которую можно оценить по соотношению: $Q \approx T_{\perp}/T_{\parallel}$.

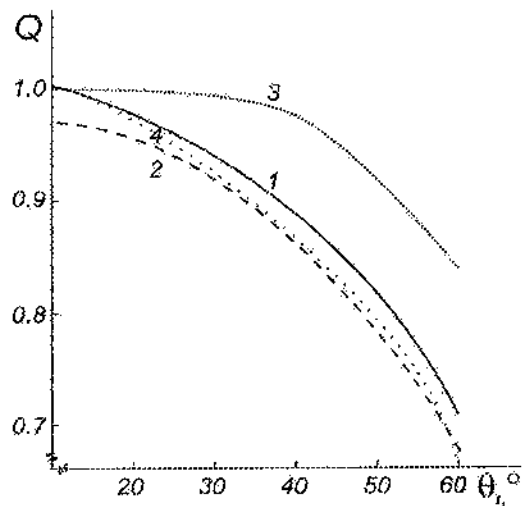


Рис. 2. Добротность пленки хитозана (1, 2) и композиции хитозан- C_{60} (3, 4) при зондировании их бesselевым (1, 3) и многомодовым (2, 4) пучками излучения

Как следует из результатов, приведенных на рис. 2, наименьшей анизотропией обладает пленка хитозана, модифицированного C_{60} , при зондировании ее бesselевым пучком. Добротность пленки исходного хитозана практически не зависит от вида зондирующего пучка. В то же время добротность пленки хитозана, модифицированного фуллеренами C_{60} , существенно различается при зондировании ее многомодовым или бesselевым пучками.

Выводы

1. Введение в пленку фуллеренов приводит к ослаблению зондирующего излучения вследствие его поглощения фуллеренами.
2. Разность добротностей (соотношение T_{\perp}/T_{\parallel}) пленок является чувствительной величиной, отражающей структурные изменения хитозана при введении фуллеренов.

Литература

1. Карпачева, Г.П. Фуллеренсодержащие полимеры / Г.П. Карпачева // Высокомолек. соед. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 1974–1999.
2. Шпилевский, Э.М. Свойства модифицированных фуллеренами полимеров / Э.М. Шпилевский, Л.И. Сальников // XVI Междунар. науч.-техн. конф.: сб. науч. тр., 11 сент. 2010 г. М: ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ». – 2010. – С. 112–121.
3. Кацев, И.Л. Особенности распространения квазибездифракционных световых пучков в сильно рассеивающих средах с поглощением / И.Л. Кацев [и др.] // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36, № 4. – С. 357–362.
4. Длугунович, В.А. Лазерный гониофотометрический Стоксполяриметр / В.А. Длугунович, В.Н. Снопко, О.В. Царюк // Ж. прикл. спектроскопии. – 1999. – Т. 66, № 6. – С. 869–874.

**КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}
В НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРАХ**

**Ш. Туйчиев¹, Б.М. Гинзбург², С. Табаров¹, Ш. Акназарова¹,
А. Мухамад¹, Д. Шерматов¹, Л. Туйчиев¹, С.З. Хосейн
Ободи¹**

¹Таджикский национальный университет, г. Душанбе,
Таджикистан, e-mail: tuichiev@mail.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург,
Россия

Известно, что в растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} в органических и галогенсодержащих растворителях, а также их смесей наблюдается образование молекулярных комплексов (кристаллосольватов) [1–3]. Термическая стабильность кристаллосольватов обуславливает большинство наблюдаемых аномальных свойств растворов, особенно нелинейно-оптических и др. [2–4]. Поскольку в технологии формования фуллеренсодержащих полимеров из растворов используются эти растворители, то в связи с этим возникает проблема обнаружения кристаллосольватов в полимерах и исследования их влияния на структуру и физические свойства полимерного наноструктурированного композита.

В работе исследованы фуллеренсодержащие аморфные полимеры: атактические – полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и кристаллизующиеся – полиэтилен низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП), изотактический полипропилен (ИПП). Из смеси полимеров в таких общих ароматических органических и галогенсодержащих растворителях, как бензол, толуол, ксилол и его изомеры, 1,2-дихлорбензол (ДХБ), бромбензол (БрБ), готовили пленки с различным содержанием фуллере-на C_{60} , концентрацию фуллере-на C_{60} меняли в

интервале 0–10 мас. % Использовали фуллерен C_{60} с химической чистотой 99,7 % и растворители марки «ХЧ». Методика приготовления фуллеренсодержащих растворов и формования пленок в них описана в [6, 7]. Структуру пленок исследовали на дифрактометрах ДРОН-2 и КРМ-1 со щелевой коллимацией первичного пучка, использовали медное излучение, фильтрованное никелем. Тепловые свойства полимерных композитов изучали на термоанализаторе фирмы Netzsch DSC F204 со скоростью нагрева и охлаждения в $10^\circ/\text{мин}$.

На большеугловых рентгенограммах (БР) пленок ПЭНП и ПЭВП, полученных из растворов в различных растворителях, при всех концентрациях фуллерена C_{60} наблюдаются наиболее интенсивные характеристические рефлексы 110 и 200 на углах $2\theta=21,5^\circ$ и $23,8^\circ$ соответственно (рис. 1); размер кристаллитов составляет 5–6 нм.

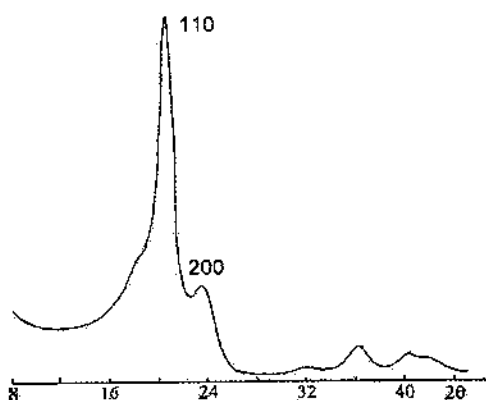


Рис. 1. Большеугловая рентгенограмма ПЭНП, полученная из расплава, из растворов в толуоле, ксилоле, бромбензоле, орто-дихлорбензоле, ПЭНП+10 % C_{60} из толуола, ПЭНП+10% C_{60} из ксилола

С ростом содержания фуллерена в матрице в пределах 1–10 % происходит некоторое уменьшение интенсивности

кристаллических I_K рефлексов в сравнении с исходными, которое обусловлено увеличением поглотительной способности композита. В интервале $C = 0-3\%$ на БР образцов следы молекул фуллерена и их агрегации не обнаруживаются, а при $C > 3\%$ появляются отражения от аморфных и кристаллических агрегатов C_{60} . На малоугловых рентгенограммах (МР) (ПЭНП) в области углов $2\theta = 10,25$ мин наблюдается дискретное рассеяние в виде плато, которому соответствует большепериодная структура с величиной ~ 30 нм. На МР ПЭВП наблюдается только диффузное рассеяние. Интересным является то, что на пленках ПЭНП+ C_{60} и ПЭВП+ C_{60} , полученных из растворов в БрБ и ДХБ, начиная с $C = 5\%$ на БР в области $2\theta = 5-20^\circ$ появляются наиболее сильные рефлексы, которые согласно [5] относятся к кристаллосольватам (КС) фуллерена C_{60} (рис. 2). Максимальная доля КС в образцах ПЭНП и ПЭВП, содержащих 10 % фуллерена, составляет $\sim 8\%$. Аналогичная картина структурных изменений и образование КС наблюдаются в ИПП.

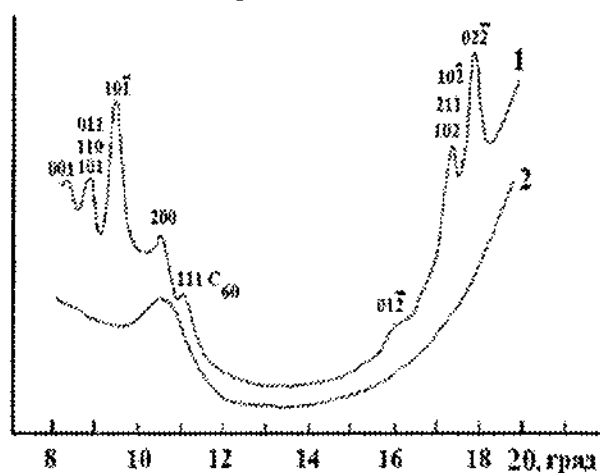


Рис. 2. Большеугловые рентгенограммы ПЭНП+ C_{60} .
 1 – ПЭНП+10 % C_{60} из раствора в бромбензоле;
 2 – ПЭНП+10 % C_{60} из раствора в орто-дихлорбензоле

В образцах ПС и ПММА, полученных из фуллеренсодержащих растворов в БрБ, также наблюдаются идентичные структурные изменения, как в ПЭНП с ростом концентрации C_{60} , но без образования кристаллосольватов фуллерена C_{60} .

Тепловые испытания показали, что в 1-м цикле нагрева DSC-граммы кристаллизующихся полимеров являются мультиплетными, и они свидетельствуют о наличии разного рода элементов структуры композита (рис. 3). Однако во 2-м цикле нагрева DSC-граммы становятся синглетными, и композиты характеризуются единственной температурой перехода (плавления и кристаллизации).

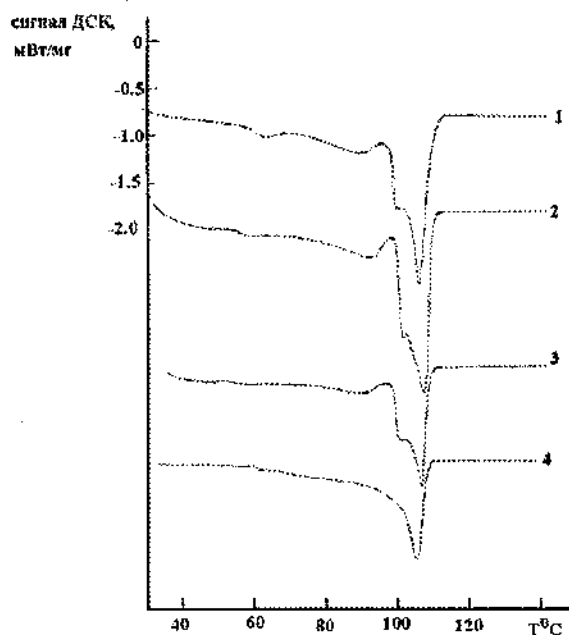


Рис. 3. ДСК-граммы пленок ПЭНП, полученных из раствора ПЭНП в бромбензоле и из общих растворов ПЭНП+ C_{60} в бромбензоле. Концентрация фуллерена равна 0 (кривая 1), 3 (2), 5 (3) и 10 % (4)

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что кристаллосольваты формируются исключительно в кристаллизующихся полимерах, полученных из растворов в галогенсодержащем растворителе – бромбензоле; в аморфных полимерах они практически не образуются и не фиксируются. По-видимому, причиной отсутствия кристаллосольватов в аморфных полимерах является отсутствие кристаллических агрегатов, играющих роль затравок для образования кристаллосольватов фуллерепа C_{60} в матрице.

Литература

1. Avramenko, N.V. Binary systems of C_{60} with positional isomers 1,2- and 1,3- $C_6H_4Br_2$ / N.V. Avramenko [et al.] // *Thermochemica Acta*. – 2001. – Vol. 370 (1-2). – P. 21 – 28.
2. Avramenko, N.V. Thermochemistry of solvated crystals of C_{60} and C_{70} with oxylene / N.V. Avramenko [et al.] // *J. of Thermal Analysis*. – 1998. – Vol. 52. – P. 831 – 836.
3. Stukalin, E.B. Ternary System of C_{60} and C_{70} with 1,2-Dimethylbenzene / E.B. Stukalin [et al.] // *Fullerene Science and Technology*. – 2001. – Vol. 9(1). – P.113 – 130.
4. Avramenko, N.V. Thermochemistry of C_{60} and C_{70} fullerene solvates / N.V. Avramenko [et al.] // *J. of Thermal Analysis*. – 2006. – Vol. 84, no.1. – P. 259 – 262.
5. Стукалин, Е.Б. Термодинамическое исследование твердых сольватов и растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в ароматических растворителях и воде: автореф. дис. ...канд. хим. наук / Е.Б. Стукалин; МГУ. – М., 2003, – 23 л.
6. Туйчиев, Ш. Влияние фуллерепа C_{60} на структуру и механические свойства аморфных полимеров / Ш. Туйчиев [и др.] // – Докл. АН РТ. – 2005. – Т. 48, № 7. – С.92 – 96.
7. Рашидов, Д. Влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена / Д. Рашидов[и др.] // Докл. АН РТ. – 2010. – Т. 53, № 6. – С. 474 – 478.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КИПЯЩЕМ СЛОЕ**

**В.А. Бородуля¹, О.С. Рабинович¹, А.Н. Блинова¹,
В.Л. Кузнецов², А.И. Делидович²**

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

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Сдерживающим фактором широкомасштабного использования наноматериалов в различных прикладных разработках является ограниченная производительность процесса синтеза материала – в установках, реализующих наиболее распространенные методы, она составляет не более 10–100 г/ч. Переход к большим производительностям влечет за собой значительное увеличение размеров и удорожание установок. Кроме того, в таких традиционных методах получения углеродных нанотрубок (УНТ), как плазменное или лазерное испарение углеродных материалов, чрезвычайно велики энергетические затраты, что обуславливает высокую цену продукта.

Технологической проблемой является разработка непрерывного высокопроизводительного процесса [0]. Анализ различных вариантов аппаратурного оформления такого процесса позволяет выделить среди наиболее перспективных технологию каталитического синтеза УНТ в кипящем слое (КС). Известные преимущества КС – однородность полей температуры и концентраций, высокая производительность реактора, достигаемая за счет значительного роста поверхности катализатора, позволяют получать продукт высокого качества, автоматизировать процесс, сделать его экономически эффективным. В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных по рассматриваемому методу синтеза УНТ. Однако необходимо отметить, что, несмотря на определенный прогресс в понимании закономерностей роста отдельных нанотрубок [0], теоретические модели их массового производства в реакторе с кипящим слоем отсутствуют.

В настоящей работе впервые реализована расчетная модель каталитического синтеза УНТ в кипящем слое, основанная на одномерных уравнениях переноса в КС и использующая экспериментальные данные по кинетике роста УНТ в рассматриваемых условиях.

Кинетика каталитического роста УНТ

Для теоретического моделирования каталитического синтеза УНТ предложена простейшая модель кинетики, основанная на обработке экспериментальных данных, полученных для этих катализаторов. В работе использованы количественные данные экспериментальных исследований кинетики роста УНТ на катализаторах, созданных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Предполагается следующий вид кинетики образования УНТ на катализаторе:

$$\frac{dm_{nt}}{dt} = W(T, \eta, C_{CH}) = m_{cat} k(T) f(\eta) X_{CH}^n, \quad (1)$$

где m_{cat} – масса катализатора; X_{CH}^n – объемная доля газообразного углеводорода; $\eta = m_{nt}/m_{nt,max}$, где $m_{nt,max}$ – максимальная масса трубок, получаемая на катализаторе массы m_{cat} ; k – константа скорости синтеза; $k(T)$ – функция, выражающая температурную зависимость скорости процесса; $f(\eta)$ – функция истощения катализатора. Давление газовой смеси в реакторе считается постоянным и близким к атмосферному.

На рис. 1 в качестве примера представлены экспериментальные данные (в виде функции $I(t) = m_{nt}/m_{cat}$) по зависимости выхода УНТ от времени на одном из катализаторов, синтезированных в ИК СО РАН.

Обработка экспериментальных данных проводится по уравнению $I = I_{max} (1 - \exp(-t/t_1))$. Рис. 1 демонстрирует хорошую адекватность такой аппроксимации.

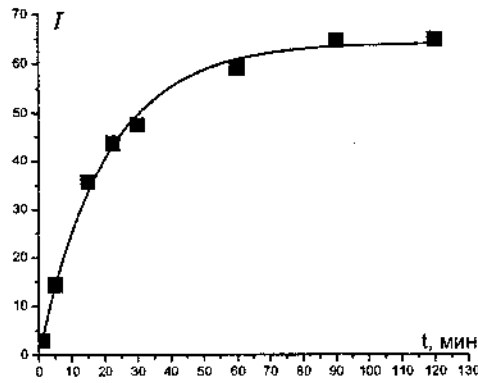


Рис. 1. Изменение выхода УНТ в зависимости от времени синтеза; катализатор SC4-1-FCA9, углеродсодержащий газ – этилен

Анализ температурных зависимостей скорости образования УНТ для рассматриваемого катализатора позволил также определить вид кинетической константы в диапазоне температур 873 – 853 К:

$$k(T) = -\frac{65,0 \ln(6,44 - 0,006346T)}{7,5}, \text{ мин}^{-1}. \quad (2)$$

Полученные кинетические соотношения могут быть использованы для расчетов процесса каталитического синтеза УНТ как в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора, так и в реакторе с кипящим слоем.

Модель каталитического синтеза УНТ в псевдооживленном слое

Вследствие резкого увеличения объема слоя в результате роста нанотрубок на катализаторе процесс реального синтеза нерационально начинать на заправке чистого катализатора; слой малой высоты приводит к неполной конверсии содержащего углерод газа. С целью избежать указанных проблем реальный процесс синтеза УНТ в псевдооживленном слое начинается с загрузки в реактор некоторого количества готовых нанотрубок и

небольшого количества чистого катализатора. Готовые нанотрубки также могут содержать некоторое количество не полностью истощенного катализатора, на котором возможно продолжение синтеза УНТ, но с меньшей скоростью.

Обозначим массу катализатора, который содержится в затравочных нанотрубках, как m_{cat}^0 , а массу введенного в реактор чистого катализатора как m_{cat}^1 . Пусть η_0^0 – степень истощения катализатора в начальный момент в затравочных УНТ, текущая степень его истощения – η_0 ; аналогично, η_1 – текущая степень истощения катализатора, загруженного в реактор в чистом виде. Очевидно, что его начальная степень истощения $\eta_1^0 = 0$.

Исходя из кинетической модели процесса, уравнения для степеней истощения затравочного и чистого катализаторов в реакторе получаются интегрированием кинетического соотношения (1) по высоте слоя H и имеют следующий вид:

$$\frac{d\eta_0}{dt} = \frac{1}{I_{max}} k(T) f(\eta_0) \int_0^H X_1 dy, \quad (3)$$

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \frac{1}{I_{max}} k(T) f(\eta_1) \int_0^H X_1 dy. \quad (4)$$

Масса нанотрубок, образовавшихся из затравочной порции, равна $m_0 = I_{max} m_{cat}^0 \eta_0$, а масса нанотрубок, синтезированных из чистого катализатора, – $m_1 = I_{max} m_{cat}^1 \eta_1$.

Будем также предполагать, что нанотрубки в псевдооживленном состоянии имеют постоянную плотность ρ_0 .

Перейдем к формулировке уравнений, описывающих процессы в газовой фазе. В эту группу уравнений входят уравнения переноса для газовых компонентов и общего массового расхода газа. В простейшем случае в газовой фазе присутствуют три компонента: газ – источник углерода (углеводород), образующийся в результате пиролиза водород и инертный газ (аргон либо азот). Y_i – массовые концентрации газовых компонентов в потоке.

Уравнение для газа – источника углерода:

$$\frac{d(GY_1)}{dy} = -\gamma_1 \left[m_{cat}^0 (1 - \eta_0) + m_{cat}^1 (1 - \eta_1) \right] \rho_0 kF(T) X_1, \quad (5)$$

где G – плотность массового потока газов.

Уравнение для расчета концентрации водорода:

$$\frac{d(GY_2)}{dy} = \gamma_2 \left[m_{cat}^0 (1 - \eta_0) + m_{cat}^1 (1 - \eta_1) \right] \rho_0 kF(T) X_1. \quad (6)$$

В уравнениях (5), (6) γ_1 и γ_2 – стехиометрические коэффициенты в реакции пиролиза углеводорода.

Для инертного газа должно выполняться уравнение сохранения массы:

$$GY_3 = G_0 Y_3, \quad (7)$$

где Y_3 – массовая доля инертного газа.

Сумма массовых концентраций газообразных компонентов:

$$Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1. \quad (8)$$

Уравнение для полного массового расхода газовой смеси:

$$\frac{dG}{dy} = (\gamma_2 - \gamma_1) \left[m_{cat}^0 (1 - \eta_0) + m_{cat}^1 (1 - \eta_1) \right] \rho_0 kF(T) X_{CH}. \quad (9)$$

Наконец, уравнение для расчета текущей высоты слоя в реакторе имеет следующий вид:

$$H = (m_0 + m_1) / S \rho_0, \quad (10)$$

где S – площадь поперечного сечения реактора.

Некоторые результаты моделирования

На рис. 2 и 3 представлены рассчитанные по предложенной модели зависимости конверсии этилена и производительности процесса от степени истощения катализатора в затравочных нанотрубках.

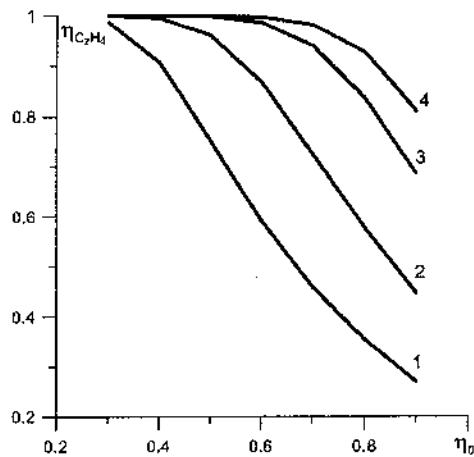


Рис. 2. Зависимость степени конверсии этилена от степени истощения катализатора в затравочных нанотрубках при различных начальных высотах слоя.

1 – $H_0 = 3$ см; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10

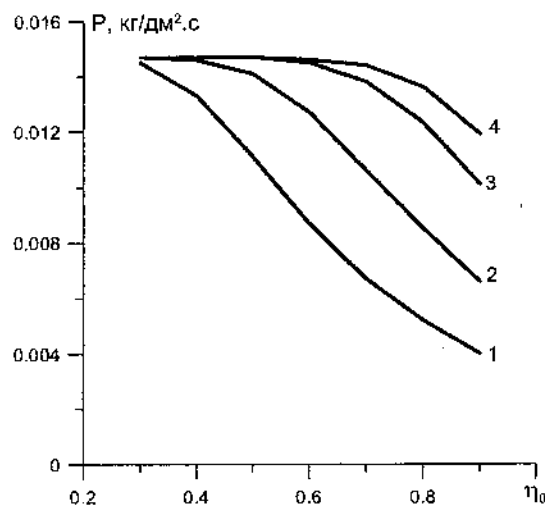


Рис. 3. Зависимость удельной производительности синтеза УНТ (на единицу площади поперечного сечения реактора) от степени истощения катализатора в затравочных нанотрубках при различных начальных высотах слоя.

1 – $H_0 = 3$ см; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10

Приведенные результаты демонстрируют, что путем надлежащего выбора параметров процесса можно обеспечить его высокую производительность и практически полную конверсию используемого углеродсодержащего газа.

Литература

1. Раков, Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // Хим. технологии. – 2003. – № 10. – С. 2 – 6.
2. Фисенко, С. П. Нуклеация в каталитической нанокапле и рост нанопроволок / С.П. Фисенко, Ф.Н. Боровик // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 2. – С. 83 – 89.

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА НА
НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ**

И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, Н.В. Богуш
Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»
г. Минск, Беларусь, e-mail: kushner@bsuir.by

Одним из эффективных методов модификации поверхности и улучшения свойств гальванических покрытий является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) путем внедрения ультрадисперсных частиц алмаза (УДА) в металлическую матрицу. В продолжение работ [1–2] методом гальваностатических включений [3] исследованы начальные стадии электрокристаллизации серебряных покрытий на чужеродной подложке, сформированных при различных условиях осаждения.

Гальванические серебряные покрытия и КЭП серебро–УДА получали из дицианоаргентатного электролита, в который вводили УДА в виде водной суспензии, предварительно активированной ультразвуком. В работе использовали алмазосодержащие порошки марки УДА-ВК с массовой долей окисляемого углерода 0,52 мас. % (I тип) и 32 мас. % (II тип). Электроосаждение проводили как с перемешиванием, так и без перемешивания электролита.

Для изучения начальной стадии электрокристаллизации серебряных покрытий в гальваностатическом режиме сняли зависимости «потенциал–время» (рис. 1) для различных условий электролиза, по которым определили ток зародышеобразования i_3 , за который принимали ток, протекающий через электрод в момент максимального перенапряжения η_m (табл.).

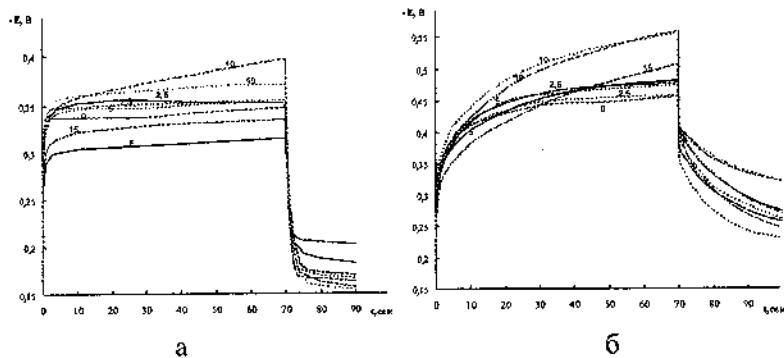


Рис. 1. Хронопотенциограммы для электролитов серебрения с различным содержанием УДА с перемешиванием (а) и без перемешивания (б) (сплошная – тип I, пунктир – тип II)

Далее с помощью феноменологических выражений [3] с использованием методов наименьших квадратов и регрессионного анализа рассчитали основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий, такие как энергия образования трехмерного зародыша E_3 , эффективная межфазная поверхностная энергия σ , которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, скорость образования зародышей. Исходя из условия, что зародыш можно представить в виде шарового сегмента, рассчитали его радиус R_3 и объем V_3 . Результаты расчетов приведены в табл. и на рис. 2.

При электроосаждении без перемешивания электролита с активирующей добавкой происходит снижение энергии образования трехмерного зародыша и значения эффективной межфазной поверхностной энергии, причем они тем меньше, чем больше процентное содержание окисляемого углерода.

Применение УДА позволяет снизить радиус зародышей и увеличить их количество на подложке. Перемешивание электролита приводит к уменьшению количества образующихся зародышей и увеличению их размеров.

**Влияние условий электроосаждения на параметры
зародышеобразования серебряных покрытий**

| Концентрация УДА, г/л | i_k , А/дм ² | E_3 , В | σ , Н/м | R_3 , м $\times 10^{-10}$ | N , 1/м ² с ² |
|------------------------------------|------------------------------|-----------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Электроосаждение без перемешивания | | | | | |
| без УДА | 0,5 | 2,984 | 0,575 | 3,233 | $3,91 \times 10^{17}$ |
| | 1,0 | | | 2,737 | $1,438 \times 10^{19}$ |
| | 1,5 | | | 2,126 | $1,229 \times 10^{21}$ |
| 10 г/л тип I | 0,5 | 2,860 | 0,559 | 2,985 | $1,629 \times 10^{18}$ |
| | 1,0 | | | 2,143 | $5,321 \times 10^{20}$ |
| | 1,5 | | | 1,674 | $1,340 \times 10^{22}$ |
| 10 г/л тип II | 0,5 | 2,731 | 0,542 | 2,763 | $8,427 \times 10^{18}$ |
| | 1,0 | | | 2,078 | $7,038 \times 10^{20}$ |
| | 1,5 | | | 1,636 | $1,227 \times 10^{22}$ |
| Электроосаждение с перемешиванием | | | | | |
| без УДА | 0,5 | 3,578 | 0,649 | 4,705 | $1,524 \times 10^{12}$ |
| | 1,0 | | | 4,098 | $4,246 \times 10^{14}$ |
| | 1,5 | | | 3,727 | $1,317 \times 10^{16}$ |
| 10 г/л тип | 0,5 | 3,693 | 0,662 | 4,610 | $1,183 \times 10^{11}$ |
| | 1,0 | | | 3,553 | $3,242 \times 10^{15}$ |
| | 1,5 | | | 3,239 | $6,76 \times 10^{16}$ |
| 10 г/л тип II | 0,5 | 3,756 | 0,670 | 4,835 | $1,744 \times 10^{10}$ |
| | 1,0 | | | 3,962 | $9,792 \times 10^{13}$ |
| | 1,5 | | | 3,522 | $7,613 \times 10^{15}$ |

При перемешивании электролита наблюдается увеличение E_3 и σ в электролитах с дисперсной фазой (наибольшие значения получены с УДА II типа). При плотности тока 1–1,5 А/дм² скорость зародышеобразования в электролите с УДА I типа в 5,1–7,6 раза выше, чем для серебра. Скорость образования зародышей в электролите с 10 г/л УДА II типа ниже, чем в двух первых случаях.

Движущиеся наночастицы алмаза, с одной стороны, активируют поверхность катода и способствуют увеличению количества центров кристаллизации, а с другой – большое количество адсорбированных частиц (особенно II типа) экранирует поверхность и затрудняет зародышеобразование (увеличивается E_3).

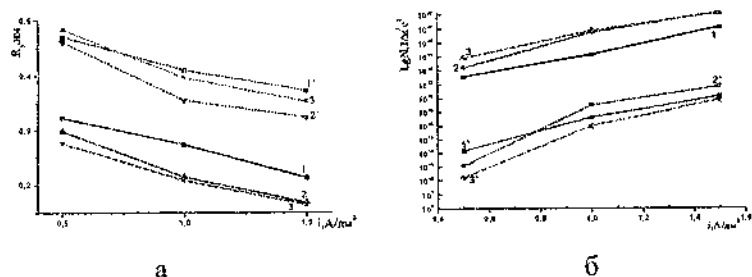


Рис. 2. Влияние концентрации УДА на размер (а) и скорость образования (б) зародышей серебряного покрытия без перемешивания (1–3) и с перемешиванием (1'–3') электролита: 1, 1' – Ag; 2, 2' – 10 г/л УДА (I тип); 3, 3' – 10 г/л УДА (II тип)

Эти результаты хорошо согласуются с вольтамперными характеристиками изучаемых процессов (рис. 3). Частицы УДА как типа I, так и типа II в количестве 2,5–10 г/л оказывают на катод одновременно деполяризующее (вследствие движения частиц, уноса пузырьков водорода и абразивного удаления адсорбционного слоя с поверхности электрода) и поляризующее (из-за адсорбции частиц, экранирования растущего осадка, диффузионного ограничения) действие.

Перемешивание электролита способствует ускорению доставки ионов и дисперсных частиц к поверхности катода вследствие абразивного действия движущихся частиц УДА. Это, в свою очередь, обуславливает сильное снижение поляризации электродов. Для электролита без УДА и с низким содержанием дисперсной фазы слабое перемешивание приводит к существенной деполяризации катодного процесса. Увеличение интенсивности перемешивания электролита слабо влияет на

процесс выделения серебра. При повышении концентрации УДА до 10 г/л слабое перемешивание электролита менее эффективно, его действие усиливается с ростом интенсивности. Это может быть обусловлено большой концентрацией частиц, оказывающей сильное ингибирующее действие вследствие адсорбции и экранирования поверхности. Абразивное действие частиц усиливается с увеличением интенсивности перемешивания.

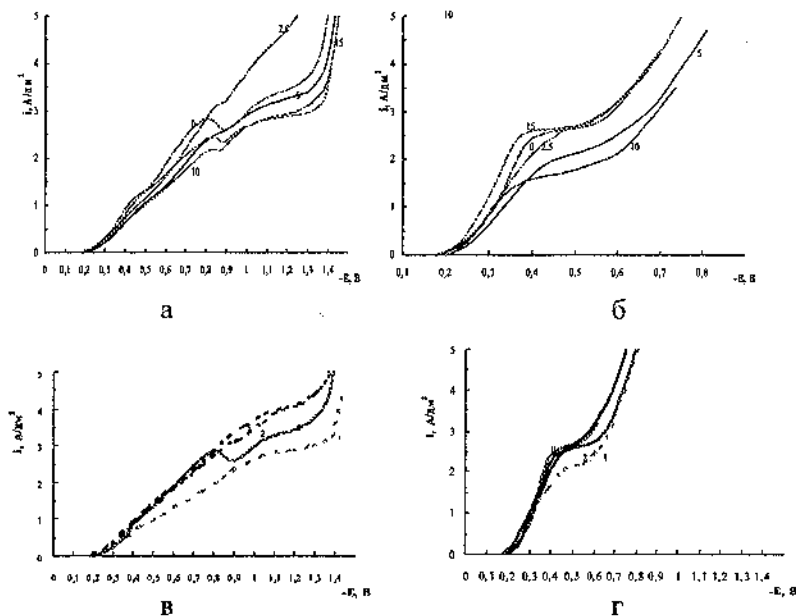


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые, снятые в электролите серебрения без (а, в) и с перемешиванием (б, г): а, б – УДА I типа, г/л; в, г – УДА II типа, г/л

Адекватность результатов расчета подтверждают проведенные исследования поверхности серебряных покрытий и КЭП серебро-УДА с помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопов (рис. 4). Установлено, что при осаждении серебряного покрытия осадок

имеет крупнозернистую, неравномерную по величине зерна структуру. Введение в состав электролита УДА и увеличение плотности тока электроосаждения способствуют уменьшению размера возникающих зародышей и увеличению их количества на катоде. При этом распределение зародышей по поверхности подложки становится более равномерным.

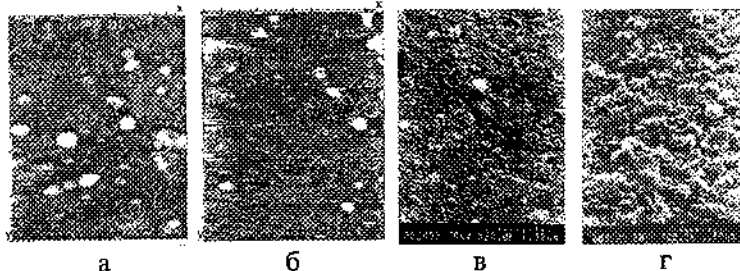


Рис. 4. АСМ (а, б) и СЭМ (в, г) снимки поверхности серебряных покрытий (а, в) и КЭП серебро-УДА (б, г), $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$, время осаждения – 2 с

Литература

1. Хмель, А.А. Композиционные электрохимические покрытия, модифицированные наночастицами ультрадисперсного алмаза / А.А. Хмель, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, СВАРКА: материалы докладов IX МНТК, Минск, Беларусь, 28–29 сент. 2010 г. – Минск, 2010. – С. 254 – 255.
2. Кузьмар, И.И. Особенности процесса электрокристаллизации из электролита никелирования, модифицированного частицами ультрадисперсного алмаза / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмель // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: сб. материалов III МНТК. – Новополоцк, 2004. – С. 167 – 170.
3. Рудой, В.М. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В.М. Рудой [и др.] // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 566–570.

**ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОГО
И ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА**

**А.Г. Колмаков¹, А.А. Зверев¹, В.И. Антипов¹,
Л.В. Виноградов¹, М.Л. Хейфец², С.В. Кухта³**

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
РАН, г. Москва, Россия, e-mail: kolmakov@imet.ac.ru

² Президиум НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, e-mail: mlk@mail.ru

³ Полоцкий государственный университет,

г. Новополоцк, Беларусь, e-mail: koukhata@mail.ru

Введение

В качестве перспективы развития многоуровневого системного подхода в материаловедении можно рассматривать мультифрактальный и вейвлетный анализ [1, 2]. Изучение отклика структуры наноматериала на внешнее воздействие позволяет рассматривать нестационарные сигналы во времени или в пространстве и выделять локальные особенности процессов структурообразования, например, распределение полей температуры, давления, профили поверхности разрушения, профили распределения химических элементов и др. [3, 4].

Вместе с тем необходимо отметить, что традиционные методы, такие как физико-химический анализ, не изжили себя и находят широкое применение при изучении наноструктурных материалов. Осознание существенного влияния дисперсности материалов и особенностей их микроструктуры позволило в последнее время дополнить физико-химический анализ принципами самоорганизации диссипативных структур в неравновесных условиях синтеза и деструкции материалов [5, 6].

В настоящее время физико-химический анализ, мультифрактальный и вейвлет-анализ составляют основу системно-

го подхода к анализу структурообразования наноматериалов, технологий их синтеза и деструкции [7, 8].

Мультифрактальный анализ структур

Методы определения фрактальных размерностей с использованием представлений о регулярных фракталах для описания или моделирования природных структур достаточно разнообразны [9, 10]. Однако модельные регулярные фрактальные структуры, которые можно построить с помощью рекуррентных (повторных) процедур разбиения или сложения, малоприспособлены для моделирования природных объектов, так как, обладая дискретным набором размерностей, они не могут охватить всего имеющегося разнообразия. Реальные структуры наноматериалов являются стохастическими фракталами, т. е. самоподобными только в среднем. Поэтому считается, что самоподобные диссипативные структуры не поддаются простому анализу на основе исследования одного только геометрического самоподобия с использованием величины фрактальной размерности [9, 10]. В природе нет абсолютно фрактальных или нефрактальных структур. Все структуры рассматриваются как потенциально мультифрактальные с той или иной степенью адекватности применения мультифрактального описания [10, 11].

Основой мультифрактального подхода к количественному описанию структур различной природы является построение тем или иным способом меры множества, аппроксимирующего изучаемую структуру. Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру (вес) соответственно природе объекта (доли массы, площади, энергии и др.).

Описание структур с использованием вейвлет-анализа

Вейвлетный анализ представляет собой особый тип линейного преобразования сигналов и отображаемых этими сигналами физических данных о процессах и физических свойствах

природных сред и объектов. Вейвлетные функции базиса позволяют сконцентрировать внимание на тех или иных локальных особенностях анализируемых процессов, которые не могут быть выявлены с помощью традиционных преобразований Фурье и Лапласа [1, 2]. В первую очередь это касается полей температуры, давления, различных профилей, рельефа и других физических величин. Принципиальное значение имеет возможность вейвлетов анализировать нестационарные сигналы с изменением компонентного содержания во времени или в пространстве.

Одна из главных и особенно плодотворных идей вейвлетного представления сигналов на различных уровнях декомпозиции (разложения) заключается в разделении функций приближения к сигналу на две группы: аппроксимирующую – грубую, с достаточно медленной временной динамикой изменений, и детализирующую – с локальной и быстрой динамикой изменений на фоне плавной динамики, с последующим их дроблением и детализацией на других уровнях декомпозиции сигналов [3]. Это возможно как во временной, так и в частотной областях представления сигналов вейвлетами.

Отображение вейвлет-преобразования

Результатом вейвлет-преобразования одномерного числового ряда (сигнала) является двумерный массив значений коэффициентов $C(a, b)$. Распределение этих значений в пространстве (a, b) – временной масштаб, временная локализация – дает информацию об изменении во времени относительного вклада в сигнале t вейвлетных компонент разного масштаба и называется спектром коэффициентов вейвлет-преобразования, масштабно-временным (частотно-временным) спектром или просто вейвлет-спектром. Спектр $C(a, b)$ одномерного сигнала представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Наиболее распространенный способ отображения – проекция на плоскость ab с изолиниями (изоуровнями), что позволяет проследить изменения коэффициентов на разных масштабах во времени, а

также выявить картину локальных экстремумов этих поверхностей («холмов» и «впадин»), так называемый «скелет» (skeleton) структуры анализируемого процесса.

При анализе сигналов вейвлетами четного типа гармоническим сигналам обычно соответствуют яркие горизонтальные полосы вейвлетных спектров на доминирующих частотах вейвлетов, совпадающих с частотой гармоник сигналов. Нарушения гладкости сигналов фиксируются вертикальными полосами, пики в сигналах выделяются максимумами, а впадины – минимумами вейвлетных коэффициентов. Вейвлеты нечетного типа более резко реагируют на скачки и быстрые изменения в сигналах, отмечая их максимумами или минимумами в зависимости от знака дифференциалов. Чем резче выражены особенности сигналов, тем сильнее они выделяются на спектрограммах.

WAVE-вейвлет

$$\psi(t, a, b) = \frac{-1,786 t - b}{\sqrt{2} a} \exp \left[-\left(\frac{t-b}{a} \right)^2 \right] \quad (1)$$

относится к нечетным функциям, его спектр является мнимым.

MHAT-вейвлет:

$$\psi(t, a, b) = \frac{1,031}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \exp \left[-\left(\frac{t-b}{a} \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{t-b}{a} \right)^2 \cdot \exp \left[-\left(\frac{t-b}{a} \right)^2 \right] \right\} \quad (2)$$

симметричен, его спектр представлен только действительной частью и хорошо локализован по частоте, нулевой и первый моменты вейвлета равны нулю. Применяется для анализа сложных сигналов.

Анализ вейвлет-спектров

Вейвлет-спектр исходного сигнала сильно зависит от материнского вейвлета и является разложением исходного сигнала по масштабам частоты и времени материнского вейвлета. Поэтому выбор материнского вейвлета является одной из самых важных

задач исследователя, так как при ненадлежащем выборе материнского вейвлета можно просто не увидеть искомые особенности исходного сигнала.

Для дальнейшего анализа вейвлет-спектра введем так называемый «идеальный» сигнал, представляющий собой постоянный профиль с высотой, принятой для удобства равной среднему значению по всем сигналам, участвующим в эксперименте. Выбор константы высоты «идеального» профиля не имеет принципиального значения, однако для корректного сравнения результатов различных исследований следует полагать ее одинаковой, более того, сравнение результатов с разными константами не имеет смысла.

Использование вейвлет-спектра, получающегося в результате дискретного или непрерывного вейвлет-преобразования временного ряда, позволяет получать информацию об эволюции во времени относительного вклада подструктур различного масштаба в свойства материала. Так, вейвлет-анализ снимаемых с изображений образцов материала одномерных сигналов может быть использован для исследования самоподобия и иерархичности протекающих в материале процессов.

Заключение

Рекомендован мультифрактальный подход к количественному описанию структур различной природы, заключающийся в построении меры множества, аппроксимирующего изучаемую структуру. Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру соответственно природе объекта.

Предложено использовать вейвлет-анализ для описания наноструктур материалов. Определены свойства и параметры вейвлет-анализа, влияющие на описание материалов. Показано, что использование вейвлет-спектра, полученного в результате дискретного или непрерывного вейвлет-преобразования временного ряда, позволяет получать информацию об эволюции во времени относительного вклада подструктур различного масштаба.

Литература

1. Блаттер, К. Вейвлет-анализ. Основы теории / К. Блаттер. – М., 2004. – 280 с.
2. Левкович-Маслюк, Л. Введение в вейвлет-анализ/Л. Левкович-Маслюк, А. Переберин. – М.: ГрафиКон'99, 1999.– 280 с.
3. Колмаков, А.Г. Применение современных математических методов для системного описания структур материалов / А.Г. Колмаков, А.А. Зверев // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет: сб. науч. тр. / под ред. акад. К.А. Солнцева. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 660 – 675.
4. Технологические основы управления качеством машин: библиотека технолога / А.С. Васильев [и др.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 256 с.
5. Хейфец, М.Л. Проектирование процессов комбинированной обработки: Библиотека технолога/ М.Л. Хейфец. – М.: Машиностроение, 2005. – 272 с.
6. Хейфец, М.Л. Формирование свойств материалов при послойном синтезе деталей / М.Л. Хейфец. – Новополоцк: ПГУ, 2001. – 156 с.
7. Синергетические аспекты физико-химических методов обработки / А.И. Гордиенко [и др.]. – Минск: ФТИ НАНБ, 2000. – 172 с.
8. Акулович, Л.М. Самоорганизация процессов упрочняющей обработки / Л.М. Акулович, В.С. Ивашко, М.Л. Хейфец. – Минск: Нар. кн., 2008. – 236 с.
9. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова [и др.]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
10. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 116 с.
11. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature / B.B. Mandelbrot. – New York: Freeman, 1983.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий,
Г.Д. Ильницкая, Г.К. Козина, Л.А. Фролова**
Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Ук-
раины, г. Киев, Украина
E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

Наиболее перспективной торговой маркой углеродных нанотрубок (УНТ) является «Таунит». В настоящее время фирма «Алит» синтезирует УНТ методом пиролиза (CVD-синтез) с применением катализаторов на основе соединений никеля и магния, разработанных фирмой «Таунит» [1–3]. Продукт синтеза УНТ состоит из углеродных нанотрубок, металлических и неметаллических примесей, аморфного углерода.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных видов химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

Были проведены следующие виды химической обработки УНТ:

- раствором соляной кислоты (УНТ1);
- смесью концентрированных соляной и азотной кислот образца УНТ1 (УНТ2);
- смесью хромовой и серной кислот образца УНТ2 (УНТ3).

На каждом этапе отбирали пробы образцов и определяли их физико-химические показатели.

Массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость, пикнометрическую плотность определяли прибором «AutoPycnometer-1320» по методикам [4]. Гранулометрические характеристики образцов УНТ оценивали с помощью лазерного

микроанализатора размера зерен «LMS-30» фирмы «Seishin» (Япония). Адсорбционно-структурные исследования проводили с помощью газодсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA).

Масс- и термодесорбционные спектры снимали с использованием масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600 °С со скоростью нагрева 30 град/мин при вакууме 10^{-6} Па [5].

Природу примесей исследовали рентгеноспектральным анализом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена микроструктура образца УНТ1, основным элементом которой является сплетение многостенных нанотрубок, а основными примесями – никель, кислород, кальций и хлор.

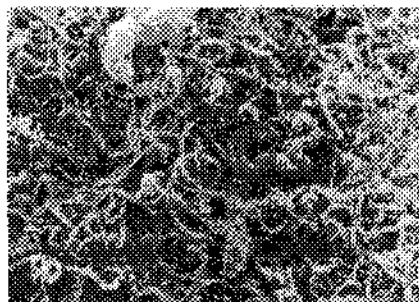


Рис. 1. Микроструктура образца УНТ1. $\times 10000$

Основные физико-химические показатели углеродных нанотрубок приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что в результате обработки образцов УНТ1 растворами соляной и азотной кислот у образцов УНТ2 и УНТ3 содержание металлических примесей снизилось с 1,4 до 0,17 %, о чем свидетельствует уменьшение в десять раз удельной магнитной восприимчивости. Обработка раствором хромовой и серной кислот образца УНТ2 позволила полностью удалить аморфный углерод (УНТ3).

Физико-химические показатели образцов УНТ

| Показатель | УНТ1 | УНТ2 | УНТ3 |
|--|--------|-------|-------|
| Содержание металлических примесей, % (по массе) | 1,40 | 0,17 | 0,17 |
| Содержание аморфного углерода, % (по массе) | 7,2 | 5,0 | 0 |
| Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^8$, м ³ /кг | 103,7 | 9,7 | 19,6 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 113,62 | 138,4 | 153,8 |
| Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/г-моль | 40,51 | – | 52,39 |

Методы химической обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца и составляющего поверхность нанотрубок, значительно меньше соответствующих характеристик для сферической поверхности, содержащей некоторое количество пятичленных колец. А значит, удаление аморфного углерода происходит за счет поверхностного слоя.

На рис. 2 сопоставлены значения величин удельной поверхности, общей пористости, энергии адсорбции и среднего диаметра образцов трубок. Из данных рисунка следует, что вследствие химической обработки УНТ1 удельная поверхность, общая пористость и средний диаметр образцов УНТ2 и УНТ3 повышаются. Величина энергии адсорбции образцов УНТ2 и УНТ3 в 1,7 раза ниже, чем исходного образца УНТ1, что связано, по-видимому, с уменьшением количества активных адсорбционных центров аморфного углерода. Для УНТ1 характерна как микро-, так и мезопористость. После химической обработки объем микропор образца УНТ3 в 2,5 раза превышает объем микропор образца УНТ1.

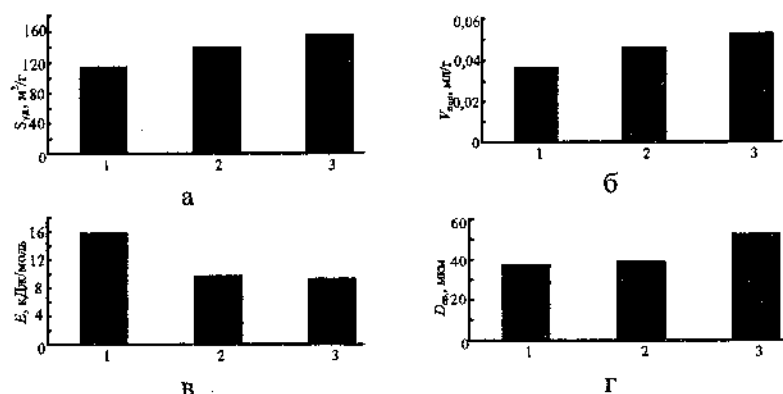
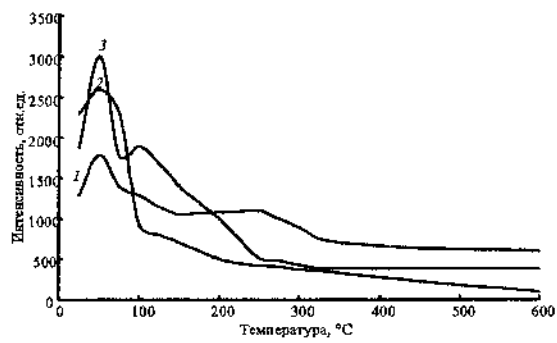


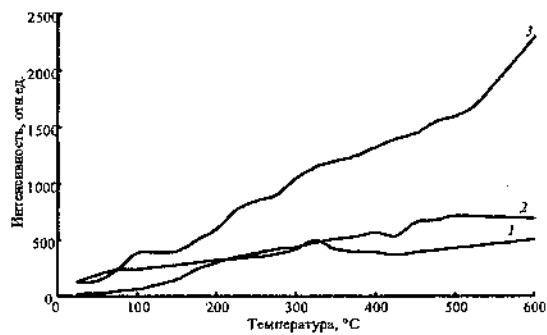
Рис. 2. Адсорбционно-структурные характеристики образцов УНТ-1 (1), УНТ-2 (2), УНТ-3 (3): удельной поверхности (а), общей пористости (б), энергии адсорбции (в), среднего диаметра сплетений нанотрубок (г)

Особый интерес представляли исследования поверхности образцов УНТ с помощью масс-спектрометрии. Основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности частиц УНТ, были пары воды, монооксид (СО) и двуоксид (СО₂) углерода. В незначительных количествах присутствовал атомарный и молекулярный кислород. На рис. 3 приведены кривые десорбции паров воды, монооксида и двуоксида углерода на образцах УНТ. Пары воды для всех образцов имеют максимум при температуре 50 °С, что соответствует физической десорбции адсорбированной воды. Второй максимум зафиксирован на образце УНТ2 при температуре 100 °С и также соответствует десорбции физически связанной воды. На образце УНТ1 при температуре 250 °С наблюдается максимум десорбции химически связанной воды.

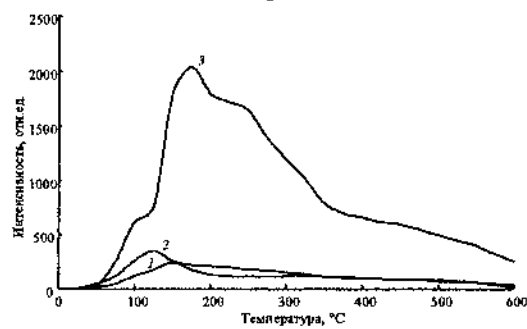
Максимальное количество СО фиксируется на образцах УНТ3 (рис. 3, б). Кривые десорбции СО на образцах УНТ1 и УНТ2 близки по значениям.



а



б



в

Рис. 3. Термодесорбционные спектры паров воды (а), оксида углерода (б) и двуоксида углерода (в) на образцах УНТ1 (1), УНТ2 (2), УНТ3 (3)

На образце УНТ3 при температуре 200 °С наблюдается максимум (рис. 3, в). При этом интенсивность десорбции CO_2

для УНТЗ выше интенсивности десорбции для образцов УНТ1 и УНТ2 на два порядка. Наблюдаемое повышенное количество СО и СО₂ на образце УНТЗ, по-видимому, связано как с окислением аморфного углерода, так и с возможным окислением поверхностного слоя наноуглеродных трубок.

Выводы

Показано, что вследствие химической обработки образцов УНТ1 растворами соляной и азотной кислот содержание металлических примесей снижается с 1,4 до 0,17 %, а обработка образцов УНТ2 раствором хромовой и серной кислот позволяет полностью удалить аморфный углерод (УНТЗ).

Установлено, что химическая обработка УНТ повышает удельную поверхность, общую пористость и снижает энергию адсорбции.

Установлено, что на поверхности всех образцов УНТ фиксируются физически адсорбированные пары воды, а на УНТЗ наблюдается повышенное количество моно- и диоксида углерода.

Литература

1. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин.—М.: Машиностроение, 2007.—316 с.
2. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие / Э.Г. Раков – М.: Логос, 2006. – 376 с.
4. Богатырева, Г.П. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ /Г.П. Богатырева [и др.]; под ред. Г. П. Богатыревой. – Киев: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
5. Богатырева, Г.П. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикророшки / Г. П. Богатырева [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 2. – С. 65–72.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀, СФОРМИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

В.П. Казаченко¹, И.В. Рязанов¹, Г.К. Жавнерко²

¹Белорусский государственный университет транспорта,
г. Гомель, Беларусь

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск

Наиболее распространенными способами получения полимеров фуллерена C₆₀ являются облучение светом в ультрафиолетовом-видимом диапазоне спектра в отсутствие кислорода, квазигидростатическое сжатие при повышенных температурах, облучение электронным потоком, допирование атомами щелочных металлов, высокоскоростное вибрационное перемалывание [1]. Тонкие покрытия из полимеров C₆₀ обычно получают в двухстадийном процессе, который включает вакуумное термическое напыление из ячейки Кнудсена с последующей полимеризацией осажденного слоя потоком фотонов или электронов [2, 3].

В методе электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) осаждение покрытия совмещается с его полимеризацией, что позволяет уменьшать время формирования полимеризованного слоя и получать однородную по толщине структуру покрытия [4].

Покрытия полимеризованного C₆₀ толщиной 100–200 нм осаждались в высоком вакууме (5×10^{-3} Па) из активной газовой фазы, полученной диспергированием спрессованной мишени исходного фуллерита C₆₀ потоком электронов с энергией 1–1,5 кэВ и плотностью тока на мишени порядка 10 мА/см².

Как было показано ранее [5], слои C₆₀, осажденные методом ЭЛД, содержали порядка 80 мас. % полимеризованной фазы с

преобладанием димеров и линейных полимерных цепочек. Наличие нескольких процентов положительных ионов C_{60}^+ в продуктах диспергирования фуллерита позволяло осаждать покрытия с ионным ассистированием путем подачи отрицательного электростатического потенциала на подложку во время формирования покрытия. Бомбардировка осаждающегося слоя ионами C_{60}^+ с энергией 100–300 эВ приводила к существенному увеличению сшивки покрытия и образованию новой фазы трехмерно-сшитого полимера C_{60} .

Исследование оптических свойств полимерных покрытий C_{60} , осажденных на подложках из синтетического плавленого кварца, проводили в ультрафиолетовом-видимом диапазоне на спектрофотометре Jasco V630. Для измерения электрических свойств покрытия осаждали на кварцевые подложки с тонкопленочными никелевыми электродами встречно-штыревого типа. Вольтамперную характеристику осажденного слоя получали сначала *in situ* в высоком вакууме и затем после хранения в атмосферных условиях (295 К, влажность 30 %) в течение нескольких дней. Электрические и магнитные свойства покрытий также были исследованы на микро/наноуровне при помощи C-AFM (conductive atomic force microscopy) и MFM (magnetic force microscopy) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope-3D Multimode (Veeco) с использованием проводящих PtIr зондов и зондов с ферромагнитным покрытием CoCr соответственно. Для сканирующей зондовой микроскопии покрытия осаждались на подложки из монокристалла кремния с термически осажденным подслоем алюминия толщиной ≈ 100 нм.

Анализ спектров пропускания в ультрафиолетовой-видимой области покрытий, осажденных при различных потенциалах подложки (рис. 1), показал, что четыре слабо выраженных пика исходного фуллерена 2,7, 3,7, 4,6 и 5,6 эВ наблюдались только в спектре покрытия, осажденного без ионного ассистирования. Спектры же покрытий, осажденных на подложку, находившуюся под отрицательным потенциалом, представляли

собой широкий континуум с максимумом поглощения в районе 5 эВ. Ширина запрещенной зоны осажденных покрытий, оцененная по краю поглощения описанных спектров, уменьшалась с увеличением энергии ассистирующих ионов C_{60}^+ с $\approx 2,30$ эВ до $\approx 2,14$ эВ и, соответственно, с увеличением степени сшивки покрытия (вставка на рис. 1).

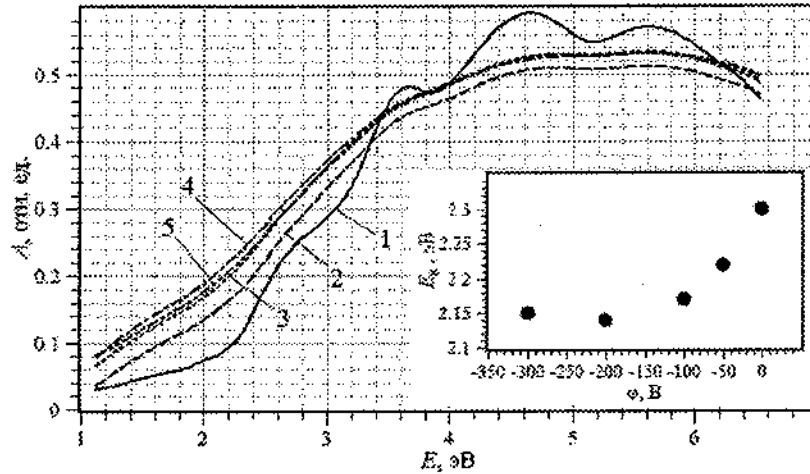


Рис. 1. Оптические спектры поглощения полимерных покрытий C_{60} , осажденных при различных потенциалах подложки (1 – 0 В; 2 – -50 В; 3 – -100 В; 4 – -200 В; 5 – -300 В). На вставке – ширина запрещенной зоны покрытий, определенная по краю поглощения спектров

Вольтамперная характеристика покрытия трехмерно-сшитого полимера C_{60} , осажденного на подложку, которая находилась под потенциалом -300 В, являлась нелинейной, что свидетельствует о наличии барьера Шоттки между никелевыми электродами и материалом покрытия. Собственное удельное сопротивление покрытия было определено по наклону линейного участка вольтамперной характеристики, который характеризует поведение системы после достижения определенной

напряженности электрического поля (порядка 10^4 В/см) и преодоления потенциального барьера на границе электрод/покрытие. Удельное сопротивление покрытия, измеренное сразу после нанесения *in situ* имеет значение порядка 50 Ом·см. После напуска атмосферы в вакуумную камеру и последующего хранения в атмосферных условиях в течение нескольких дней его значение увеличивается до $\approx 10^4$ Ом·см (рис. 2). Следует отметить, что эта величина существенно ниже удельного сопротивления тонких аморфных пленок неполимеризованного C_{60} , которое по данным различных источников может быть равным $\approx 10^7-10^{14}$ Ом·см.

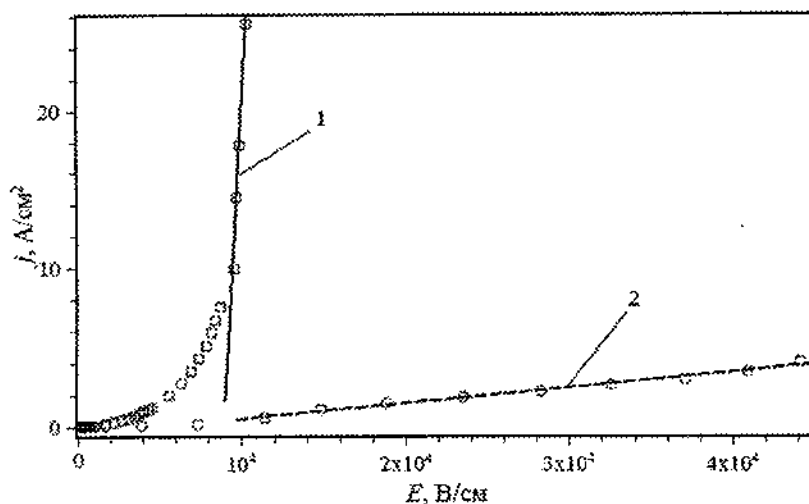


Рис. 2. Вольтамперная характеристика покрытия трехмерно-сшитого полимера C_{60} *in situ* (1) и после хранения в атмосферных условиях в течение нескольких дней (2)

Исследование электрических свойств покрытий на микро/наноуровне с помощью сканирующей зондовой микроскопии показало наличие двух фаз, существенно отличающихся по проводимости (рис. 3). Получение вольтамперных характеристик с

помощью С-AFM в различных точках поверхности покрытия выявило, что удельное сопротивление проводящей фазы (светлые области на карте тока) составляет $\approx 10^4$ Ом·см, что хорошо согласуется с макроскопическими электрическими измерениями, проведенными на подложках со встречно-штырьевыми электродами. По нашему мнению, фаза с низкой электрической проводимостью образуется в результате воздействия окружающей среды, которое может приводить к деполимеризации, допированию кислородом и окислению материала покрытия. В то же время высокую проводимость слоя в целом обеспечивает перколяционная сеть полимеризованной фазы.

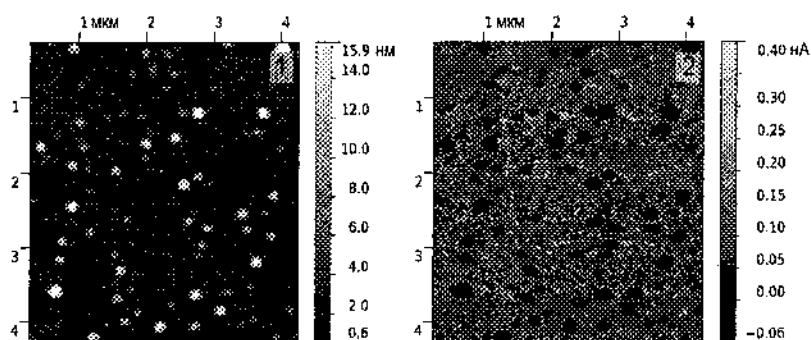


Рис. 3. С-AFM изображения покрытия трехмерно-сшитого полимера C_{60} после хранения в атмосферных условиях в течение нескольких дней (1 – топография; 2 – токовый контраст)

Исследование покрытия трехмерно-сшитого полимера C_{60} методом MFM выявило наличие стабильного магнитного контраста (рис. 4). Данная методика является двухпроходной, в которой карта магнитных свойств формировалась во время второго прохода, когда сканирование производилось на строго заданной высоте над поверхностью образца, исключая влияние топографического контраста на результаты магнитных измерений. Отметим также, что согласно предыдущим масс-спектроскопическим исследованиям количество примесей фер-

ромагнитных элементов в покрытии незначительно и, по нашему мнению, они не могли повлиять на полученный магнитный контраст.

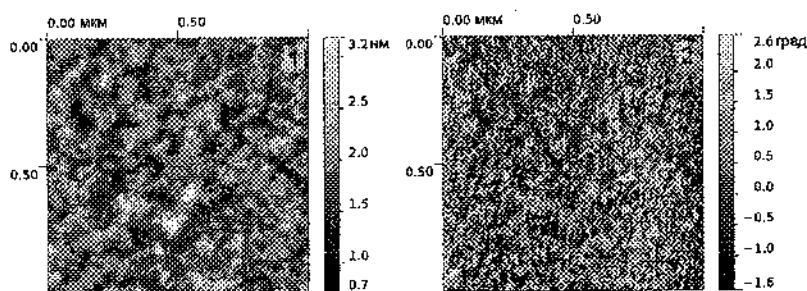


Рис. 4. MFM изображения покрытия трехмерно-шитого полимера C_{60} после хранения в атмосферных условиях в течение нескольких дней (1 – топография; 2 – магнитный контраст)

Отметим, что аналогичный магнитный контраст был ранее обнаружен в работе [5] для двумерных полимеров C_{60} , которые были синтезированы методом квазигидростатического сжатия при повышенной температуре в условиях, граничащих с коллапсом фуллереновых молекул в образце. По нашему мнению, стабильный магнитный контраст для покрытий, полученных в условиях ассистирования ускоренными ионами C_{60}^+ , обусловлен неспаренными электронами, появляющимися из-за дефектов полимерной структуры материала покрытия.

Литература

1. Eklund, P.C. Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites / P.C. Eklund, A.M. Rao. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 396 с.
2. Onoe, J. In situ high-resolution infrared spectroscopy of a photopolymerized C_{60} film / J. Onoe, K. Takeuchi // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, no. 9. – P. 6167 – 6171.

3. Hara, T. In Situ Fourier-Transform Infrared Study of Electron-Irradiation-Induced Reaction in a C_{60} Film / T. Hara [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, no. 4 A. – P. 18721876.
4. Kazachenko, V. Structure of C_{60} polymer coatings deposited via electron-beam dispersion of fullerite / V. Kazachenko, I. Ryazanov // Phys. Solid State. – 2009. – Vol. 51, no. 4. – P. 870 – 875.
5. Razanau, I. Thin polymerized C_{60} coatings deposited in electrostatic field via electron-beam dispersion of fullerite / I. Razanau, T. Mieno, V. Kazachenko // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 519, no. 4. – P. 1285 – 1292.
- 6 Han, K.-H. Magnetic properties of carbon phases synthesized using high-pressure high-temperature treatment / K.-H. Han // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72, no. 22. – P. 1 – 7.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
ПРИСУТСТВИИ ЭКЗОМОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФУЛЛЕРЕНОВ**

**Е.В. Полункин¹, Р.С. Жила¹, Т.М. Каменева¹,
П.А. Трошин²**

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН
Украины, г. Киев, Украина, e-mail: polunkin@i.ua

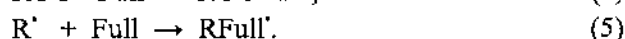
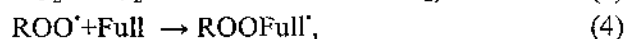
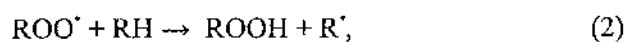
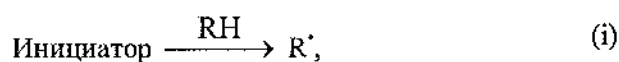
²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,
Россия

Интенсивные исследования свойств фуллеренов связаны с созданием в 1990 г. относительно простой и эффективной технологии их производства [1]. Молекулы-кластеры C_{60} в химических превращениях могут выступать как электронно-дефицитные суперполиолефины, поэтому способны ингибировать радикально-цепное окисление органических соединений и технических продуктов на их основе. Это дает возможность в перспективе использовать фуллерены в качестве антиоксидантов. Целью данной работы является установление закономерностей ингибирования радикально-цепного окисления бензилового спирта галогенпроизводными фуллеренами.

Экспериментальная часть. Ингибирующее действие фуллеренов C_{60} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}Cl_6$ изучалось на примере реакции окисления бензилового спирта. Цепной механизм этой реакции подробно изучен в работах [2, 3]. Бензиловый спирт, содержащий 50 об. % хлорбензола и $1,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила, окислялся при температуре 50 °С. Бензиловый спирт марки «ч» очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей вакуумной дистилляцией в

атмосфере аргона. Хлорбензол очищали по известной методике [4]. На манометрической установке измерялась скорость окисления по поглощению кислорода. В отсутствие ингибитора скорость поглощения кислорода (W_0) равна $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Константу скорости иницирования ($k_i = 1,63 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, 50 °С) рассчитывали согласно данным [5].

Результаты исследований и их обсуждение. Нами ранее было показано, что фуллерен C₆₀ тормозит авто- и инициированное окисление органических субстратов (бензиловый спирт, гексаметилтриамидофосфат, метилолеат, моторные масла, биодизель и др.) [6]. Известно, что при окислении бензинового спирта образуются и участвуют в элементарных стадиях два типа свободных радикалов: алкильные R[•] (C₆H₅C[•]HOH) и пероксильные ROO[•] {C₆H₅C(OO[•])HOH} [2, 3, 6]. Ключевыми в процессе ингибирования фуллеренами цепного окисления органического субстрата являются реакции, уравнения которых приведены ниже:



Для исследования механизма ингибирования процесса окисления субстрата предстояло определить, с какими радикалами взаимодействуют галогенированные фуллерены (C₆₀Cl₆, C₆₀F₃₆, C₆₀F₄₈). Нами обнаружено, что начальная скорость при инициированном окислении бензинового спирта (W) обратно пропорциональна концентрации фуллерена и прямо пропорциональна скорости иницирования цепей окисления

(W_i). Однако зависимость скорости W от парциального давления кислорода (P_{O_2}) в присутствии C_{60} , $C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}F_{36}$ – нелинейная. Эти закономерности являются кинетическим тестом одновременного взаимодействия ингибитора с алкильными и пероксильными радикалами. При этом зависимость скорости окисления бензилового спирта от P_{O_2} в присутствии исследуемых соединений описывается уравнением [6]:

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + B P_{O_2}^{-1}, \quad (6)$$

$$\text{где } A = \frac{2k_4[\text{InH}]_0}{k_2[\text{RH}]}, \quad (7)$$

$$B = \frac{2k_5[\text{InH}]_0}{k_1\gamma}, \quad (8)$$

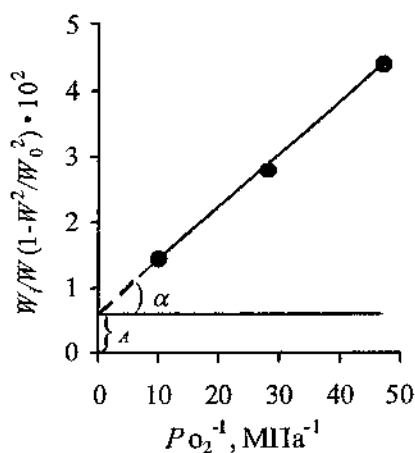
$$\text{коэффициент Генри } \gamma = \frac{[O_2]}{P_{O_2}}.$$

Рассмотрим особенности ингибирующего действия галогенированных фуллеренов при окислении бензилового спирта на примере $C_{60}Cl_6$. Анализ уравнения (6) и экспериментальных данных (см. рисунок) свидетельствует о том, что фуллерен $C_{60}Cl_6$ действительно взаимодействует с R' и ROO' , поскольку параметры $A \neq 0$ и $B \neq 0$. Аналогичные результаты были получены для $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

С учетом величин $A = (0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[RH]_0 = 4,82$ моль/л и $k_2 = 6,6$ л/(моль · с) [3] оценим константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов с $C_{60}Cl_6$ по уравнению (7): $k_4 = 4,46 \cdot 10^2$ л/(моль · с).

Если величина $B = \text{tg } \alpha = (7,98 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, коэффициент Генри $\gamma = (10,86 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ моль / (л · МПа), $k_1 = 7,9 \cdot 10^8$ л / (моль · с) [7], то получим из уравнения (8) константу скорости взаимодействия алкильных радикалов с $C_{60}Cl_6$: $k_5 = 1,5 \cdot 10^7$ л / (моль · с).

Следует отметить, что наиболее эффективными антиоксидантами, которые взаимодействуют с алкильными радикалами, являются стабильные нитроксилы 2,2',6,6'-тетраметилпиперидинового ряда: $k_5 = 0,8-2,0 \cdot 10^7$ л / (моль · с) (метилметакрилат, 50 °С) [5].



Зависимость параметра $W_i/W (1-W^2/W_0^2)$ от $P_{O_2}^{-1}$ при инициированном окислении бензилового спирта в присутствии фуллерена $C_{60}Cl_6$ ($2,14 \cdot 10^{-4}$ моль / л) и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Долю обрыва цепей окисления на ингибиторе с участием пероксильных радикалов определяли по уравнению [6]:

$$\beta = \frac{k_4[ROO^*]}{k_4[ROO^*] + k_5[R^*]} = \frac{A}{A + B P_{O_2}^{-1}} \quad (9)$$

Величины A и B , вычисленные из графика (см. рисунок), подставляем в уравнение (9), получаем процентные доли участия фуллерена $C_{60}Cl_6$ в обрыве цепей окисления по пероксильным радикалам $\beta = 27,3$ % (0,1 МПа) и 7,3 % (0,02 МПа).

Полученные константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}Cl_6$ по алкильным и пероксильным радикалам, а также рассчитанные по уравнению (9) доли участия соответствующих фуллеренов в обрыве цепей окисления с пероксильными радикалами при разных P_{O_2} представлены в таблице.

Таблица

Константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами при 50 °С

| Ингибитор | $k_{RDO}, 10^2,$ л/(моль · с) | $k_R, 10^7,$ л/(моль · с) | $\beta, \%$ | |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | | 0,1 МПа O ₂ | 0,02 МПа O ₂ |
| C ₆₀ | 1,43 | 1,3 | 23,4 | 6 |
| C ₆₀ F ₄₈ | 1,3 | 8,9 | 3,8 | 0,78 |
| C ₆₀ F ₃₆ | 2,72 | 1,7 | 28,6 | 7,8 |
| C ₆₀ Cl ₆ | 4,46 | 1,5 | 27,3 | 7,3 |

Значения констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по алкильным радикалам позволяют отнести галогенированные фуллерены к сильным ингибиторам. Величины же констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по пероксильным радикалам близки к соответствующим константам ингибиторов слабого действия (на уровне стирола и фенилциклогексена).

Установлено, что $C_{60}Cl_6$ активнее взаимодействует с пероксильными радикалами (k_4), чем свободный фуллерен C_{60} , а с алкильными радикалами (k_5) – $C_{60}F_{48}$. Исходя из полученных данных, антиокислительные характеристики исследованных фуллеренов при инициированном окислении бензилового спирта снижаются в рядах:

по пероксильному радикалу $C_{60}Cl_6 > C_{60}F_{36} > C_{60} > C_{60}F_{48}$;

по алкильному радикалу $C_{60}F_{48} > C_{60}F_{36} > C_{60}Cl_6 > C_{60}$.

Данные по процентным долям (β) участия исследованных фуллеренов в обрыве цепей окисления бензилового спирта с пероксильными радикалами при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа свидетельствуют о том, что $C_{60}F_{48}$ взаимодействует фактически только с алкильными радикалами в отличие от других исследованных фуллеренов.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что поиск веществ с антиоксидантной активностью среди экзомодифицированных фуллеренов может быть перспективным.

Литература

1. Трефилов, В.И. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов [и др.]. – Киев: АДЕФ-Украина, 2001. – 148 с.
2. Шендрик, А.Н. Кинетические параметры окисления бензилового спирта / А.Н. Шендрик, Н.П. Мыщык, И.А. Опейда // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, вып. 4. – С. 1077.
3. Шендрик, А.Н. Кинетика и механизм гомолитического жидкофазного окисления бензилового спирта / А.Н. Шендрик, И.А. Опейда // Укр. хим. журн. – 1978. – Т. 4, № 8. – С. 855–858.
4. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер [и др.]. – М.: изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.
5. Ковтун, Г.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Г.А. Ковтун, В.А. Плужников. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
6. Ковтун, Г.О. Механізм інгібуючої дії фулерену C_{60} при окисненні бензилового спирту / Г.О. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменева // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 138–143.
7. Могилевич, М.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М.М. Могилевич, Е.М. Плис. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ
ПЛЕНОК ОЛОВО-ФУЛЛЕРИТ**

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: brlv@mail.ru

Металл-фуллеритовые пленки имеют широкую перспективу применения в различных областях науки и техники. Для успешного использования новых материалов в производстве различных приборов очень важно, чтобы их свойства не изменялись в процессе эксплуатации. Технические характеристики прибора во многом определяются стабильностью структуры материала. Известно, что при длительном хранении деталей, в состав которых входит олово, может происходить самопроизвольный рост нитевидных кристаллов, который приводит к выводу из строя деталей. В работах [1, 2] в результате исследования структурной стабильности двухслойных пленок олово-фуллерит было установлено образование нитевидных кристаллов Sn и лепестковых кристаллитов фуллерита на поверхности.

Целью настоящей работы является изучение влияния термического отжига на структурно-фазовое состояние пленок олово-фуллерит. Интерес к материалам системы Sn-C₆₀ обусловлен возможной перспективой их использования в качестве электродов в литий-ионных аккумуляторах в электронной технике [3, 4].

Пленки получены из совмещенного атомно-молекулярного потока методом термического напыления в вакууме на установке «ВУП-5М». В качестве исходного материала использовались фуллеритовый порошок C₆₀ и олово чистоты не хуже, чем 99.9 % и 99.999 % соответственно. В качестве подложек использовались пластины окисленного монокристаллического

ского кремния. Атомная доля олова в пленках составила 40 %, толщина пленок – 300 нм. Пленки отжигались в малоинерционной вакуумной печи при давлении остаточных паров воздуха $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура отжига составила 520 К, время отжига – 4 ч. Для контроля фазового состава пленок использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН – 4.13 и дифракционная приставка к электронному микроскопу HKL EBSD Premium System Channel 5 (метод анализа дифракционных картин обратно рассеянных электронов (EBSD) с использованием линий Кикучи [5]). Структура пленок и элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP и рентгеноспектрального микроанализатора фирмы Rönteg.

При конденсации пленок олово-фуллерит на подложки из окисленного монокристаллического кремния образуется кристаллическая структура со средним размером кристаллитов 250 нм (рис. 1, а). Отдельные кристаллиты имеют прямоугольную или шестиугольную огранку. Методом рентгеноспектрального микроанализа в режиме сканирования электронным лучом по линии установлено, что олово и фуллерены равномерно распределены в пленках (рис. 1, б).

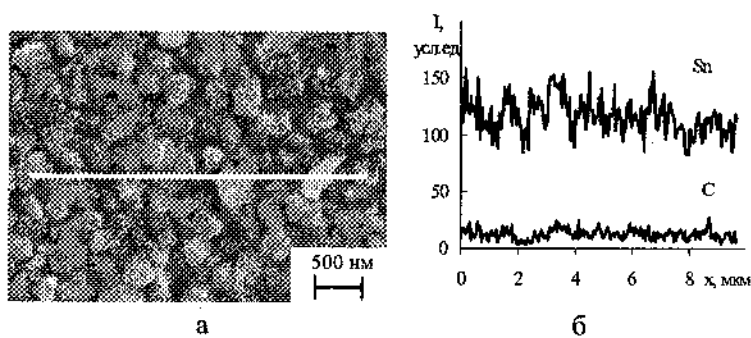


Рис. 1. Структура свежесконденсированных пленок олово-фуллерит (а) и распределение элементов вдоль выделенной линии (б)

На дифрактограммах пленок Sn-C₆₀ присутствуют рентгеновские максимумы тетрагонального олова, а фуллеритовая фаза представлена в виде гало в области углов $2\Theta = 15...23$ град (рис. 2). Наблюдается уширение и расщепление отдельных линий олова (см. вставку на рис. 2), которое свидетельствует о наличии внутренних механических напряжений в пленках [6].

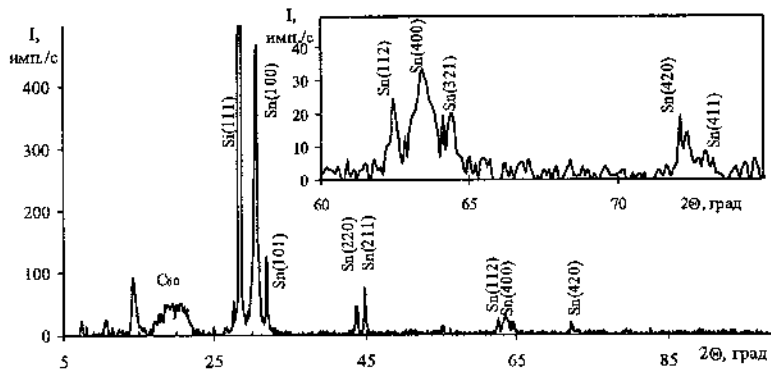


Рис. 2. Рентгенограммы свежесконденсированных пленок Sn-C₆₀

Термический отжиг пленок олово-фуллерит при температуре 520 К, превышающей температуру плавления олова (505 К), приводит к оплавлению поверхности и сглаживанию рельефа пленки (рис. 3, а).

Атомная доля олова в пленках не изменяется, так как при этой температуре олово практически не испаряется. Отсутствие резкого контраста на изображении структуры, полученном в отраженных электронах (рис. 3, б), свидетельствует об однородности распределения элементов в приповерхностных слоях пленки. Наличие небольших темных областей на изображении обусловлено скоплением поверхностного углерода в углублениях рельефа. Дифрактограмма отожженной пленки существенно отличается от исходной (рис. 4): увеличивается интенсивность гало в области малых углов, уменьшается интенсивность линий

олова и появляется ряд новых линий, что свидетельствует об образовании новой фазы Sn_xC_{60} . Методом дифракции отраженных электронов установлено, что фаза принадлежит к гексагональной сингонии (рис. 3, в, г). Однако определить параметры решетки новой фазы не удалось, так как линии на рентгенограмме сливаются в гало.

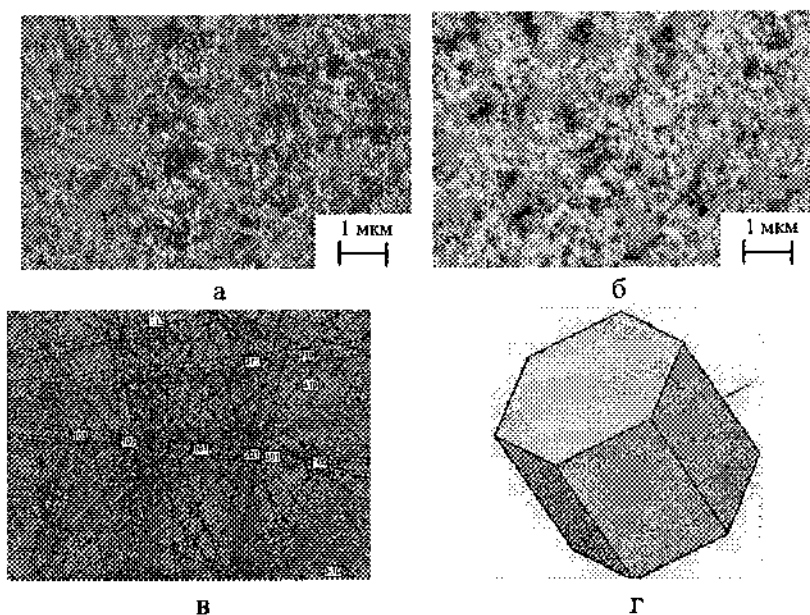


Рис. 3. Структура пленок олово-фуллерит, отожженных при $T=520$ К: а – изображение получено во вторичных электронах; б – изображение получено в отраженных электронах; в – индексированные линии Кикучи, полученные при дифракции отраженных электронов; г – изображение элементарной ячейки новой фазы гексагональной сингонии.

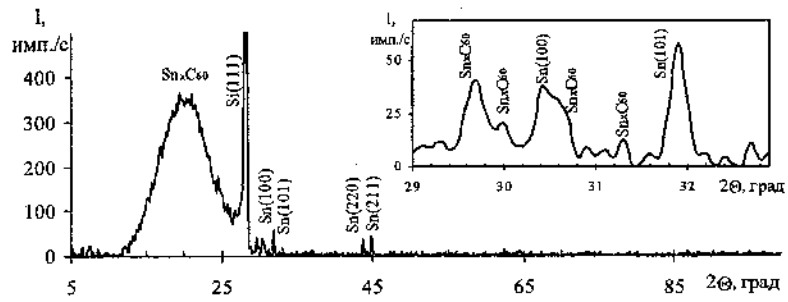


Рис. 4. Рентгенограммы пленок олово-фуллерит после отжига при $T=520$ К, $t=4$ ч.

Изучена структурная стабильность неотожженных и отожженных при $T=520$ К пленках. После 1 месяца хранения в эксикаторах на поверхности неотожженных пленок обнаружены скопления нитевидных кристаллов (рис. 5, а, б), в то время как структура отожженных пленок даже после 16 месяцев хранения не изменилась.

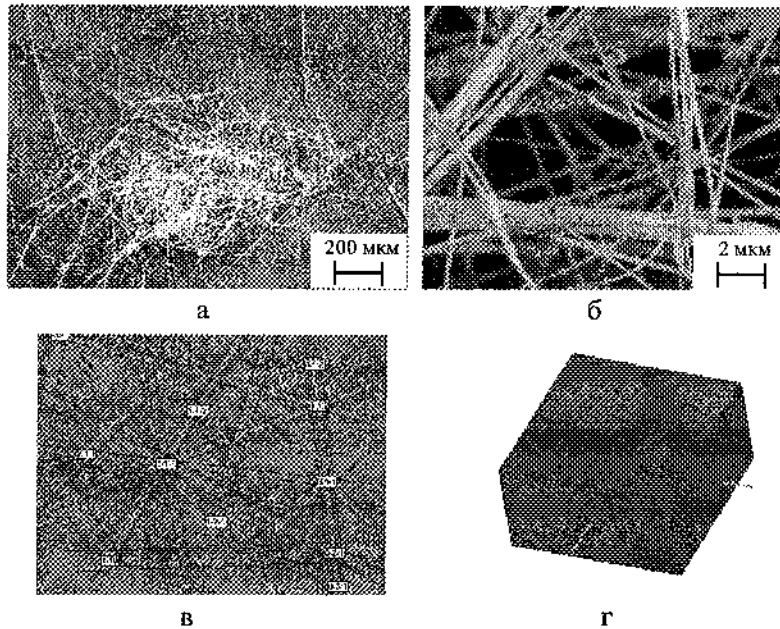


Рис. 5 Структура пленок олово-фуллерит после хранения образцов на воздухе в течение 1 месяца (а, б), индексированные линии Кикучи, полученные при дифракции отраженных электронов на нитевидном кристалле (в), и изображение элементарной ячейки нитевидного кристалла Sn (г) (пр.гр. I4/amd)

Методом EBSD установлено, что вискеры представляют собой монокристаллы олова (рис. 5, в, г). Их рост обусловлен релаксацией сжимающих напряжений [7], возникающих в пленках из-за структурных дефектов и несоответствия параметров решеток контактирующих фаз.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что термический отжиг пленок олово-фуллерит с атомной долей металла 40 % при 520 К приводит к образованию новой фазы Sn_xC_{60} и подавлению роста нитевидных кристаллов олова.

Литература

1. Баран, Л.В. Структурная стабильность пленок олово-фуллерит / Л.В. Баран // Перспективные материалы. – 2007. – № 5. – С. 24–28.
2. Baran, L.V. Structure and Conditions for the Formation of Fullerite Crystallites in Sn-C₆₀ Films / L.V. Baran // Crystallography Reports. – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 106–109.
3. Wei-Ming, Zhang Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries / Zhang Wei-Ming [et al.] // Advanced Materials. – Vol. 20, № 6. – P. 1160–1165.
4. Riccò, M. Superionic conductivity in the Li₄C₆₀ fulleride polymer / M. Riccò [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. – 102, № 14. – P. 145–149.
5. Engler, O. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping / O. Engler, V. Randle. – CRC Press, 2010. – 417 p.
6. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Моск. ун-та., 1976. – 232 с.
7. Бережкова, Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова. – М.: Наука, 1969. – 155 с.

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРИТАХ C₇₀**

¹П.А. Борисова, ¹С.С. Агафонов, ¹В.П. Глазков,
²Н.П. Дьяконова, ¹В.А. Соменков, ²Т.А. Свиридова

¹РНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

E-mail: borisovara@mail.ru

²НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия

Введение

Механоактивация является одним из наиболее простых и распространенных методов получения частиц вещества малого размера и сопровождается структурными изменениями и фазовыми превращениями, зависящими от параметров процесса.

Недавно было показано [1, 2], что при высокотемпературном отжиге аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов, полученных механоактивацией кристаллического C₆₀, имеет место полиаморфный фазовый переход из аморфной молекулярной в аморфную атомарную фазу, причем образующаяся фаза оказывается гораздо более термостабильной, чем исходный кристаллический фуллерит C₆₀. В данной работе мы попытались выяснить особенности механоактивации фуллеритов C₆₀, C₇₀, а также изучить температурную эволюцию аморфных фуллеритов C₇₀.

Методика эксперимента

Исходные образцы фуллеритов C₇₀ чистотой 99,0 % производства НеоТекПродакт были получены высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и

дальнейшим хроматографическим разделением. Дифрактограммы исходного кристаллического C_{70} соответствовали ГПУ-решетке с параметрами: $a = 10,53 \text{ \AA}$ и $c = 17,24 \text{ \AA}$ в согласии с литературными данными [3, 5].

В работе использовались мельницы типа Pulverisette, Pulverisette 6. Образец массой 1 г, загружался вместе с размольными телами в агатовый барабан, помол производился на воздухе.

При больших скоростях (от 300 об/мин) механоактивации выявлено загрязнение порошков кварцем из шаров (рис. 1). В табл. 1 представлен химический анализ поверхности аморфных фуллеритов C_{70} после высокотемпературного отжига.

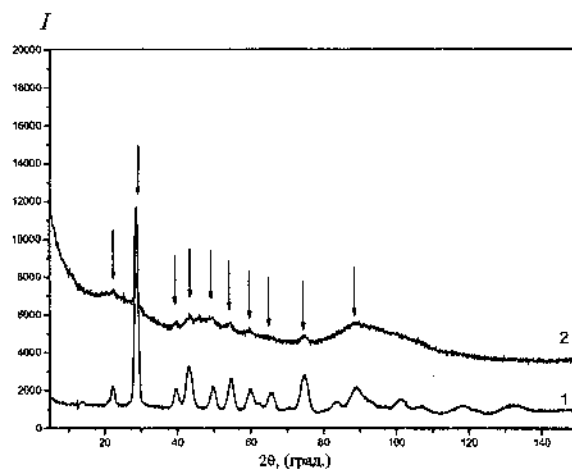


Рис. 1. 1 – нейтронограмма агатового (SiO_2) шарика; 2 – нейтронограмма аморфного C_{60} после отжига $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, стрелками указаны пики SiO_2

**Результаты химического анализа поверхности аморфного
C₇₀ после высокотемпературного отжига**

| C ₇₀ | 1050 °С | 1200 °С |
|-----------------|---------|---------|
| Si, % (ат.) | 0,87 | 0,74 |
| O, % (ат.) | 5,54 | 3,01 |

Структурные характеристики определяли методами нейтронной и рентгеновской дифракции. Нейтронные эксперименты проводили на модернизированном дифрактометре ДИСК [4], установленном на канале № 6 исследовательского реактора ИР-8 в РИЦ «Курчатовский институт».

При обработке C₇₀ в шаровой мельнице в течение длительного времени на месте дифракционных пиков, характерных для кристаллического фуллерита, возникают широкие фуллеренные гало (рис. 2), типичные для аморфных (мелкокристаллических) фаз. Такие же фуллеренные гало наблюдались для C₆₀ [1]. Полученные образцы подвергали высокотемпературному (до 1200 °С) ступенчатому отжигу в вакуумной шахтной электропечи ВП – 1/20 (~10⁻⁵ мм рт. ст.), а затем охлаждали до комнатной температуры, при которой проводились дифракционные эксперименты.

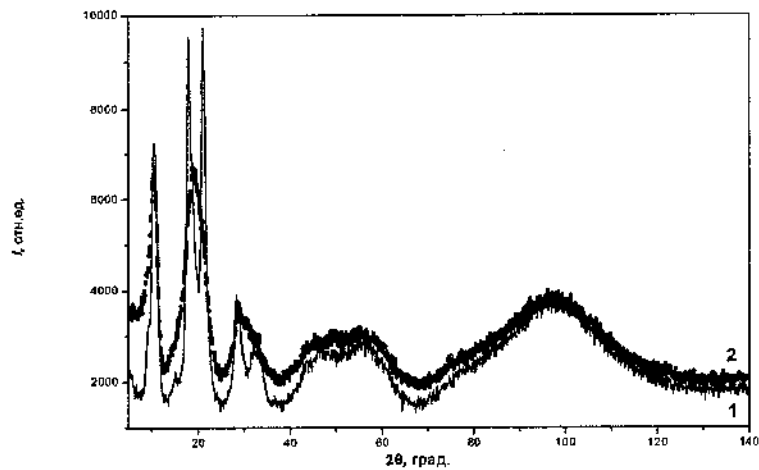


Рис. 2. Нейтронограммы фуллеритов: 1 – исходный C_{70} , 2 – после обработки в шаровой мельнице в течение 60 ч

Результаты и их обсуждение

По мере увеличения температуры отжига дифракционная картина изменяется (рис. 3). Первые фуллеренные гало, соответствующие межмолекулярным расстояниям, уменьшаются и исчезают, в то время как гало при больших углах рассеяния остаются неизменными или даже возрастают. Слабые узкие пики соответствуют сильнейшим линиям кварца и не изменяются в процессе отжига.

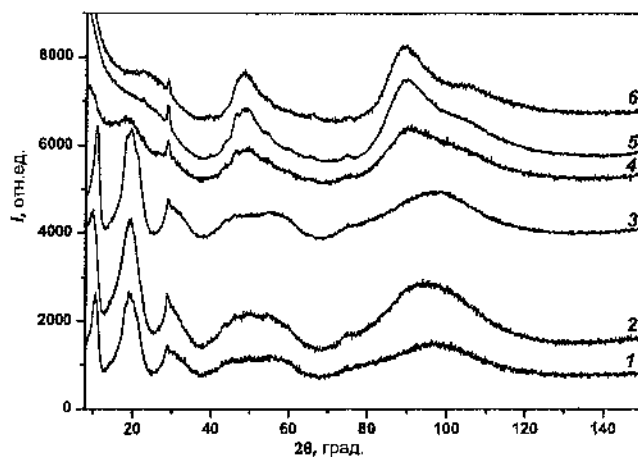


Рис. 3. Нейтронogramмы аморфных фуллеритов при различных температурах отжига T , °C: 1 – исходная аморфная фаза C_{70} ; 2 – 400; 3 – 700; 4 – 900; 5 – 1050; 6 – 1200

Сопоставление этой картины с полученными нейтрон-дифракционными данными для других аморфных модификаций углерода (графита, алмаза, рис. 4) показывает, что положения гало высокотемпературной фазы совпадают с таковыми для алмаза, но они более размыты, чем в наноалмазе, что соответствует меньшим размерам частиц. На дифференциальной кривой зависимости тепловыделения от температуры (рис. 4) виден один четкий пик теплопоглощения в области около 950 °C. Из полученных результатов следует, что в аморфных фуллеритах C_{70} при $T > 900$ °C имеет место полиаморфный переход из одной аморфной модификации (молекулярной, фуллереноподобной) в другую аморфную (атомарную, возможно алмазоподобную) фазу, аналогично переходу в аморфных фуллеритах C_{60} .

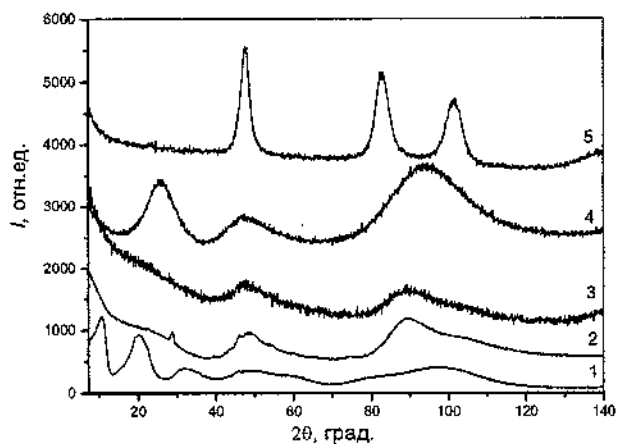


Рис. 4. Нейтрон-дифракционные картины различных аморфных углеродных фаз: 1 – нейтронограмма фуллереноподобной аморфной фазы после механоактивации («молекулярное стекло»); 2 – C_{70} ; 3 – C_{60} , нейтронограммы аморфных фаз после высокотемпературного отжига («атомарное стекло»); 4 – нейтронограмма аморфного графита; 5 – нейтронограмма наноалмаза

Заключение

Выяснено, что более эффективное механическое измельчение происходит в агатовом активаторе при скорости вращения барабанов в интервале от 150 до 300 об/мин. При этом достигается аморфное состояние C_{60} и C_{70} , а степень загрязнения образцов в активаторе сводится к минимуму.

Таким образом, установлено, что температурная эволюция аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов C_{70} сопровождается переходом из молекулярной фазы в атомарную. Следовательно, в наноразмерных структурах переход между стабильными состояниями – аморфным фуллеритом и

аморфным графитом происходит через промежуточную алмазоподобную (метастабильную) или графеноподобную (квазидвухмерную) фазу.

Литература

1. Агафонов, С.С. Полиаморфный переход в аморфных фуллеренах / С.С. Агафонов [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1245.
2. Somenkov, V.A. Neutron studies of nanoscale fullerenes and fullerene hydrides / V.A. Somenkov // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (ARW CNCEHS'2010): Proceedings of Advanced Research Workshop (Yalta, Crimea, UKRAINE, June 25-30, 2010). – Kiev, 2010. – P. 37.
3. Мастеров, В.Ф. [и др.] // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 580.
4. Glazkov, V.P. [et al.] // Nucl. Instrum. Methods A. – 1988. – Vol. 264. – P. 367.
5. Vaughan, G.B. [et al.] // Science. – 1991. – Vol. 254. – P. 1350.

С.С. Агафонов, П.А. Борисова, В.П. Глазков, В.А. Соменков
Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва,
Россия, e-mail:agaph@mail.ru

Фазовые переходы в неупорядоченных системах (аморфных телах, жидкостях и т. п.), называемые иногда полиаморфными переходами [1], происходят при изменении термодинамических параметров: давления [2, 3], температуры [4], а также при облучении [5]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением внутренней энергии (типа связи, координации ближайших соседей и т. п.), особенно при наличии соответствующих кристаллических аналогов. В данной работе мы попытались выяснить возможность таких переходов в аморфных системах на примере углерода, изучая температурную эволюцию молекулярной фазы аморфных фуллеритов дифракционными методами.

Аморфные фуллериты получали методом механоактивации, размалывая небольшие навески (~1 – 1,5 г) кристаллического фуллерита C_{60} в мельнице типа Fritsch при малых скоростях размола в течение длительного (до 120 ч) времени, фиксируя структурные изменения методом нейтронной дифракции. Нейтронные эксперименты проводили на модернизированном дифрактометре ДИСК, установленном на канале №6 исследовательского реактора ИР-8 в РНЦ «Курчатовский институт».

Из рис. 1 видно, что с увеличением длительности размола на месте дифракционных пиков, характерных для кристаллического фуллерита C_{60} , возникают широкие

фуллеренные гало, типичные для аморфных (мелкокристаллических) фаз. При этом дифракционная картина перестает изменяться, начиная со времени размола 40–60 ч, а размеры частиц, оцененные по ширине гало, составляют 2–4 нм. Полученные таким образом образцы подвергали высокотемпературному (до 1700 °С) ступенчатому отжигу в вакуумной печи в течение 4 ч в каждом цикле, а затем охлаждали до комнатной температуры.

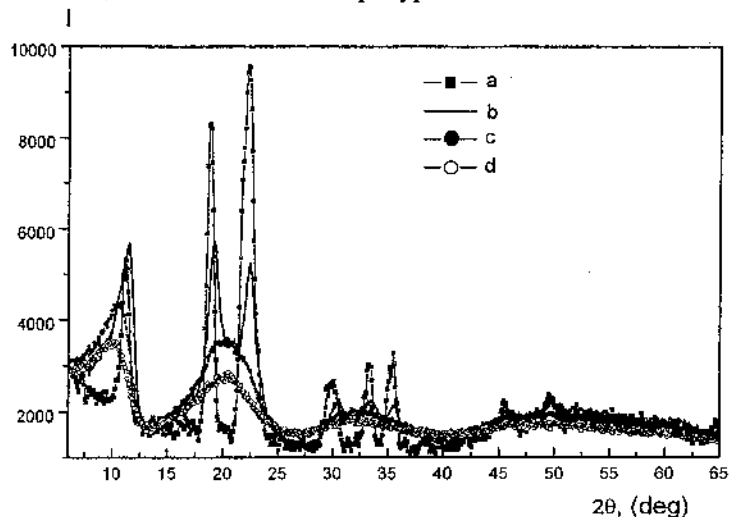


Рис. 1. Нейтронограммы фуллеритов в зависимости от времени размола: а) исходный C_{60} ; б) 21 ч; в) 44 ч; г) 58 ч

По мере увеличения температуры отжига дифракционная картина изменяется (рис. 2). Исходные фуллеренные гало сужаются, постепенно возвращаясь к картине, характерной для исходной кристаллической фазы. Однако при дальнейшем повышении температуры отжига первые фуллеренные гало, соответствующие межмолекулярным расстояниям, уменьшаются и исчезают, в то время как гало при больших углах рассеяния остаются неизменными или даже возрастают. Сопоставление [6] этой картины с полученными нами

нейтрондифракционными данными для других аморфных модификаций углерода (аморфного графита, облученного алмаза, наноалмазов) показывает, что положения гало высокотемпературной фазы совпадают с таковыми для алмаза, но они более размыты, чем в наноалмазе, что соответствует меньшим размерам частиц. В исследованном диапазоне переданных импульсов нельзя точно установить, является ли данная фаза графитной, полностью разупорядоченной по параметру c (графеноподобной). Из полученных результатов следует, что в отличие от кристаллических в аморфных фуллеритах при температуре выше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место полиаморфный переход из молекулярной (фуллереноподобной) фазы в атомарную (алмазоподобную или графеноподобную). На дифференциальной кривой зависимости тепловыделения от температуры виден один четкий пик теплопоглощения в области около $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичная ситуация наблюдается и в чистом C_{70} и в смесях $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ (70 % C_{60} , 30 % C_{70}).

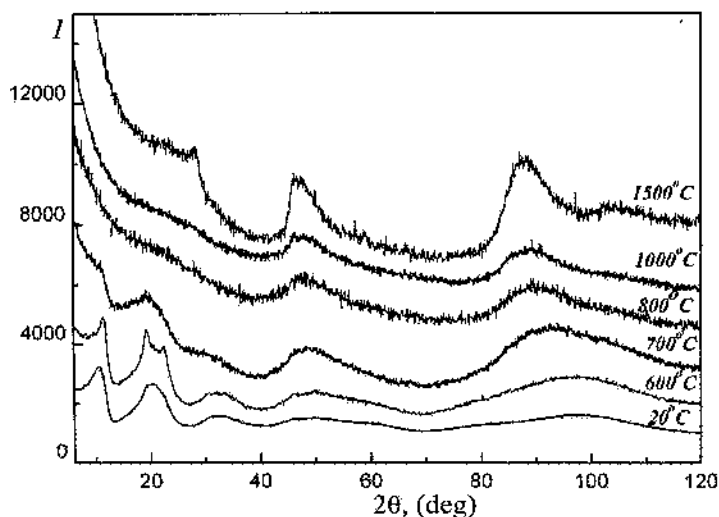


Рис. 2. Изменения нейтронограмм аморфных фуллеритов после отжига при различных температурах

Таким образом, установлено, что температурная эволюция аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов может происходить двояким способом: частичной кристаллизацией при низких температурах и переходом из молекулярной фазы в атомарную. Это показывает, что при малых размерах частиц атомы на их границах могут быть связаны не только слабыми (ван-дер-ваальсовыми) межмолекулярными связями, но и сильными (ковалентными) межатомными связями. В соответствии с этим оказалось, что температура возгонки высокотемпературной аморфной фазы составляет 1700 °С, что почти в 2 раза выше $T_{\text{evaporation}}$ кристаллической (870 °С) и превышает T_{melt} многих практически интересных металлов (Fe, Ni, Al, Cu). Последнее обстоятельство делает перспективным использование этой фазы в качестве добавок для получения наноматериалов.

Литература

1. Benmore, C. Siewenie, J. // Neutron News. – 2004. – N. 15. – P. 16.
2. Ponyatovsky, E.G. // High Pres. Res. – 2000. – N. 17. – P. 157.
3. Tulk, C.A. [et al.] // Science. – 2002. – N. 297. – P. 1320.
4. Balagurov, A.M. [et al.] // JETP Lett. – 1991. – N. 53. – P. 30.
5. Агафонов, С.С. [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Vol 81, no. 3. – P. 154.
6. Агафонов, С.С. [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6.

STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF NANOSYSTEMS BASED ON CARBON NANOPARTICLES (C₆₀ AND CNT) EMBEDDED IN POROUS SILICON MATRIX

**L.S. Monastyrskii¹, O.I. Aksimentyeva¹, I.V. Blonskyi²,
I.M. Bolesta¹, M.R. Pavlyk¹**

¹ Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, email:
aksimen@ukr.net

² Institute of Semiconductor Physics of NANU, Kiev, Ukraine

The development of silicon-based solid polymer fuel cells, light emitting diodes, sensors by means of the so-called silicon technology requires a creation the hybrid systems based on the porous silicon (por – Si) and surface organic layers [1–3]. The subjects of a rising interest are the carbon clusters such as fullerenes, especially C₆₀ and carbon nanotubes embedded in porous silicon matrix [4]. In the present work a structure, surface topology and photoluminescence of the nanosystems based on porous silicon (por – Si) and carbon nanoparticles such as C₆₀ and MWCNT were studied.

The por – Si layers were formed by etching of the silicon wafers (100) with p-type of conductivity in a 40 % HF ethyl alcohol solution at a current density of 10 mA·cm⁻² during 10–20 minutes. Fabrication of the por – Si – C₆₀ hybrid structure was carried out by coating of the por – Si surface by fullerene (Aldrich, 98.5 % grade) from saturated fullerene solution in toluene.

The MWCNT with diameter of 8–15 nm and length near 30 nm before use were functionalized by sonification in HNO₃ – H₂SO₄ mixture and deposited on por – Si from water dispersion.

The molecular structure of the hybrid layers was studied by FT-IR spectroscopy with AVATAR 320N spectrophotometer in the spectral range of 4000–400 cm⁻¹. The topology of the hybrid layer

was studied by atom force microscopy (AFM) with SZM SOLVER PRO-M microscope. Photoluminescence (PL) was excited by pulse nitrogen laser LGI-21 ($\lambda = 337,1$ nm), $\tau_p = 20$ ns, at frequency of 60 Hz at temperatures 293 and 80 K.

The surface of porous silicon has a shape of vertical nanocrystals created by the etching of silicon surface (Fig. 1, a).

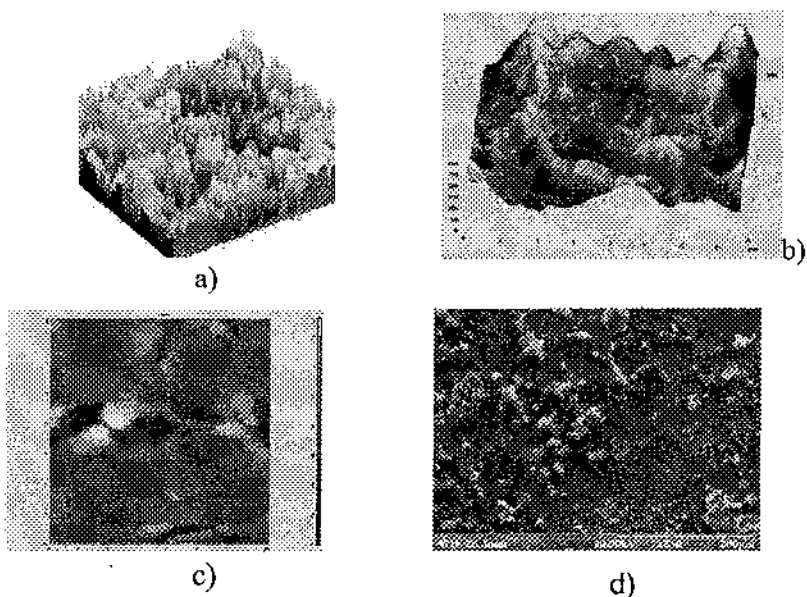


Fig. 1. AFM images of surface topology of por – Si: a – and por – Si – C60 hybrid layer; b – and with fullerene nanocrystals embedded in silicon nanopores; d – SEM image of por – Si – MWCNT structure.

The coating of porous silicon by fullerene leads to forming a continuous organic layer on the silicon surface. A fullerene layer repeats in overall a relief of porous silicon surface obtained after electrochemical etching (Fig. 1, b). More detail consideration of the porous silicon surface making it possible to observe the fullerene

nanocrystals inside the silicon nanopores (Fig. 1, c). The CNT create a stare – like aggregates on por – Si surface (Fig. 1, d).

As shown by FT-IR spectra (Fig. 2) a surface of por – Si contents the different functional groups with characteristic absorption bands at $2900\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ (-OH), $2250\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ (Si-H), 1100 cm^{-1} (Si-O-Si), 1072 cm^{-1} (CH-OH), $930, 620\text{ cm}^{-1}$ (Si-H₂, Si-F) and others. In the FT-IR spectrum of por – Si – C₆₀ hybrid layer a shift of absorption bands from 620 to 630 cm^{-1} also as redistribution of the band intensity in the range of $600\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ and $850\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ and overall decreasing of the absorption in all spectral range indicate the possibility of interaction between the C₆₀ molecule and the surface of porous silicon. For the por – Si – MWCNT system the bands at 3670 and $3340\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ confirmed a presence of the acid functionalised carbon nanotubes [5] on a porous silicon surface.

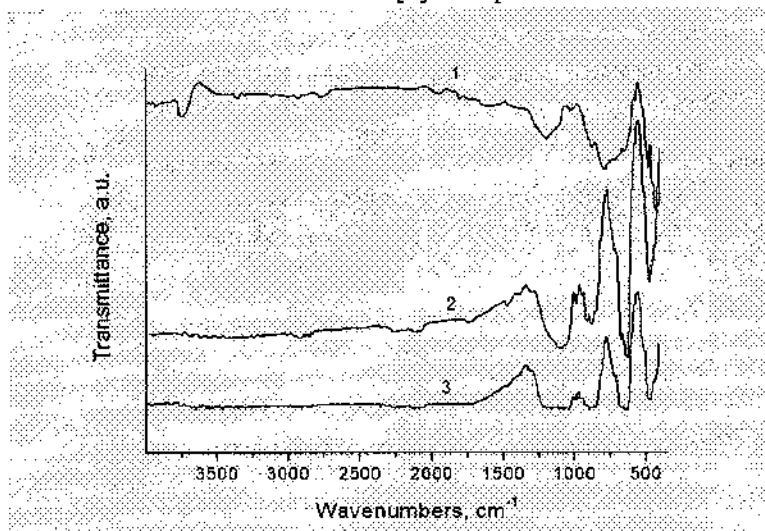


Fig. 2. FT-IR spectra of porous silicon – MWCNT (1), porous silicon (2) and porous silicon – C₆₀ hybrid system (3)

An appearance of luminescence of the porous silicon in the visible range of spectrum may be connected with the quantum size

effects making possible the annihilation of the excitons which are spatially limited (trapped) in the intermediate area [6]. On the other hand emission may be caused by the complexes of Si:O:H, H:Si:H, siloxen $\text{Si}_6\text{H}_3\text{O}_6$ and its modifications [7] formed during the etching process. An emission in porous silicon may be considered as a process of monomolecular recombination, limited by tunneling across the potential barrier, or as bimolecular process of recombination of the electron and the hole being free or bound to the exciton [8].

Interaction of carbon nanoparticles with silicon may affect the luminescent properties of porous silicon. As one can see from Figure 3, a PL spectrum of por-Si is in the spectral range of $E = 1,7\text{--}2,3$ eV with maximum at $E = 1,94$ eV, while PL spectrum of por-Si-C₆₀ is in the range of $E = 1,6\text{--}2,9$ eV with maximum at $E = 2,13$ eV and has a complex shape. This spectrum also has a peak near $E = 2,8$ eV which is in a good agreement with PL spectra published in literature [6, 7]. So, in hybrid structure widening of PL spectrum and shift of its maximum to high energy is observed.

In the PL spectra of por-Si-MWCNT structure at $T = 293$ K an emission band is observed in spectral range of $E = 1,6\text{--}2,3$ eV with maximum at $E = 1,92$ eV (Fig. 3, curve 3). At low temperature ($T = 80$ K) a PL band is observed in spectral range of $E = 1,6\text{--}2,5$ eV with maximum at $E = 2,06$ eV (Fig. 3, curve 4).

Analysis of the PL excitation spectra indicates that the excitation process in the embedded C₆₀ molecules is completely similar to that in porous silicon. The enhanced PL mainly arises from the radiative recombination of carriers which form in PS and then transfer to C₆₀ molecules.

In addition, for the PL spectrum of por-Si-MWCNT hybrid structure a strong peak near $\lambda = 1,44$ eV is observed (Fig. 3). In the previous investigation of PL spectra of porous silicon both *n*- and *p*-type of conductivity such band was not observed [1–3, 8]. Probably, appearance of this band of photoemission is connected with effect of carbon nanoclusters on the luminescent properties of porous silicon.

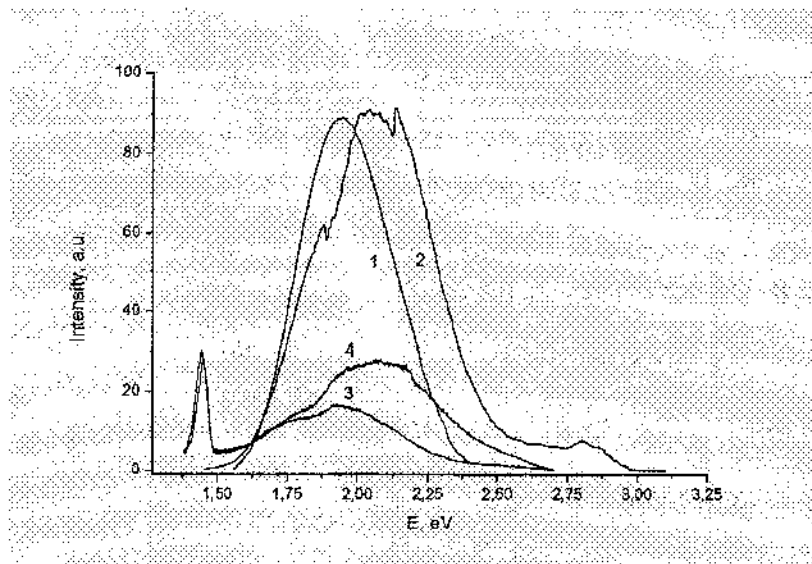


Fig. 3. PL spectra of porous silicon (1), por – Si – C_{60} hybrid layer (2) at $T = 293$ K, por – Si – MWCNT hybrid layer at $T = 293$ K (3) and por – Si – MWCNT hybrid layer at $T = 78$ K (4)

So, the fabricated of porous silicon – fullerene and porous silicon – MWCNT hybrid nanostructures demonstrate a changes in visible luminescence as compared to pure por – Si. According to FT-IR spectroscopy the some interaction between fullerene – C=C-groups and porous silicon surface takes a place. Probably it leading to change a luminescent properties of porous silicon and appearance of new band of emission at $E = 1,44$ eV, but nature of one needs in father investigation.

References

1. Aksimentyeva, O.I. Electronic processes in conducting polymer-porous silicon interface / O.I. Aksimentyeva [et al.] // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* — 2007. — Vol. 467. — P.73–83.
2. Jayachandran, M. Synthesis of porous silicon nanostructures for photoluminescent devices / M. Jayachandran [et al.] // *Mater. Phys. Mech.* — 2001. — Vol. 4. — P. 143.
3. Halliday, D.P. / Visible electroluminescence from polyaniline — porous silicon junction / D.P. Halliday, J.M. Eggleston, P.N. Adams // *Synth. Metals.* — 1997. — Vol. 85. — P. 1245.
4. Starkov, V.V. Nanofibers in a Gradient-Porous Silicon Structure / V.V. Starkov, A.N. Red'kin, S.V. Dubonos // *Tech. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 32. — P. 82–83.
5. Раков, Э.Д. Химия углеродных нанотрубок / Э.Д. Раков // *Успехи химии.* — 2001. — Т. 70, № 10. — С. 934—973.
6. Svechnikov, S.V. / Photo-sensitive porous silicon based structures / S.V. Svechnikov, E.B. Kaganovich, E.C. Manoilo // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Opto-electronics.* — 1998. — Vol. 1. — P. 13.
7. Беляков, Л.В. Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система / Л.В. Беляков [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* — 1998. — Т. 32, № 9. — С. 1122—1124.
8. Yong, Z. Visible light emitting from the surface layer on a porous silicon / Z. Yong, J. Yi, N. Yong // *Journal of Luminescence.* — 1994. — Vol. 60—61. — P. 404—408.

**CHARGE SEPARATION IN POLYPHENYLACETYLENE –
FULLERENE NANOSTRUCTURES****O.I. Aksimentyeva¹, O.I. Konopelnyk¹, V.P. Dyakonov^{2,3},
V.V. Shapovalov³, Yu.Yu. Horbenko¹**¹ Ivan Franko National University of Lviv,
Lviv, Ukraine, aksimen@ukr.net² Institute of Physics of PAS, Warsaw, Poland³ Donetsk Physical Technical Institute of NASU, Donetsk, Ukraine

The polymer – fullerene-based materials have promising applications in electronic and optoelectronic devices, in photovoltaic solar cells [1–3]. For organic solar cells, a C₆₀ molecule is an ideal candidate for acceptor because of its high electron affinity (2,65 eV [4]). The photosensitive fullerene-contained nanostructure materials are to be prepared on the basis of the different organic matrices both conjugated polymers [3, 5] and molecular crystals [5]. The best photovoltaic parameters (2,5–3 % efficiencies) were reported for organic solar cells based on bulk heterojunction fullerene/polymer.

Polyphenylacetylene (PPA) is a known organic molecular semiconductor characterized by significant photoconductivity [6, 7]. It belongs to the family of π -conjugated polymers, which have a wide investigation because interesting electrical, magnetic and optical properties. Energy of π - π^* transition for PPA is in the range of 2,3–2,5 eV [6] providing a possibility of PPA using in the optical devices operating in the visible range of spectrum [6, 8]. In result of PPA doping by the electron acceptors also as under lighting its conductivity may be increasing on 2–4 orders [7, 9].

We study an influence of fullerene on the optical, photo-electrochemical properties and EPR spectra of PPA – C₆₀ systems.

The PPA was obtained by the electropolymerization of phenylacetylene in acetonitrile in the presence of lithium salts [10]. Obtained polymer was deposited by methanol and dried in vacuum at $T = 323$ K. IR-spectroscopy (“Specord M-80”) of PPA film on KBr

crystal confirms that synthesized polymer is a *trans*-PPA (bands at 3060, 2960, 1600, 1504, 1390, 1680, 850, 760 cm^{-1}).

Doping of PPA was carried out by blending the polymer and fullerene C_{60} (Aldrich, 98,5 wt. % grade) in toluene-acetonitrile (4:1) mixture solution. The films were casting from this mixture on the transparent SnO_2 plates (20 Ω/sq) and drayed in argon at 323–333 K. Investigation of the optical and near UV and IR absorption of PPA - C_{60} systems was carried out with a spectrophotometer SP-46 in the spectral range of 300...1100 nm. Cyclic voltammetry (CVA) was performed in quartz electrochemical cell with film coated SnO_2 working electrode, Pt plate as a counter electrode and Pt/H_2 as a reference. CVA curves were obtained "in situ" during the lighting of PPA films by monochromatic light at $\lambda = 400, 560$ and 750 nm. EPR spectroscopy was carried out on the X-band spectrometer in the temperature interval of 4,2–293 K.

As shown by optical absorption spectroscopy, doping the PPA by the strong electron acceptor such as fullerene C_{60} leads to redistribution of the absorption bands intensity with increasing the total absorption in all visible spectral range (Fig. 1).

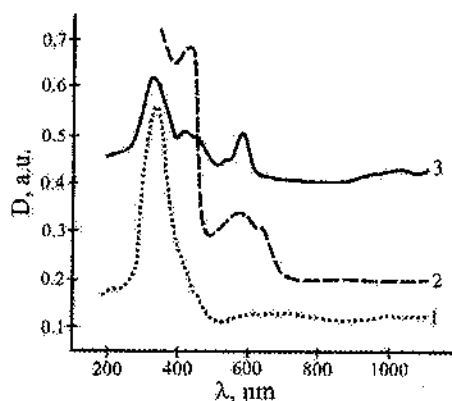


Fig. 1. Absorption spectra of PPA (1), fullerene (2) and PPA - C_{60} films on SnO_2 glass surface

The increasing of optical absorption and appearance a new bands at $\lambda = 460\text{--}490$ nm (Fig. 1, curve 3) don't observed in the

spectra of individual components (Fig. 1, curves 1,2) may be evidence to formation the additional charge carriers in the conjugated structure of PPA. Probably this absorption may be caused by polaron transitions [3, 6] arising in results of the doping.

Taking to attention a high electrochemical activity of PPA the possibility of photo-electrochemical effect in fullerene-doped films has been studied. For the films obtained on the transparent SnO_2 electrodes, it found that doping of PPA by fullerene (5 %) leads to rising of electrochemical response of PPA films (Fig. 2).

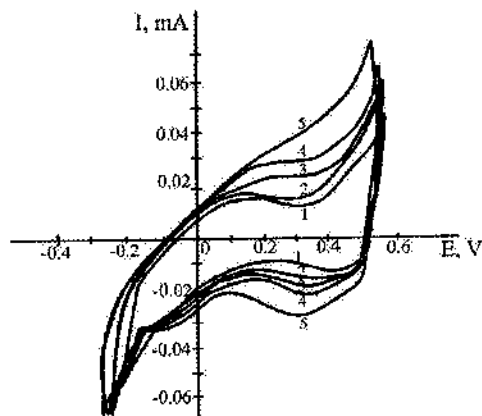


Fig. 2. CVA curves of PPA (1) and PPA - C_{60} (2) films in dark (1, 2) and in lighting at $\lambda = 750$ (3); 560 (4); 400 (5) nm in 0,5 M sulfuric acid, potential sweep rate is 20 mV/s

Current increasing is observed under lighting of the PPA- C_{60} film by monochromatic light at $\lambda = 400, 560$ and 750 nm. A highest electrochemical response of PPA - C_{60} film is observed at lighting with $\lambda = 400$ nm, which is in a good agreement with PPA and C_{60} optical absorption in this region (Fig.1). So, photo-electrochemical response in PPA films doped by C_{60} is increased. Such behavior may be evidence to generation the charge carriers in this system as result

a charge separation between the molecule of PPA (donor) and C_{60} (acceptor).

In the EPR spectra of pure PPA only single unresolved line, 15–45 G wide and g -value near 2,00 was reported [7]. With decreasing temperature the EPR line exhibits an appreciable narrowing. It is found that in the temperature interval of 4,2–80 K for PPA – C_{60} composite two lines at $g_1 = 2,0023$ and $g_2 = 1,9910$ are observed (Fig. 3). EPR spectrum of the PPA – C_{60} exhibits a signal shape which is characteristics for charge-separated complexes between conducting polymers and fullerenes [11, 12].

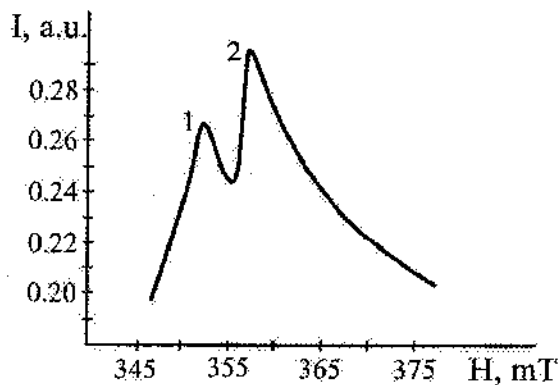


Fig. 3. EPR spectrum of PPA – C_{60} composite at 6,6 K. The line 1 corresponds to $[PPA]^{\bullet+}$ particle, line 2 – to $[C_{60}]^{\bullet-}$ anion-radical

For EPR susceptibilities (Fig. 4) as well as for static susceptibility data, a Curie – Weiss behavior was stated (Fig. 4). At low temperatures (4,2–80 K) a charge transfer complex $[PPA^+ - C_{60}^-]$ exhibits a temperature behavior like a Curie – Weiss paramagnetics, while at higher temperatures a Pauli-type susceptibility is observed. So, in the PPA – C_{60} nanosystem a doping by fullerene caused a

formation of charge carriers by polaron type and may be assigned to charge separation between PPA (donor) and C_{60} as an acceptor.

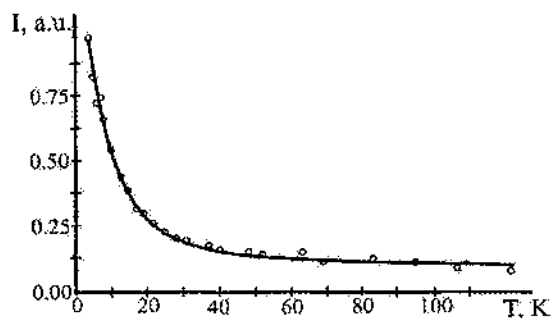


Fig. 4. Temperature dependence of the integral intensity of EPR-signal for PPA – C_{60} composite

Charge separation in result of doping the PPA films by C_{60} is confirmed by optical spectra, photoelectrochemical responses and EPR spectroscopy at low temperatures.

Acknowledgement. This work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education (PL), Grant N 507 492438.

References

1. Kamat, P.V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion / P.V. Kamat // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — Vol. 111. — P. 2834—2860.
2. Katz, E.A. Potential of fullerene-based materials for utilization of solar energy / E.A. Katz // *Physics of Solid.* — 2002. — Vol. 44, no. 4. — P. 621—625.
3. Heeger, A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A.J. Heeger // *Synth. Metals.* — 2002. — Vol. 123. — P. 23—42.

4. Dresselhaus, M.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. — N.Y.: Academic Press, 1996.
5. Wallace, G.G. Conjugated polymers: New materials for photovoltaics / G.G. Wallace [et al.] // Chem. Innovations. — 2000. — Vol. 30, no. 1. — P. 14—28.
6. Yang, M. Electrophotographic photoreceptor devices incorporating polyphenylacetylene sensitized by crystal violet / M. Yang, J. Xu, Q.J. Hu // Photochem. A. — 1995. — Vol. 85. — P. 147—151.
7. Ehrlich, P. Polyphenylacetylene. A Semi-conducting Photoconductor / P. Ehrlich, W. A. Anderson // Handbook of Conducting Polymers. — New York. — 1991. — Vol. 1. — P. 441—488.
8. Stakhira, P.Y. The Properties of Heterojunctions Based on Inorganic and Organic Semiconductors: PPA-InSe(Ag) Heterostructure / P.Y. Stakhira [et al.] // Ukr. J. Phys. — 2004. — Vol. 49, № 11. — P. 1193—1198.
9. Aksimentyeva, O. Effect of electrosynthesis conditions on the structure and optical properties of the polyphenylacetylene films / O.I. Aksimentyeva [et al.] // Molec. Cryst.&Liqed Cryst. — 2002. — Vol. 385. — P. 79—84.
10. Aksimentyeva, O.I. Doping-induced absorption in the polyphenylacetylene films / O.I. Aksimentyeva [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. — 2005. — Vol. 6, no. 3. — P. 114—119.
11. Araki, H. Superconductivity in Conducting Polymer/Fullerene Composite Doped by Alkali Metal / H. Araki [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 1995. — Vol. 34. — P. L1041—L1044.
12. Криничный, В.И. ЭПР исследование переноса заряда в системе поли-3-додецилтиофен-фуллерен / В.И. Криничный // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2009. — Т. 51, № 10. — С. 1—9.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ**

**О.В. Алексеева, Н.А. Багровская, А.В. Носков,
А.С. Краев, А.В. Агафонов**

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов РАН, г. Иваново, Россия, e-mail: ova@isc-ras.ru

Создание полимерных нанокомпозитов с регулируемой структурой и свойствами является одним из приоритетных направлений в современной химии и материаловедении. Особый интерес представляют полимерные системы, модифицированные нанокуглеродными частицами – фуллеренами, что обусловлено перспективами их широкого практического применения в различных областях промышленности, медицине, фармакологии [1].

В настоящей работе проведена модификация полистирола (ПС) фуллеренами и изучены диэлектрические и сорбционные свойства полученных композитов. Фуллеренсодержащие полистирольные пленочные композиты получали путем растворения навески полистирола в растворе фуллерена в о-ксилоле с заданной концентрацией C_{60} . Далее полимерные растворы выливали на стеклянную подложку и высушивали при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Содержание C_{60} в композите варьировали от 0,01 до 0,1 % (масс).

Для оценки диэлектрических свойств пленок были измерены их емкость и тангенс угла диэлектрических потерь. Числовые значения перечисленных параметров получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 и двухэлектродной ячейки с круглыми прижимными электродами

диаметром 19.8 мм. Интервал частот переменного тока - от 25 до 10^6 Гц.

Как видно из рис. 1, для всех исследованных образцов электрическая емкость практически не изменяется с частотой (при $f=25 \div 5 \cdot 10^5$ Гц), что свидетельствует о неполярности (слабой полярности) полученных полистирольных и композиционных фуллеренсодержащих пленок [2-3].

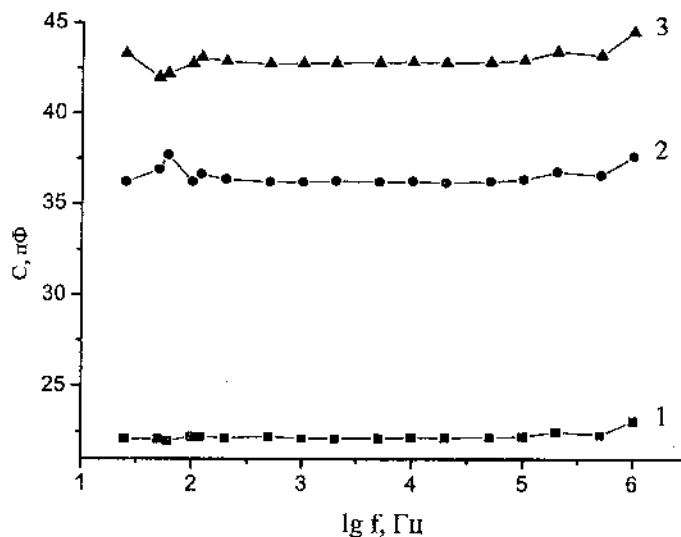


Рис. 1. Частотная зависимость емкости немодифицированных и модифицированных фуллеренами полистирольных пленок. Концентрация C_{60} , масс. %: 0 (1), 0.1 (2), 1 (3).

Аналогичный вывод может быть сделан и из анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: в интервале $100 \div 10^5$ Гц установленные значения tg не зависят от частоты и составляют $10^{-3} \div 10^{-4}$. В то же время, вне этого частотного диапазона имеются две области релаксации дипольной поляризации. В пределах точности полученных

результатов соответствующие времена релаксации равны $6 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ с для всех исследованных образцов.

Сорбционные свойства исходных и допированных фуллеренами полистирольных пленок изучали по отношению к ионам Cu(II) . Процесс контролировали по остаточной концентрации, которую определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре "Сатурн".

На рис. 2 представлены полученные кинетические кривые, характеризующие накопление во времени ионов Cu(II) немодифицированной и модифицированной пленками с различным содержанием фуллеренов.

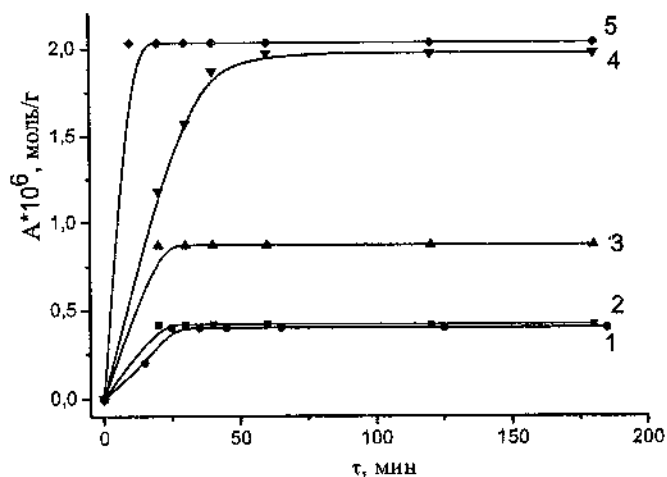


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) полистирольной и композиционной пленками с концентрацией C_{60} , масс. %: 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,1 (5).

Как видно из рис. 2, при использовании немодифицированной пленки сорбционное равновесие достигается примерно за 35 мин после начала процесса и сохраняется при контакте полимера с раствором в течение 24 часов (рис. 2,

кривая 1). Введение в полистирол фуллеренов в количестве 0,1 % (масс.) способствует сокращению времени достижения равновесия до 20 мин (рис. 2, кривая 5).

Количество поглощенных ионов металла в значительной степени зависит от содержания углеродных наночастиц в пленке. Композит, содержащий малую добавку фуллеренов (0,01 %), и исходная ПС пленка поглощают примерно одинаковое количество ионов Cu(II) . С увеличением доли C_{60} до 0,03% эффективность сорбции возрастает в 4,5 раза по сравнению с ПС пленкой. Дальнейший рост концентрации фуллерена в композите до 0,1% не оказывает существенного влияния на эффективность сорбционного процесса. Степень извлечения ионов Cu(II) составляет 12% при использовании немодифицированного полистирола и 60 % - в случае фуллеренсодержащего полимера с массовой долей допанта 0,03 - 0,1%.

На рис.3 приведены изотермы, характеризующие сорбционные свойства исходного полистирола и композиционного материала в условиях равновесия. Изотермы такой формы по классификации Гильса [4] могут быть формально отнесены к S-I типу изотерм: они имеют вогнутый вид и характерны для адсорбционных процессов на непористых сорбентах с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат. Как видно из рис. 3, начальные участки изотерм практически линейны в области равновесных концентраций $0 \div 0,05$ моль/л и $0 \div 0,03$ моль/л соответственно для исходной и фуллеренсодержащей пленок. При переходе к более концентрированным растворам количество ионов в фазе полимера резко увеличивается, т.е. условия для сорбции становятся более благоприятными. При последующем увеличении равновесной концентрации возможно насыщение мономолекулярного слоя и, как следствие, на зависимости $A-C_p$ возникает точка перегиба, что и придает таким изотермам характерный S-образный вид.

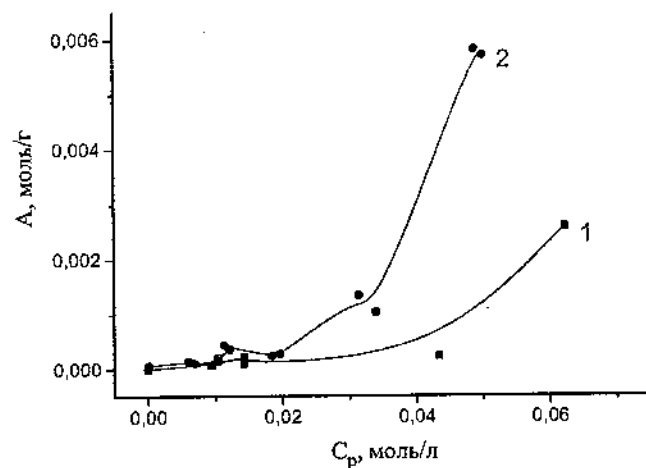


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu(II) полистирольной пленкой (1) и композиционной пленкой с содержанием фуллеренов 0,1 масс. % (2).

Для количественной оценки интенсивности сорбционного процесса начальные участки изотерм были аппроксимированы уравнением Генри [5]:

$$A = K C_p,$$

где K - константа адсорбционного равновесия. Полученные значения эффективных констант Генри и кинетические характеристики сорбции ионов Cu(II) полистирольной и композиционной пленками представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Эффективные константы Генри и кинетические характеристики сорбции ионов Cu(II) полистирольной и композиционной пленками

| Сорбент | $K \cdot 10^3$, л/г | $\tau_{\text{равн}}$, мин |
|---------------------------------|----------------------|----------------------------|
| ПС | 4,8 | 35 |
| ПС+C ₆₀ (0,1% масс.) | 11,1 | 20 |

Данные табл. 1 свидетельствуют об улучшенных сорбционно-кинетических характеристиках модифицированного полимера по сравнению с немодифицированной пленкой, что, по-видимому, связано с появлением новых активных сорбционных центров (молекул фуллеренов).

Литература

1. Караулова, Е.Н., Багрий, Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных / Е.Н. Караулова, Е.И. Багрий // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 979 – 998.
2. Сканави, Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г. И. Сканави. — М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1949. – 500с.
3. Тугов, И.И, Кострыкина, Г.И. Химия и физика полимеров / И.И Тугов, Г.И Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
4. Бранауэр, Д. М., Химия поверхностей раздела фаз / Д. М. Бранауэр, Д. Парфит. – М.: Мир, 1984. – 269с.
5. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 469 с.

ТВЁРДОФАЗНЫЙ НАНОРЕАКТОР НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНА ДЛЯ ФАРМАЦИИ

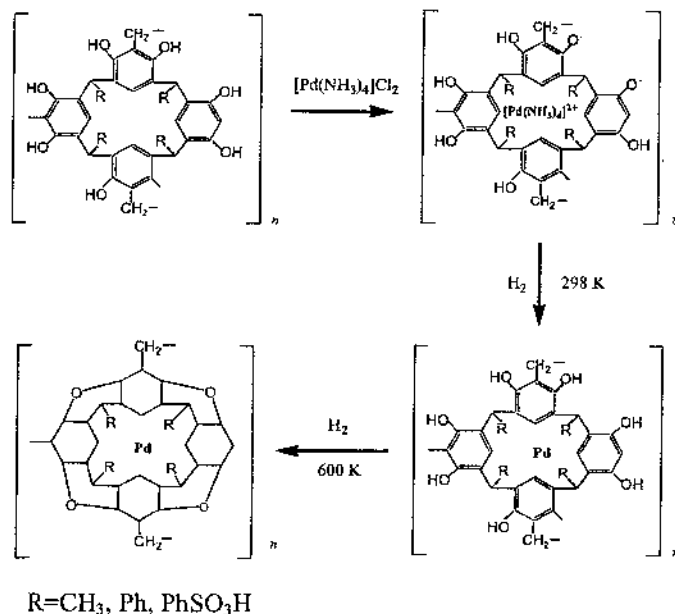
Г.Н. Альтшулер

Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово, Российская Федерация, e-mail: altshulerh@gmail.com

Мировая тенденция развития науки привела к созданию новой отрасли – наномедицины. Реализация наноэффектов, вызванных фармакокинетическими и фармакодинамическими свойствами наночастиц, сопровождается разработкой новых лекарственных средств пролонгированного действия, способных к «векторной» доставке терапевтического средства по молекулярному адресу очага заболевания. Результаты исследований [1] показали, что эффективность наночастиц определяется их способностью существенно оптимизировать фармакокинетику и биораспределение лекарственного вещества. Возможность контролируемого использования лекарственного вещества предопределяет перспективность наночастиц при лечении как острых, так и хронических инфекций, в том числе и туберкулеза [2.-4]. В условиях роста заболеваемости туберкулезом в России эта область применения наночастиц становится особенно актуальной [5].

Молекула каликсарена, имеющая чашеобразную гидрофобную полость, окружённую гидрофильными группами, является типичным нанореактором [6]. Расчётный объём полости каликс[4]резорциарена составляет 1-2 куб. нм. Нами синтезированы [7-9] сетчатые полимеры, содержащие иммобилизованные каликс[4]резорциарены. Показано, что эти полимеры являются катионитами [8]. В работах [10, 11] сетчатые полимеры на основе функционализированных cis-каликс[4]резорциаренов впервые использованы в качестве матриц для создания твердофазных нанореакторов для каталитических процессов гидрирования. Показано [11], что нанореактор на основе иммобилизованного каликс[4]резорциарена работает по схеме 1

Схема 1



В полимерной матрице образуются кристаллические наночастицы чистого металлического палладия с дисперсностью 20-100 нм. Наночастицы палладия, иммобилизованные в полимере, являются активными катализаторами процессов гидрирования ароматических нитросоединений. Использована [10, 11] следующая стратегия получения полимерных композитов, содержащих наночастицы металлов регулируемого размера: катионы тетрааммиаката палладия вводятся в полимерную фазу в процессе ионного обмена из раствора, содержащего значительное количество инертных к восстановлению катионов (натрия, лития, аммония); реализуется определённая часть полной обменной ёмкости полимера (не более 1 иона металла на элементарное звено полимера). При этом сорбированные катионы отделены друг от друга стенками нанореактора и инертными к восстановлению неорганическими катионами. При термодинамической детерминированности

процесса ионного обмена, в частности при энергетической равноценности обменных мест, можно заранее задать среднее расстояние между восстанавливаемыми катионами, уменьшить среднее число элементарных частиц, входящих в атомный кластер металла. Таким образом, появляется возможность регулировать размер наночастиц. Для реализации этой стратегии необходимо учитывать термодинамические [12] и кинетические [13] характеристики катионного обмена с участием функционализированных калликсаренсодержащих полимеров. Рентгеновские дифрактограммы сульфированного поликаликсарена, содержащие различное количество палладия, (рис. 1) были записаны на аппарате ДРОН-2 в медном фильтрованном излучении. Напряжение на трубке 30 кВ, ток 20 мА, скорость сканирования 2 град/мин.

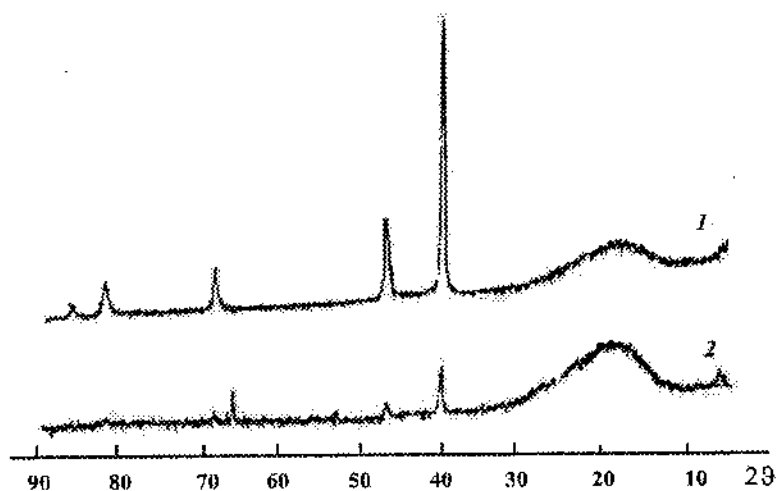


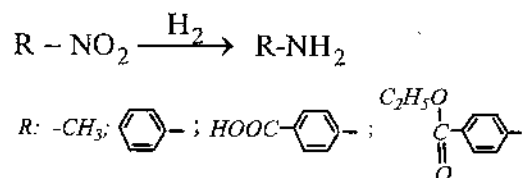
Рис.1. Рентгенограммы сульфированного поликаликсарена, содержащего палладий 1 - 5,1 г/дм³, 2 - 34 г/дм³.

На рентгенограммах (рис. 1) присутствуют линии кристаллического палладия и широкая линия в области 20°, отвечающая рассеянию на аморфной структуре полимера. Судя

по интенсивности линии кристаллического палладия, среднее содержание его в образцах 1 и 2 отличается на порядок. Дисперсность кристаллического палладия, рассчитанная по ширине дифракционной линии в области 36° , составляет 30-50 нм.

В данной работе сульфированный поликаликсарен, содержащий Pd^0 , был выбран в качестве гетерогенного катализатора при гидрировании нитросоединений по схеме 2

Схема 2



Максимальная каталитическая активность соответствовала содержанию Pd^0 20-30 г/дм³, с дисперсностью 30-50 нм. Обнаружено, что для реализации каталитической активности необходимо достигать равномерного распределения металлического палладия в фазе полимера, когда срезы зерен катализатора под микроскопом имеют сплошную светло-серую окраску. При неравномерном содержании палладия интенсивность окраски уменьшается от поверхности к центру зерна. При большом содержании металла (> 50 г/дм³) возникает эффект металлического зеркала. При малом содержании ($Pd < 5$ г/дм³) и при содержании Pd , соответствующем полной обменной ёмкости ионита (65 г/дм³), катализ не идёт. Каталитическая активность полимера, содержащего 2% Pd , в реакции гидрирования нитробензола до анилина составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль H_2 /мин-г Pd ; селективность реакции – 98%.

Исследован нанореакторный синтез биологически активных соединений с применением функционализированных сетчатых полимеров (сульфированного поликаликсарена, сульфокатионита КУ-23 30/100), импрегнированных гибридными наночастицами металлов ($Pd-Cu$, $Pd-Ag$). В частности, выполнен нанореакторный синтез ароматических

аминов (прекурсоров анестезирующих препаратов ряда новокаина-дикаина) гидрированием ароматических нитросоединений. Разрабатываются методы нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот (прекурсоров противотуберкулёзных препаратов) окислением пиридиновых оснований каменноугольной смолы: β и γ -пиколинов; 2,6-лутидина; изохинолина.

В качестве примера на рис.2 представлен каталитический цикл получения никотиновой кислоты (прекурсора противотуберкулёзных препаратов) по реакции (2).

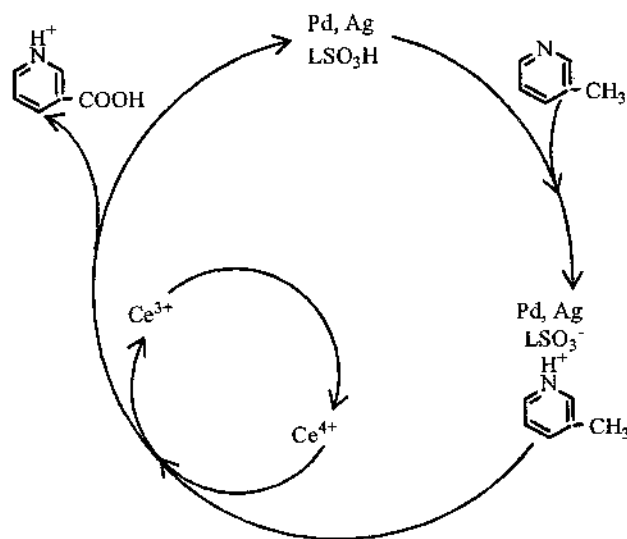
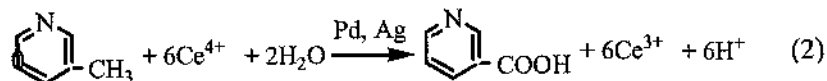


Рис.2 Каталитический цикл получения никотиновой кислоты. L – фрагмент поликаликсарена.

Литература

1. Швец, В.И. // Международный форум по нанотехнологиям. – М., 2008
2. Dutt, M. Khuller, G. K. // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 2001. – № 47. – P. 829.
3. Lamprecht, A. [et al.] // Intern. J. of Pharmaceutics. – 1999. – №. 184. – P. 97.
4. Способ получения конъюгата изониазид-декстран.: пат. Рос. Федерации / С.Г. Панасенко, А.Б. Пупышев, Ю.Н. Курунов, В.А. Шкурулий // Бюл. изобрет. – 1999. – № 1.
5. Ерохин, В.В. [и др.] [Электронный ресурс]. -- Режим доступа: newrusnano.explosion.ru/sadm_files/disk/Docs/2/10/.pdf. – Дата доступа: 10.10.2010.
6. Бучаченко, А.Л. // Успехи химии. – 1999. – Вып. 2. – С. 99.
7. Altshuler, H. [et al.] // Macromol. Symp. – 2002. – Vol. 181. P. 1.
8. Altshuler, H. [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2002. – Vol. 20, № 2. – P. 263.
9. Альтшулер, О.Г., Сапожникова, Л.А., Альтшулер, Г.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2007. – Т. 45, № 7. – С. 1198.
10. Альтшулер, Г.Н., Сапожникова, Л.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – Т. 45, прил. – С. 178.
11. Альтшулер, Г.Н., Сапожникова, Л.А. // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, вып. 11. – С. 1914.
12. Альтшулер, Г.Н. [и др.] // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 7. – С. 1159.
13. Альтшулер, О. Г. // Теоретич. основы хим. технологии. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 47.

**МЕТОД ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДА
ИЗ ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

**Л.З. Богуславский¹, Н.С.Назарова¹, Д.В.Винниченко¹,
А.Д. Рудь², И.М. Кирьян², Л.И. Ивашук²**

¹ Институт импульсных процессов и технологий
НАН Украины, Николаев, Украина

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова
НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: nike503@mail.ru

Несмотря на большое разнообразие методов получения наноуглерода, до сих пор остается актуальным создание технологий быстрого и качественного получения макроколичеств различных аллотропных форм материала, необходимых для промышленных масштабов производства. Недостатком современных методов получения наноуглерода является необходимость отделения целевого продукта от других продуктов реакции. Традиционным направлением исследований также является снижение энергозатрат синтеза наноуглерода, в том числе на очистку и обогащение полученного материала.

В настоящей работе предлагается метод синтеза наноуглерода, который отличается низкими энергозатратами и позволяет получать чистый материал с узким статистическим распределением по размерам.

Суть метода заключается в создании неравновесной плазмы из углеродосодержащего газа, в которой протекают плазмо-химические реакции деструкции сырья и синтеза наноструктурного углерода. Плазма генерируется в результате высоковольтного электрического пробоя газа в разрядном промежутке с помощью высокочастотного генератора импульсов заданной формы и частоты.

Газовое углеводородное сырье, например, смесь бутана и пропана, ацетилен и т. п., подают в межэлектродный промежут-

ток, образованный подвижным и неподвижным электродами. Благодаря подвижному электроду длину межэлектродного промежутка можно изменять, компенсируя его уменьшение за счет прироста продуктов синтеза на электродах. Материал электродов не расходуется в результате реакции и, следовательно, не загрязняет получаемые материалы. Поэтому электроды выполняют из любых материалов, например, меди, железа, титана, из углерода отдельно или в составе многокомпонентных композиций. Для улучшения условий спонтанной кристаллизации углерода в разные аллотропные формы используют переменный ток в диапазоне частот от 1 до 100 кГц и создают импульсно-периодическую дугу с разными формами импульсов. Изменяя электрические параметры разрядного контура, получают электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной дуги, необходимые для создания наноуглеродных материалов заданной структуры с малым статистическим рассеянием их свойств.

Для обеспечения объемного действия на углеводородное сырье используют многоострийную электродную систему, с помощью которой получают одновременно несколько дуг переменного импульсно-периодического тока. Такая конструкция позволяет увеличить величину выхода углеродных наноматериалов. Разные формы разрядных импульсов тока (треугольную, синусоидальную или прямоугольную) и коэффициент заполнения разрядных импульсов тока обеспечивают с помощью изменения параметров разрядного контура и частоты. Осциллограммы импульсов тока и напряжения синусоидальной формы приведены в [1].

По результатам измерения энергии, потребляемой на входе установки для плазмохимического синтеза наноуглерода из смеси бутана и изобутана, и массы полученного углеродного наноматериала рассчитана удельная потребляемая энергия для одного г. продукта (табл. 1). Зависимость удельной энергии

синтеза наноуглерода от максимального напряжения холостого хода на выходе генератора показывает, что в исследованном диапазоне при уменьшении напряжения генератора удельное энергопотребление также уменьшается. Этот экспериментальный результат свидетельствует о наличии минимума энергопотребления при синтезе наноуглерода из газового сырья в диапазоне напряжений от 1 до 10 кВ.

Таблица 1.

Удельная энергия синтеза наноуглерода $P_{уд}$ из смеси бутана и изобутана

| № опыта | $U_{вых}$, кВ | $P_{уд}$, кДж/г |
|---------|----------------|------------------|
| 1 | 10 | 133 |
| 2 | 11 | 141 |
| 3 | 14 | 198 |
| 4 | 20 | 307 |

Удельная потребляемая энергия синтеза наноуглерода из смеси бутана и пропана при напряжении холостого хода на выходе генератора 20 кВ составляет 300 кДж/г, что хорошо согласуется с энергиями электроразрядного синтеза наноуглерода из жидких углеводородов [2, 3].

В результате проведенных реакций при практически всех рассмотренных режимах были получены углеродные материалы, макроскопические свойства которых – малая насыпная плотность ($13,4 \text{ кг/м}^3$), поверхность в виде «тополиного пуха» при тысячекратном увеличении, высокая проникающая способность при контакте с другими материала-ми - указывают на их нано – и микро-размеры.

Типичные HRTEM - микрофотографии продуктов, полученных в результате электроразрядной обработки различных углеродсодержащих газов (смесь пропан-бутан и ацетилен), приведены на рис. 1. Хорошо видно, что частицы порошка собраны в агломераты и имеют сложное иерархическое строение (рис. 1, а), причем индивидуальные частицы характе-

ризуются луковичной (onion-like) структурой. Они состоят из многослойных дефектных оболочек неправильной формы.

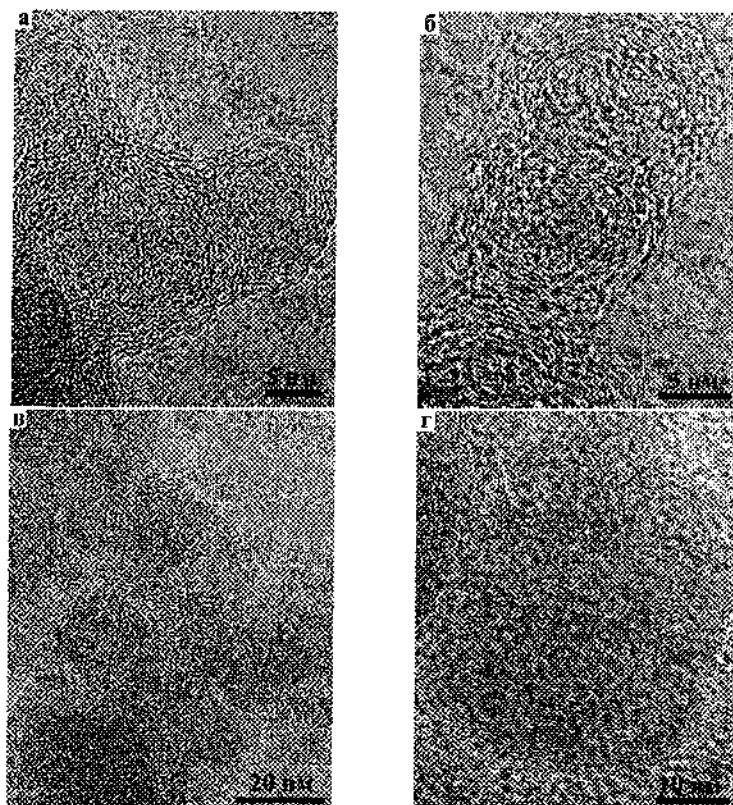


Рис. 1 Микрофотографии продуктов электроразрядной обработки углеродсодержащих газов: а, б, в – ацетилен; г – пропан-бутан

Среднее значение минимального линейного размера частиц равно 23 нм, межслоевого расстояния – $0,332 \pm 0,001$ нм (межслоевое расстояние графита – 0,03354 нм). Разброс межслоевых расстояний в частицах отражает незавершенность процесса формирования луковичных структур. По данным

химического анализа порошки, полученные методом высокочастотного высоковольтного плазмохимического синтеза из углеродсодержащего газообразного сырья, практически не содержат примесей. Удельная площадь поверхности порошков определена BET (Brunauer – Emmett – Teller) методом, основанным на низкотемпературной адсорбции аргона. Согласно полученным результатам порошки обладают среднеразвитой поверхностью ($S_{BET} \sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$).

Углеродные луковичные структуры представляют собой новые аллотропные формы углеродных материалов, которые могут быть потенциально использованы в качестве одно-электронных устройств, нанодиодов, нанотранзисторов, добавок к моторным маслам. Добавления углеродных луковичных структур к полимерам увеличивает их термическую стойкость. Такие полимеры могут быть использованы в качестве микроволновых поглотителей, поскольку луковичные структуры поглощают электромагнитные волны в диапазоне 25 -37 ГГц [4].

Выводы

1. Показано, что метод электроразрядной обработки различных углеродсодержащих газов позволяет получать углеродные наноматериалы со структурой, близкой к луковичной (onion-like).

2. Установлено, что морфология частиц, полученных методом высоковольтного высокочастотного плазмохимического синтеза из углеродсодержащего газообразного сырья, при рассмотренных режимах не зависит от химической природы использованных углеродсодержащих газов.

Работа выполнена при поддержке проекта НТЦУ (#4951) и совместного проекта ГФФИ Украины (Ф41.2/029) – Белорусского РФФИ (Т11К-130).

Литература

1. Богуславский, Л.З. О возможности синтеза наноуглерода при высокочастотном импульсно-периодическом электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды / Л.З. Богуславский // Электронная обработка материалов. – 2010. – № 4. – С. 73 – 82.
2. Богуславский, Л.З. Электровзрывной метод получения фуллеренов / Л.З. Богуславский [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2002. – № 4. – С.30. – 34.
3. Кускова, Н.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов / Н.И. Кускова [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 833 – 847.
4. Shenderova, O. Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites / O. Shenderova [et. al.] // Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2013.

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С КАТОДАМИ ИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**С.В. Алексеев, Д.Н. Игнатьев, А.А. Павлов, М.Л. Таубин,
Д.Н. Шестых, А.А. Ясколко**

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск, Россия,

e-mail: taubin@sialuch.ru

В наших предыдущих работах мы представили результаты исследований характеристик монокристаллических [1, 2] и наноструктурированных [4 – 9] материалов применительно к их использованию в рентгеновской технике, в частности, для рентгеновских трубок с вращающимся анодом и термоэлектронным катодом.

Было показано, что использование монокристаллических сплавов вольфрама в качестве материала анода снижает повреждаемость фокусной дорожки анода и, как следствие, увеличивает ресурс рентгеновской трубки. Использование же монокристалла вольфрама для катода увеличивает эмиссионные характеристики рентгеновской трубки. Эти исследования легли в основу патента России [3], суть которого состоит в том, что и анод и катод выполнены из монокристаллического сплава W – Ta, но с различными кристаллографическими ориентациями.

Большой же эффект, как мы отмечали в указанных публикациях, следует ожидать от использования наноматериалов при разработке рентгеновских трубок с повышенными эксплуатационными характеристиками. Так, нами экспериментально показано, что изготовление катода из нанокompозита вольфрама существенно увеличивает сопротивление ползучести материала катода (рис. 1) и, как следствие, ресурс работы рентгеновской трубки компьютерного

томографа, при которой эмиттер катода испытывает при вращении механические перегрузки до 35 G.

В то же время, применение в качестве материала катода вольфрама с нанокристаллической структурой повышает в полтора раза эмиссионные характеристики рентгеновской трубки (рис. 2).

Результаты этих исследований дали нам основание сформулировать концепцию, суть которой состоит в том, что для рентгеновских трубок различного назначения катоды и аноды следует изготавливать из различных материалов, характеристики которых оптимальны именно для конкретного применения рентгеновских трубок.

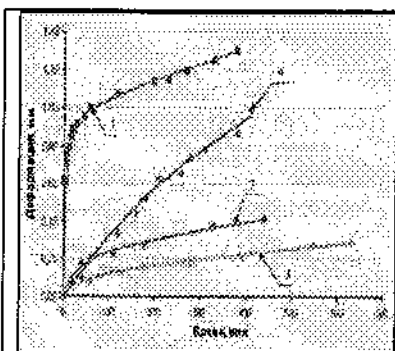


Рис. 1. Зависимость деформации при испытаниях на ползучесть от времени. 1 – W (поликристалл), 2 – W (поликристалл), отжиг 10 ч. при 2500 °С, 3 – W (поликристалл), отжиг 15 ч. при 2500 °С, 4 – W (монокристалл).

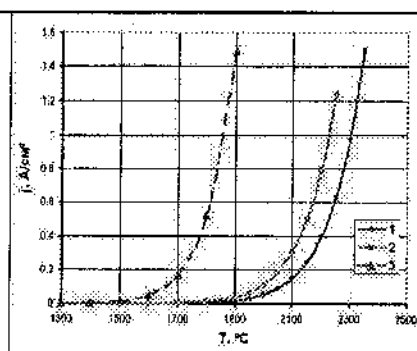


Рис. 2. Зависимость плотности тока эмиссии от температуры наноструктурированного вольфрама (3) в сравнении с эмиссионными характеристиками поликристаллического W (1) монокристаллического W с грани (111) (2).

Согласно этой концепции, для диагностических или терапевтических процедур, в которых определяющую роль играет величина фокуса источника, а не мощность излучения, следует рассмотреть класс рентгеновских трубок с холодным катодом.

Рентгеновские источники, использующие холодную эмиссию, имеют несколько преимуществ над термоэмиссионными источниками, включая низкую рабочую температуру, мгновенное время срабатывания и большой потенциал для миниатюризации.

В этих источниках для генерирования рентгеновского излучения используется автоэлектронная эмиссия. К источникам этого типа в последнее время привлекается большое внимание в связи с тем, что катоды в них стали изготавливать с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) [10 – 15]. Особенностью рентгеновских трубок с холодным катодом являются малые (до 10 мкм) фокусные пятна при малых (до 1 Вт) мощностях и малые габариты (длина до 20мм, диаметр до 10 мм. [12 – 13]).

В цитируемой работе в числе других возможных применений этого класса источников указывается на начало производства рентгеновских эндоскопов. В других работах на эту тему приводится информация об изготовлении и исследовании характеристик рентгеновских трубок с прострельным (рис. 3, а) [10] и массивным (рис. 3, б) [11] анодами, разработке рентгеновского томографа (рис. 3, в) [12], а также информация об изготовлении действующих образцов миниатюрных рентгеновских трубок (рис. 4, 5) и фото биологических объектов, полученных с помощью этих трубок (рис. 6) [14].

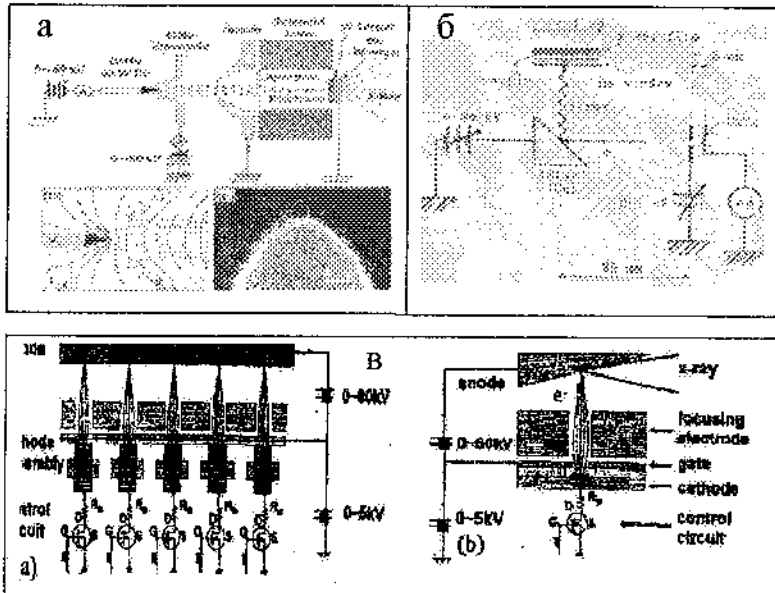


Рис.3. Рентгеновская трубка с прострельным вольфрамовым анодом и катодом из УНТ [11] (а); рентгеновская трубка с массивным медным анодом и катодом из УНТ [12] (б); схема многолучевого рентгеновского источника с холодной эмис [16] (в).

Характерными параметрами рентгеновских трубок с автоэмиссионным катодом являются анодные напряжения 20 – 40 кВ, токи эмиссии до 30 мА (с площади $0,2 \text{ см}^2$), при плотности тока эмиссии до 1 А/см^2 . При этом при мощности 1,5 Вт трубки работали в импульсном режиме (длительность импульса 10 с.) более 100 000 с. [14].

Общей проблемой, как отмечается в указанных работах, является малый ресурс работы острых катодов с углеродными нанотрубками, сформированными на острие катода. При этом основной причиной деградации катодов считается плохая адгезия углеродных нанотрубок с подложкой, в качестве которой используются стержни молибдена или вольфрама с промежуточным слоем, например, из никеля, железа или платины [15].

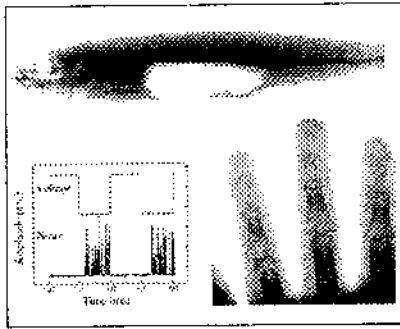


Рис. 4. Изображения рыбы, руки и режимы просвечивания, выполненного с использованием рентгеновской трубки с катодами из УНТ [15].

Предполагая, что одной из причин недостаточной адгезии могут быть дефекты на границах зерен поликристаллов, из которых изготавливаются катоды, мы приступили к исследованиям термической стабильности УНТ, сформированных на монокристаллическом вольфраме, в сравнении с поликристаллическим. Первым шагом был эксперимент по синтезу УНТ на фольге вольфрама методом химического вакуумного осаждения (CVD). Этот эксперимент показал, во-первых, принципиальную возможность синтеза УНТ на поверхности вольфрама без традиционно используемых катализаторов и, во-вторых, своеобразную структуру УНТ.

Этот эксперимент показал, во-первых, принципиальную возможность синтеза УНТ на поверхности вольфрама без традиционно используемых катализаторов и, во-вторых, своеобразную структуру УНТ.

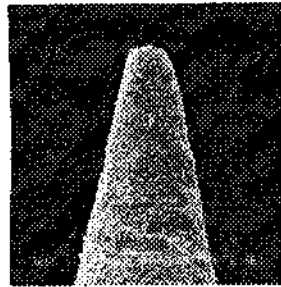


Рис. 5. УНТ на острие вольфрамового катода при 500-кратном увеличении



Рис. 6. УНТ на острие вольфрамового катода при 5000-кратном увеличении

Следует отметить особенности в структуре УНТ на монокристалле, предварительно подвергнутом травлению.

Литература

1. Таубин, М.Л. Металлокерамические рентгеновские трубки с монокристаллическими анодами для медицины / М.Л. Таубин [и др.] // Конверсионные разработки в области медицинской техники: Материалы Междунар. симп. М.: 1997. – С. 156–160.
2. Таубин, М.Л. Монокристаллические материалы – путь к повышению эксплуатационных характеристик рентгеновских трубок медицинского назначения / М.Л. Таубин [и др.] // Конверсия в машиностроении. – М., 1999. – № 3 – 4. – С. 86–91.
3. Рентгеновская трубка: патент Рос. Федерации / М.Л. Таубин, А.А. Ясколко. – № 2377686; приоритет от 29.04. 08. // Бюл. – 2009. – № 36.
4. Алексеев, С.В., Таубин М.Л., Ясколко А.А. Наноструктурные и монокристаллические материалы для рентгеновских трубок медицинского назначения / С.В. Алексеев, М.Л. Таубин, А.А. Ясколко // Материалы 2-го Всеросс. нац. конгресса по лучевой диагностике и терапии. – М., 2008. – С. 344 – 345.
5. Алексеев, С.В. Применение наноструктурированных материалов в рентгенодиагностической технике / С.В. Алексеев, М.Л. Таубин, А.А. Ясколко // Мед. физика. – 2008. – Т. 2, № 38. – С. 53 – 56.
6. Alekseev, A. Application of nanostructural materials in medical technique A. Alekseev, M. Taubin, A. Yaskolko // 20th Workshop ISTC in Korea “Nanomaterials and nanotechnology” – Seoul 2009. – P. 46–51.
7. Alekseev, A. Influence of nanoscale inclusions on high temperature creep resistance of deformed tungsten / A. Alekseev, M. Taubin, A. Yaskolko // 20th Workshop ISTC in Korea “Nanomaterials and nanotechnology” – Seoul 2009. – P. 15–25.
8. Алексеев, С.В. Исследование эффекта снижения высокотемпературной деформации нанокompозита вольфрама /

- С.В. Алексеев [и др.] // Нанотехнологии функциональных материалов: тр. Междунар. конф. СПб, 2010. – С. 165 – 166.
9. Алексеев, С.В. Новые аспекты в разработке высокоэффективных источников рентгеновского излучения с использованием наноматериалов / С.В. Алексеев [и др.] // Мед. техника. – 2010. – № 5 (263). – С. 14 – 18.
10. Heo, S.H, Transmission –type microfocuss X-ray tube using carbon nanotubes field emitter / S.H. Heo, A. Ihsan, S.O. Sung // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – P. 183109 - 1 – 183109 - 3.
11. Sugie, H. Carbon nanotubes as electron source in an X-ray / H. Sugie [et al.] // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78. – P. 2578 – 2580.
12. Haga, A. A miniature X-ray tube / A. Haga [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84. – P. 2208 – 2210.
13. Carbon nanotube field emission array and method: patent US // Patent US. – 2004. – Vol. 440, № 6. – P. 761.
14. Sarrazin, P. Carbon nanotubes field emission X-ray tube / P. Sarrazin [et al.] // Advances in X-ray Analysis. – 2004. – Vol.47. – P. 232 – 239.
15. Cheng, Y. Electron field emission from carbon nanotubes / Y. Cheng, O. Zhou // Physique. – 2003. – Vol. 4. – P. 1021 – 1033.
16. Zhang, J. Stationary scanning X-ray source based on carbon nanotubes field emitter / J. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86. – P. 184104 - 1—184104 - 3.

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРИТАХ C_{70}**

¹П.А. Борисова, ¹С.С. Агафонов, ¹В.П. Глазков,
²Н.П. Дьяконова, ¹В.А. Соменков, ²Т.А. Свиридова

¹РНЦ «Курчатовский институт», г.Москва, Россия

E-mail: borisovara@mail.ru

²НИТУ «МИСиС», г.Москва, Россия

Введение

Механоактивация является одним из наиболее простых и распространенных методов получения частиц вещества малого размера и сопровождается структурными изменениями и фазовыми превращениями, зависящими от параметров процесса.

Недавно было показано [1,2], что при высокотемпературном отжиге аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов, полученных механоактивацией кристаллического C_{60} , имеет место полиаморфный фазовый переход из аморфной молекулярной в аморфную атомарную фазу, причем образующаяся фаза оказывается гораздо более термостабильной, чем исходный кристаллический фуллерит C_{60} . В данной работе мы попытались выяснить особенности механоактивации фуллеритов C_{60} , C_{70} , а также изучить температурную эволюцию аморфных фуллеритов C_{70} .

Методика эксперимента

Исходные образцы фуллеритов C_{70} чистотой 99,0 % производства НеоТекПродукт были получены высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и

дальнейшим хроматографическим разделением. Дифрактограммы исходного кристаллического C_{70} соответствовали ГПУ-решетке с параметрами: $a = 10,53 \text{ \AA}$ и $c = 17,24 \text{ \AA}$ в согласии с литературными данными [3,5].

В работе использовались мельницы типа Pulverisette, Pulverisette 6. Образец массой 1 г загружался вместе с размольными телами в агатовый барабан, помол производился на воздухе.

При больших скоростях (от 300 об/мин) механоактивации выявлено загрязнение порошков кварцем из шаров (рис. 1) В табл. 1 представлен химический анализ поверхности аморфных фуллеритов C_{70} , после высокотемпературного отжига.

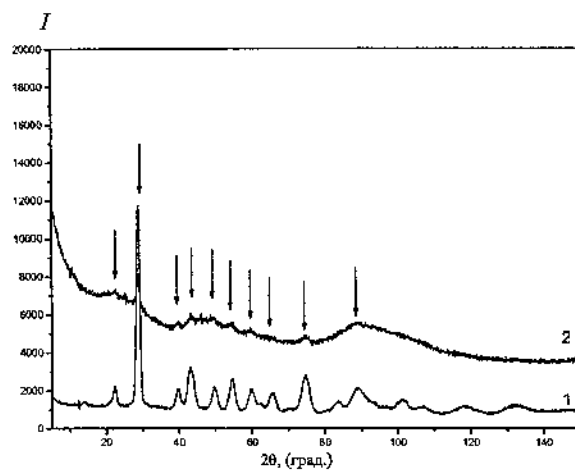


Рис. 1. 1 – нейтронограмма агатового (SiO_2) шарика; 2 – нейтронограмма аморфного C_{60} после отжига $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, стрелками указаны пики SiO_2

**Результаты химического анализа поверхности
аморфного C₇₀ после высокотемпературного отжига**

| C ₇₀ | 1050 °C | 1200 °C |
|-----------------|---------|---------|
| Si, % (ат.) | 0,87 | 0,74 |
| O, % (ат.) | 5,54 | 3,01 |

Структурные характеристики определяли методами нейтронной и рентгеновской дифракции. Нейтронные эксперименты проводили на модернизированном дифрактометре ДИСК [4], установленном на канале № 6 исследовательского реактора ИР-8 в РИЦ «Курчатовский институт».

При обработке C₇₀ в шаровой мельнице в течение длительного времени на месте дифракционных пиков, характерных для кристаллического фуллерита, возникают широкие фуллеренные гало (рис. 2), типичные для аморфных (мелкокристаллических фаз). Такие же фуллеренные гало наблюдались для C₆₀ [1]. Полученные образцы подвергали высокотемпературному (до 1200 °C) ступенчатому отжигу в вакуумной шахтной электропечи ВП – 1/20 (~10⁻⁵ мм.рт.ст.) печи, а затем охлаждали до комнатной температуры, при которой проводились дифракционные эксперименты.

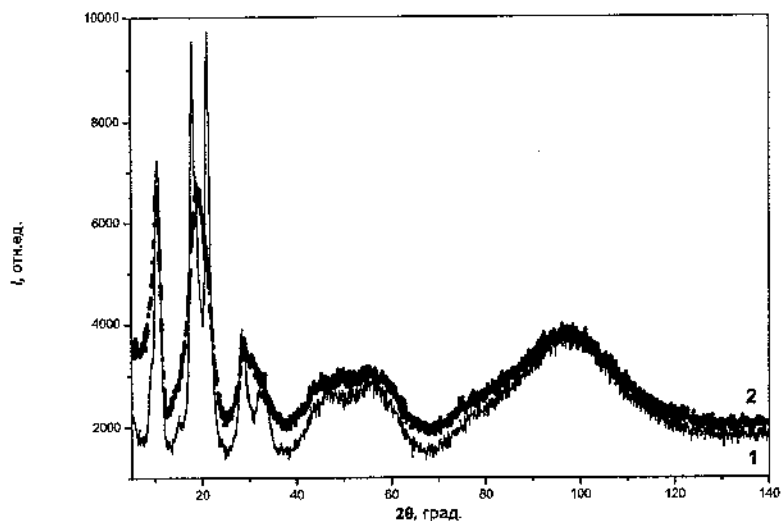


Рис. 2. Нейтронограммы фуллеритов: 1 – исходный C_{70} , 2 – после обработки в шаровой мельнице в течение 60 ч.

Результаты и их обсуждение

По мере увеличения температуры отжига дифракционная картина изменяется (рис. 3). Первые фуллеренные гало, соответствующие межмолекулярным расстояниям, уменьшаются и исчезают, в то время как гало при больших углах рассеяния остаются неизменными или даже возрастают. Слабые узкие пики соответствуют сильнейшим линиям кварца и не изменяются в процессе отжига.

Сопоставление этой картины с полученными нейтрон-дифракционными данными для других аморфных модификаций углерода (графита, алмаза (рис. 4)) показывает, что положение гало высокотемпературной фазы совпадают с таковыми для алмаза, но они более размыты, чем в наноалмазе, что соответствует меньшим размерам частиц. На

дифференциальной кривой зависимости тепловыделения от температуры (см. рис. 4) виден один четкий пик теплопоглощения в области около 950°C . Из полученных результатов следует, что в аморфных фуллеритах C_{70} при $T > 900^{\circ}\text{C}$ имеет место полиаморфный переход из одной аморфной модификации (молекулярной, фуллереноподобной) в другую аморфную (атомарную, возможно алмазоподобную) фазу, аналогично переходу в аморфных фуллеритах C_{60} .

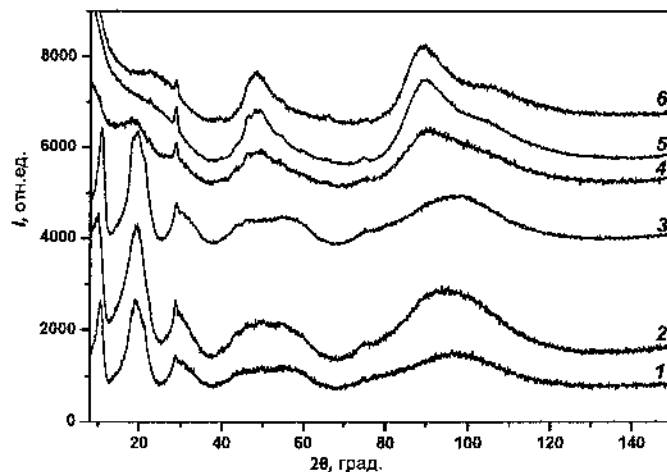


Рис. 3. Нейтронограммы аморфных фуллеритов при различных температурах отжига $T, ^{\circ}\text{C}$: 1) – исходная аморфная фаза C_{70} , 2) 400, 3) 700, 4) 900, 5) 1050, 6) 1200

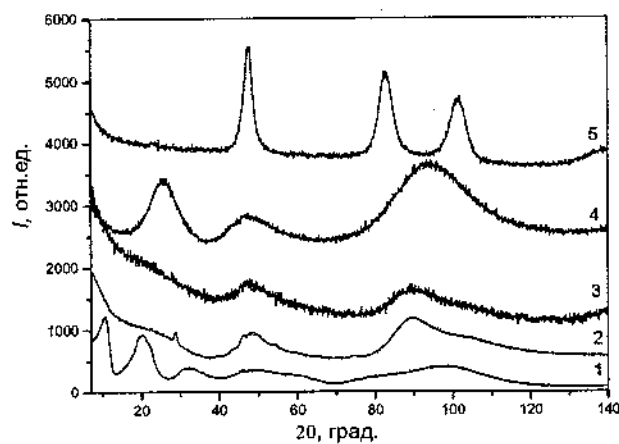


Рис. 4. Нейтрон-дифракционные картины различных аморфных углеродных фаз: 1 – нейтронограмма фуллереноподобной аморфной фазы после механоактивации («молекулярное стекло»), 2 – C_{70} , 3 – C_{60} , нейтронограммы аморфных фаз, после высокотемпературного отжига («атомарное стекло»), 4 – нейтронограмма аморфного графита, 5 – нейтронограмма наноалмаза

Заключение

Выяснено, что более эффективное механическое измельчение в агатовом активаторе при скорости вращения барабанов в интервале от 150 до 300 об/мин. При этом достигается аморфное состояние C_{60} и C_{70} , а степень загрязнения образцов в активаторе сводится к минимуму.

Таким образом, установлено, что температурная эволюция аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов C_{70} сопровождается переходом из молекулярной фазы в атомарную. Следовательно, в наноразмерных структурах переход между стабильными состояниями: аморфным фуллеритом и аморфным графитом происходит через промежуточную алмазоподобную

(метастабильную) или графеноподобную (квазидвумерную) фазу.

Литература

1. Агафонов, С.С. Полиаморфный переход в аморфных фуллеренах / С.С. Агафонов [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1245.
2. Somenkov, V.A. Neutron studies of nanoscale fullerenes and fullerene hydrides. / Somenkov V.A. // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (ARW CNCEHS'2010): Proceedings of Advanced Research Workshop (Yalta, Crimea, UKRAINE, June 25 – 30, 2010). – Kiev, 2010. – P. 37.
3. Мастеров, В.Ф. [и др.] // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 580.
4. Glazkov, V.P. [et al.] // Nucl. Instrum. Methods A. – 1988. – Vol.264. – P. 367.
5. Vaughan, G.B. [et al.] // Science. – 1991. – Vol. 254. – P. 1350.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА
И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, И.Ф. Миронюк,
В.В. Мокляк, П.И. Колковский**

Прикарпатский национальный университет
имени Василия Стефанька,

Ивано-Франковск, Украина, v_kotsuybynsky@mail.ru

Вступление

Разработка новых и совершенствование существующих методик синтеза нанодисперсных оксидных систем открывает пути модификации кристаллической и электронной структуры функциональных материалов, их морфологии и фазового состава для достижения заранее заданных, оптимизированных под конкретную область применения свойств. Большой практический интерес представляет разработка нанокomпозитных (нанокластеры одной фазы в матрице другой) и комбинированных (изоморфное вхождение ионов примеси в кристаллическую структуру ультрадисперсного материала) систем. Для большинства практических применений TiO_2 (фотокатализ, электрохимия) важным является его фазовый состав и морфология частиц. Целью работы является разработка методики синтеза нанокomпозитных материалов на основе диоксида титана и оксидов переходных металлов с контролем их структурных характеристик.

Эксперимент

Нанокomпозитные материалы $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ синтезировались золь-гель методом путем медленного гидролиза TiCl_4 раствором HCl при температуре 0°C . В качестве дополнительных прекурсоров использовались $\text{V}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в количест-

вах, необходимых для достижения заданного массового соотношения TiO_2 / оксид переходного металла. Конденсационный процесс активировался раствором $NaOH$. Свойства материалов предопределялись скоростью хода конденсационных процессов, а также pH, температурой и составом реакционной среды. Полученный гель исследовался после просушивания при температуре $70\text{ }^\circ C$ методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), оптической спектроскопии инфракрасного диапазона (ИКС), низкотемпературной адсорбции азота (АА).

На первом этапе исследовалось влияние Na_2SO_4 на результат гидролиза $TiCl_4$ раствором HCl . При отсутствии Na_2SO_4 была получена смесь фаз анатаза ($65 \pm 3\%$) и рутила ($35 \pm 3\%$) со средним размером областей когерентного рассеивания (ОКР) $14,5\text{ нм}$ и $8,5\text{ нм}$ соответственно (рис. 1, а). При наличии раствора Na_2SO_4 был получен материал, единственной рентгенокристаллической фазой которого является анатаз (рис. 1, б).

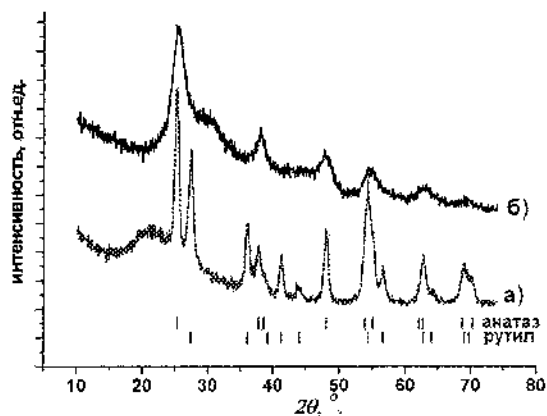


Рис. 1. Рентгенограммы недопированных образцов TiO_2 , полученных без (а) и с (б) добавкой раствора Na_2SO_4

В обоих случаях гало на дифрактограмме свидетельствует о присутствии в материале аморфной составляющей. Удельная

поверхность полученных материалов составляет $152 \text{ м}^2/\text{г}$ и $328 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Методом ИКС обнаружены дополнительные полосы поглощения в области $1000\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ для образца, полученного с применением Na_2SO_4 (рис. 2). Полосы поглощения при 1060 и 1139 см^{-1} отвечают колебательным модам связей между сульфатными группами и ионами Ti^{4+} через их кислородное окружение и является следствием иммобилизации сульфогрупп на поверхности TiO_2 с формированием хелатных или мостиковых бидентатных комплексов. Адсорбционный пик при 1384 см^{-1} отвечает колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$, причем наиболее возможным является формирование связей $(\text{TiO})_3\text{-S}=\text{O}$ и $(\text{TiO})_2\text{-SO}_2$ [1]. Полосы при 3200 и 1620 см^{-1} соответствуют колебательным модам связей O-H гидроксильных групп и сорбированной воды.

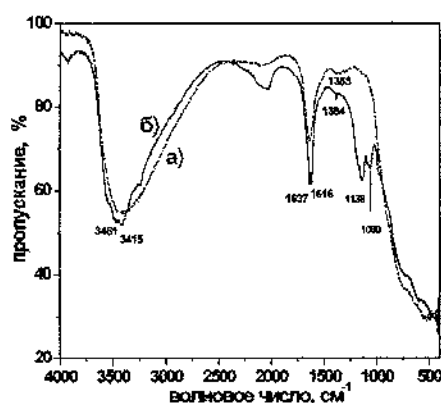


Рис. 2. ИК спектры пропускания недопированных образцов TiO_2 , полученных без (а) и с (б) добавкой раствора Na_2SO_4

На втором этапе работы синтезировали наноматериалы $\text{TiO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 / \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ с содержанием примеси 3 мас. % без наличия в реакционной смеси Na_2SO_4 . Присутствие анатаза зафиксировано только для $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$, в то время как $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% MnO}_2$.

представляли собой монофазный рутил (рис. 3). Средние размеры ОКР фазы рутила для всех образцов составляли 4 – 5 нм. Значения удельной поверхности для хром-, марганец- и ванадий-содержащих материалов – 187, 231 и 236 м²/г соответственно.

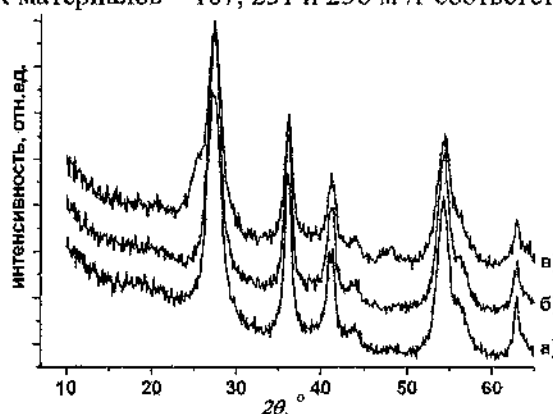


Рис. 3. Рентгенограммы $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$ (1), $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% MnO}_2$ (2), $\text{TiO}_2 / 3 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$ (3).

Для всех материалов распределение пор по размерам характеризуется максимумом при среднем радиусе поры 2 нм. Образец $\text{TiO}_2 / \text{MnO}_2$ характеризуется мезопористой структурой с наличием пор с радиусами в диапазоне 10 – 100 нм, о чем свидетельствует форма изотермы адсорбции.

В случае присутствия в реакционной среде Na_2SO_4 (третий этап исследований) для всех полученных наноматериалов единственной рентгенокристаллической фазой был анатаз. Для использованных экспериментальных условий (массовая доля ОПМ в образце $\leq 2 \%$) рентгенокристаллические хром-, ванадий- или марганецсодержащие фазы не были зафиксированы во всех случаях. Для образцов $\text{TiO}_2 / x\text{V}_2\text{O}_5$ (рис. 4) зафиксирован рост параметров кристаллической решетки с увеличением степени допирования x . Значения размеров ОКР для этой системы составляют 3 нм при доминировании в ней внутренних деформаций сжатия, величина которых уменьшается при увеличении x .

В образцах системы $\text{TiO}_2 / x \text{Cr}_2\text{O}_3$ зафиксированно наличие рентгеноаморфной составляющей, которая делает невозможным ритвелтдовский анализ. Форма дифракционных рефлексов для этой системы (рис. 5) свидетельствует о значительном разбросе частиц материала по размерам.

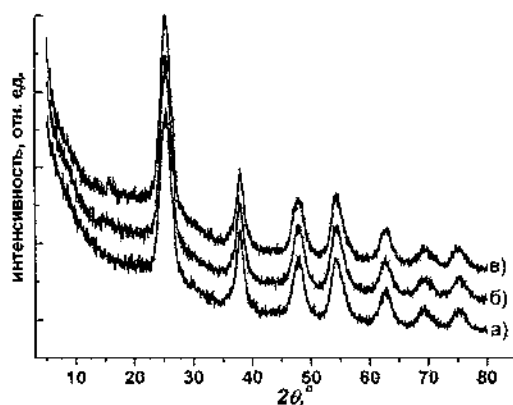


Рис. 4. Рентгенограммы материала $\text{TiO}_2 / x \text{V}_2\text{O}_5$, $x = 0,5$ (а), 1 (б) и 2 (в) мас. %

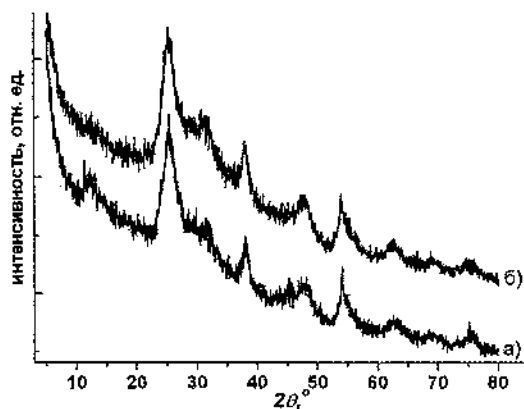


Рис. 5. Рентгенограммы материала $\text{TiO}_2 / x \text{Cr}_2\text{O}_3$, $x = 1$ (а) и 2 (б) мас. %

Характерным для образцов систем $\text{TiO}_2 / x\text{V}_2\text{O}_5$, и $\text{TiO}_2 / x\text{Cr}_2\text{O}_3$ является наличие полосы при 1384 см^{-1} , которая связана с асимметричными колебательными модами ковалентной связи S=O в сорбированных на поверхности TiO_2 сульфогрупп.

Обсуждение результатов

Обобщая экспериментальные и литературные данные, можно предложить следующую модель. При гидролизе TiCl_4 формируются мономеры $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{(8-6z)-}$, в которых Ti^{4+} находится в октаэдрической координации. В результате депротонизации проходит реакция $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+} + y\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_{6-y}]^{(4-y)+} + y\text{H}_3\text{O}^+$. При комнатной температуре стабильной формой становятся мономеры $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$. Начало реакции конденсации определяется значениями pH реакционной среды и концентрацией примесных ионов. При образовании зародыша мономеры $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ могут формировать разные пространственные структуры путем объединения через экваториальные или вершинные ионы кислорода [2]. При «вершинной» пространственной локализации OH-групп формируются димеры, в которых октаэдры владеют общим ребром, не принадлежащим их экваториальным плоскостям. В результате поликонденсации проходит формирование зигзагоподобных цепей полиэдров и зародыша анатазной фазы. При локализации гидроксильных групп в экваториальной плоскости октаэдров TiO_6 термодинамически преимущественным становится образование зародышей рутила. Сульфогруппы SO_4^{2-} формируют бидентатные комплексы с ионами кислорода экваториальной плоскости октаэдров TiO_6 , что приводит к кристаллизации фазы анатаза.

Выводы

Разработан метод контроля фазового состава нанодисперсного диоксида титана при его синтезе методом жидкофазного гидролиза.

Литература.

1. Sohn, J. R. Acidic Properties and Catalytic Activity of Titanium Sulfate Supported on TiO_2 / J. R. Sohn [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2004. – Vol. 25, no. 5. – P. 657 – 664.
2. Yin, H. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO_2 using amorphous phase TiO_2 / H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura // J. Mater. Chem. – 2001. – № 11. – P. 1694 – 1703.

М.А.Рамазанов¹, М.С.Асланов²¹Бакинский Государственный Университет²Азербайджанский Технический Университет

e-mail:nanomaterials@bsu.az

Введение

Огромный рост добычи нефти в мировом масштабе увеличивает запасов трудноизвлекаемых нефти. Такие запасы требуют создать эффективных технологий разработки нефтяных залежей.

В настоящее время высоко оценивается подходы решения проблема повышения коэффициента нефтеотдачи нефтяных залежах с высоковязкими нефтями. В этом направлении проводится большие исследования, разрабатываются новые методы и технологии для разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

К одним из методов относится технология, основанная на применении наночастиц [1]. Как отмечалось в [2], основными используемыми в ней эффектами является диффузия, растворенных в фазах компонентов нефтесодержащих систем. В таких системах диффузия определяет движения, т.е. движения вязкоупругих сред. Это позволяет применять вязкоупругих сред наночастиц с учетом малоразмерных взаимодействий в атомарном или молекулярном уровне. В этом случае возникает необходимость описания поведения вязкоупругих сред с учетом наночастиц. Без учета наночастиц для описания таких сред вводится модель вязкоупругого жидкости, которая изучена достаточно подробно [2,3,4]. Для изучения влияния наночастиц целесообразно существующие модели вязкоупругих жидкостей модернизировать, введением параметров, характеризующие

свойства наночастиц. Построение моделей вязкоупругих жидкостей, содержащих наночастицы, является одной из актуальных задач нанотехнологии.

Постановка задачи

Рассмотрим модель вязкоупругой жидкости, которая известно под названием моделью Максвелла. Известно, что она состоит из упругого и вязкого элемента, соединенных между собой последовательно (рис. 1).

Эта модель описывается следующим соотношением:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2; \\ \varepsilon_1 &= \frac{\sigma}{E}; \quad \dot{\varepsilon}_2 = \mu\sigma; \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\dot{\sigma}}{E} + \mu\sigma, \end{aligned} \quad (1)$$

где ε_i – деформация в каждом элементе, ε – общая деформация, σ – напряжение, E – модуль упругости, μ – коэффициент вязкости.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= E[\varepsilon(t) - \varepsilon(0) \exp(-E\mu t) - \\ &- E\mu \int_0^t \exp(-E\mu(t-\tau)) \varepsilon(\tau) d\tau], \end{aligned} \quad (2)$$

где учитывалось, что в начальный момент времени ($t=0$), напряжения отсутствует ($\sigma=0$). Это выражение допускает следующее обобщение введением ядро текучести [4]:

$$\sigma(t) = E \int_0^t \exp(-E\mu(t-\tau)) d\varepsilon = \int_0^t \Gamma(t-\tau) d\varepsilon, \quad (3)$$

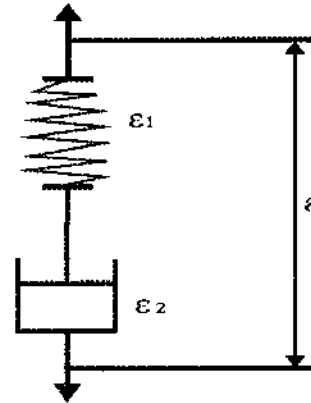


Рис. 1. Модель Максвелла

Обычно такие соотношения описывают поведение вязкоупругих «жидких» сред. При некоторых нанотехнологиях, в вязкоупругие среды, применяемых в нефтедобыче, в пласт нагнетают наночастицы. Это приводит к изменению вязкоупругих характеристик нефти. Предположим, что структура исходной модели при добавлении наночастиц не меняется. Определим характеристики модели. Анализ результатов показывает, что меняются как упругие, так и вязкие характеристики. Построим модель, позволяющую в некотором приближении, описать эти изменения.

Решение задачи

Упругий элемент модели Максвелла представим в виде одномерной «цепочки» атомов, взаимодействующих друг с другом. Такое представление свойственно для высокомолекулярных соединений (ВМС).

Предположим, что каждая внедренная наночастица занимает промежуточное положение между частицами атомов (хотя возможно несколько частиц). При этом структура упругого элемента не меняется: прямолинейная «цепочка». Это следует из предположения сохранения модели Максвелла при добавлении наночастиц. Предположим, что частицы взаимодействуют лишь с соседними частицами. Тогда, без учета наночастиц следует:

$$R_x \sigma \approx F(a) = F'(a) \cdot \Delta a = F'(a_0) \cdot a_0 \cdot \varepsilon = c \cdot a_0 \cdot \varepsilon ;$$

$$\Delta a = a - a_0; \quad \sigma = c \frac{a_0}{R_x} \varepsilon; \quad \varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0},$$

где $F(a)$ - сила взаимодействия между атомами, a - расстояние между атомами после деформации, a_0 - до деформации, $c = F'(a_0)$ - обозначен коэффициент упругости, R_x - характерный размер площади поперечного сечения подверженного силе атома. В случае учета наночастицы имеем:

$$R_x \sigma = F_n \left(\frac{a}{2} \right) \approx F_n' \left(\frac{a_0}{2} \right) \cdot \Delta \left(\frac{a}{2} \right) = F_n' \left(\frac{a_0}{2} \right) \cdot \frac{a_0}{2} \cdot \varepsilon = c_n \frac{a_0}{2} \cdot \varepsilon.$$

Отсюда получаем соотношение упругости «цепочка» с учетом наночастиц.

$$\sigma = c_n \frac{a_0}{2R_x} \varepsilon \equiv E_n \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{E_n}, \quad (4)$$

где « n » — означает, что данная величина относится наночастица. Наночастица находится между в середине атомами «цепочки». Отметим, что это место «энергетически» выгодное.

Вязкий элемент модели Максвелла представим в виде цилиндра, наполненного вязкой жидкостью и сжимаемой поршнем. Предположим, что наночастицы расположены в вязкой жидкости, что приводит к сохранению вида модели Максвелла. В этом случае влияние наночастиц аналогично влиянию твердым частиц, находящихся в вязкой жидкости. Влияние наночастиц можно проявлять по разному: увеличение силы трения жидкости о стенки цилиндра, изменение характерных свойств жидкости, комбинации этих эффектов. Кроме того, возможно отсутствие влияния. Выбор эффекта зависит от взаимосвязи между физико-химическими свойствами жидкости и наночастиц. Все вышеперечисленные влияния наночастиц, для рассматриваемой модели можно свести к изменению коэффициента вязкости, т.е. ввести величину μ_n . Исходя, из физики явления следует, что $\mu_n \leq \mu$. В самом деле, рассмотрим первый вариант. Предположим, что введение наночастиц в жидкости приводит к увеличению силы трения жидкости. При растяжении поршня одной и той же силой скорость перемещения уменьшается за счет трения,

$$\dot{\varepsilon}_n = \mu_n \sigma < \dot{\varepsilon} = \mu \sigma; \quad \mu_n \leq \mu.$$

Отсюда следует приведенное неравенство.

Таким образом, основываясь на соотношении (1), определяющее уравнение модели Максвелла при постоянной во времени растягивающей нагрузке с учетом наночастиц имеет вид:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E_n} + \mu_n \sigma = \frac{\dot{\sigma}}{E \cdot e_n} + \mu \cdot \nu_n \cdot \sigma, \quad (5)$$

где введены следующие обозначения

$$e_n = \frac{E_n}{E} = c_n \cdot \frac{1}{2c}; \quad \nu_n = \frac{\mu_n}{\mu}; \quad (\nu_n \leq 1)$$

Решение задачи возьмем в следующем виде:

$$\sigma(t) = E_n \left[\varepsilon(t) - \varepsilon(0) \exp(-E_n \mu \cdot \nu_n \cdot t) - E_n \mu \cdot \nu_n \int_0^t \exp(-E_n \mu \cdot \nu_n (t - \tau)) \varepsilon(\tau) d\tau \right] \quad (6)$$

или в случае $\sigma = const = \sigma_0$

$$\varepsilon_n(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_n} + \mu_n t \right) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E e_n} + \mu \cdot \nu_n \cdot t \right). \quad (7)$$

Выводы

На примере модели Максвелла показано, что наличие наночастиц в составляющих элементах приводит к изменению параметров модели. Характер этих изменений и их значения описываются в рамках предположений о взаимодействии наночастиц с атомами тела.

Литература

1. Ramazanov, M. A., Ali-Zade, R. A., Agakishieva, P. B. Structure and magnetic properties of nanocomposites on the basis PE+Fe₃O₄ and PVDF+Fe₃O₄ / M. A. Ramazanov, R. A. Ali-Zade, P. B. Agakishieva // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2010. – Vol. 5, no 3. – P. 727. – 733.
2. Мирзаджанизаде, А.Х. Применение нанотехнологии в нефтедобыче / А.Х. Мирзаджанизаде [и др.] // Нанотехнологии-

производству -2005: тез. докл. междунар. конф. – [Б. м.], 2005. – С.98. – 99.

3. Рамазанов, М.А. Определяющее уравнение модель Фойхта с учетом наночастиц / М.А. Рамазанов, М.С. Асланов // I Междунар. науч. конф. Нанотехнологии и применение их в технике: материалы I Междунар. науч. конф., 15 – 16 дек. 2010 г. Баку, Азербайджан. Техн. ун-т. – г. Баку, 2010. – С. 72 – 75.

4. Кристенсен, Р. Введение в теорию вязкоупругости / Р. Кристенсен. – М.: Мир, 1974. – 338 с.

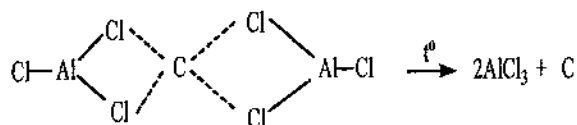
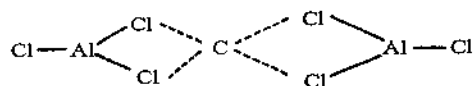
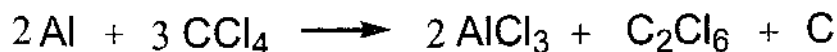
**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
ИЗ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ
СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

**Н.И. Сеидов, М.И. Рустамов, Х.Д. Ибрагимов, Э.Б. Зейналов,
А.Д. Кулиев, Л.Г. Нуриев, А.З. Алиева, К.М. Касумова**
Институт Нефтехимических Процессов им. акад.
Ю.Г. Мамедалиева, НАН Азербайджана, Баку,
e-mail: aykaza@inbox.ru

Известно, что из-за высокой стойкости в кислотных и щелочных средах, развитой поверхности и пористости, легкости высвобождения из них драгоценных металлов углеродные материалы являются наиболее распространенными носителями для многих каталитических систем, используемых в различных процессах [1]. Открытие углеродных соединений нанометрового диапазона, таких как нанотрубки и нановолокна, привело к новому всплеску исследований в этой области. Выяснилось, что углеродные наноструктуры, обладая специфическими электронными, адсорбционными, механическими и термическими свойствами, превосходят обычные углеродные материалы [2, 3]. В частности, было установлено, что свернутые графитовые плоскости сильно активизируют металлы на этих углеродных носителях [4].

В 1970 годы под руководством академика Н.И. Сеидова были проведены обширные исследования по получению нового каталитического комплекса (КТК) на основе металлического алюминия и четыреххлористого углерода, запатентованные в 10 ведущих странах мира [5—8]. Дальнейшие исследования показали, что разложением КТК в определённых условиях можно получать углеродные наноструктуры (УНС) [9].

Схему образования углеродной нанофазы при разложении КТК (для CCl_4) можно представить следующим образом [9]:



В ходе процесса образуется гексахлорэтан, который удаляют из системы путем растворения в CCl_4 . По существу, хлористый алюминий с углеродом составляют основу известного катализатора В-18, который был успешно апробирован в процессах получения бутилкаучука и полиизобутилена в ПО «Нижекамскнефтехим». Сравнительные данные по получению и качеству бутилкаучука БК-1675 в присутствии хлористого алюминия и катализатора В-18 представлены в табл. 1.

Таблица 1

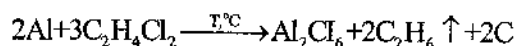
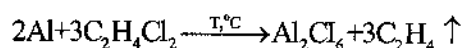
Сравнительные показатели технологического режима получения бутилкаучука БК-1675 на катализаторах В-18 и хлористом алюминии

| Наименование показателя | Хлористый алюминий | Опытный катализатор В-18 |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Состав шихты, подаваемый на процесс, % масс. | Хлористый метил, изобутилен-изопрен | Хлористый метил, изобутилен-изопрен |
| Расход шихты, т/ч | 16 | 16 – 18 |
| Концентрация катализаторного раствора, % масс. | 0,16 | 0,03 – 0,05 |
| Конверсия изобутилена, % масс. | 78 | 78 – 85 |

| | | |
|--|------------|------------|
| Расход катализатора на 1 т бутадиена, кг | 0,61 – 0,9 | 0,2 – 0,28 |
| Температура процесса полимеризации, °С | -94 ÷ -97 | -97 ÷ -85 |
| Прод. цикла полимеризаторов, ч | 6 – 12 | 6 – 12 |

Результаты испытания опытного катализатора в промышленном процессе получения бутадиена показывают, что его применение дает возможность в 2 — 4 раза снизить расход катализатора, сохраняя длительность пробга полимеризаторов на прежнем уровне, а также уменьшить количество остатков катализатора в целевом продукте. Катализатор позволяет проводить процесс в интервале температур (-97) ÷ (-85)°С.

Реакция взаимодействия алюминия с другим хлоруглеродом — дихлорэтаном протекает по следующей схеме:



При заданных условиях реакции взаимодействие алюминия с дихлорэтаном приводит к восстановлению последнего до углерода, а углерод *in situ* с продуктами реакции образует лигандный каталитический комплекс кластерного типа. Для внедрения металлов и получения биметаллического каталитического комплекса процесс осуществляется при непосредственном участии солей металлов. Далее проводится пиролизное разложение указанного комплекса при температуре 600—800 °С в течение 4 ч в атмосфере азота. При этом введенные интерметаллические соединения служат катализаторами образования и роста УНС [8]. В результате образуется углеродная фаза, содержащая наноструктуры с металлическими включениями (CNS-M).

Размеры углеродных частиц, их распределение были изучены с помощью атомно-силового микроскопа NC-AFM, электронной микроскопии и рентгенофазного анализа.

Размеры частиц, оцененные по указанным микрофотографиям составили от 2,0 до 20 нм.
Микрофотографии рельефа поверхности, представленные в двух- (2D) и трехмерном (3D) измерении показаны на рис. 1:

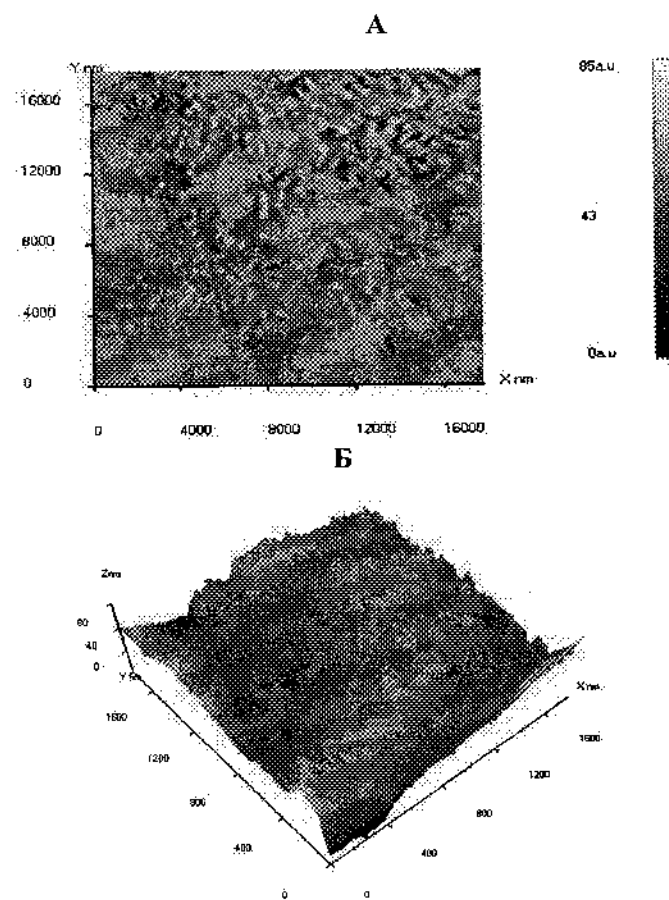


Рис. 1. Рельеф углеродной нанопазы CNS-Mn в 2D (а) и 3D (б) масштабах

Дизельная фракция 220—350 °С смеси бакинских нефтей, взятая из нефтеперерабатывающего завода «Азербнефтьяг», была проокислена молекулярным кислородом в присутствии CNS—Mn. Фракция была предварительно очищена от ароматических углеводородов методом сульфирования. Показатели неочищенной и очищенной фракций приведены в табл. 2.:

Таблица 2

Показатели дизельной фракции 220—350 °С смеси бакинских нефтей

| Фракция | Содержание углеводородов, % масс. | | | ρ_4^{20} , г/см ³ | n_D^{20} |
|-------------|-----------------------------------|--------|---------|--------------------------------------|------------|
| | Аром. | Параф. | Нафтен. | | |
| неочищенная | 1,6 | 24,2 | 60,2 | 0,8517 | 1,4712 |
| очищенная | 0,8 | 28 | 71,2 | 0,8510 | 1,4701 |

Результаты окисления, а также сравнительные данные по известному катализатору нафтенату Mn [10] представлены в табл. 3:

Таблица 3

Окисление деароматизированной фракции 220 – 350 °С смеси бакинских нефтей в присутствии нафтената Mn (нафт. Mn) и CNS-Mn. Температура реакции 140 °С, количество сырья 128 г скорость потока воздуха 100 — 120 л/час. (К.ч.- кислотное число, СНК — синтетические и ОСНК — оксисинтетические нефтяные кислоты)

| Кол-во катализатора (металла на сырье), % масс. | Продолжит. реакции, час. | К. ч. оксидата, мг КОН/г | Выход СНК + ОСНК, % (к сырью) Мг КОН/г | К.ч. СНК + ОСНК мг КОН/г |
|---|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| CNS — Mn = 0,8 (Mn = 0,02) | 5,5 | 87 | 43 | 165 |
| CNS-Mn = 0,4 (Mn = 0,01) | 7,0 | 60 | 37 | 131 |
| нафт. Mn = 1,5 (Mn = 0,15) [10] | 6,0 | 55 | 26 | 160 |

Таким образом, результаты исследования показывают, что сочетание углеродных наноструктур с металлами переменной валентности (Mn) приводит к каталитическому эффекту, значительно превосходящему аналогичный эффект от действия индивидуальных солей переходных металлов в реакциях аэробного жидкофазного окисления нефтяных углеводородов. Комбинация указанных катализаторов представляется весьма перспективной для использования в окислительных процессах различных органических веществ.

Работа выполнена в рамках гранта EIF-2010-1(1)-40/33-M-17 Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики.

Литература

1. Schlögl, R. In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) Preparation of Solid Catalysts. Wiley-VCH, Weinheim, 1999. – P. 150.
2. Patent US / R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, US Patent 6 485 858 (2000), to Catalytic Materials.
3. Moy, D., Hoch, R. European Patent 1 176 234 A9 (2002), to Hyperion Catalysis International Inc.
4. Nunzi, F. The Coordination Chemistry of Carbon Nanotubes: a Density Functional Study through a Cluster Model Approach / F. Nunzi // J. Phys. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 10622.
5. Патент Азербайджанской Республики И 2000 0193, 2000.
6. Патент Азербайджанской Республики И 2000 0194, 2000.
7. Рустамов, М.И. Исследования в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического и ионно-жидкостного катализа / М.И. Рустамов [и др.] // Сб. трудов ИНХП НАНА. – Баку: Элм, 2009. – С. 12 – 37.
8. Рустамов, М.И. Алкилирование бензольных фракций этиленом на новом каталитическом комплексе КТК-1 / М.И. Рустамов [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2006. – № 2 (25). – С. 44 – 47.

9. Seyidov N.I. Two-Step Synthesis of Nano-Structured Carbon Phase / N.I. Seyidov [et al.] // Materials Testing (Materials Synthesis). – 2011. – Vol. 53 (4). – С. 211 – 213.
10. Зейналов, Б.К. Окисление парафинистого дистиллята и пути практического использования продуктов окисления / Б.К. Зейналов. – Баку: Азернешр, 1964. – 256 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
КАТАЛИЗАТОРА РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ
АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА,
НИКЕЛЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ
И РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ**

**Э.Г. Исмаилов, Ю.Г. Юсифов, У.Н. Керимова,
С.М. Гаджизаде, Н.А. Алиев, А.А. Касимов**
Институт нефтехимических процессов национальной академии
Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан
e-mail: u_kerimova@yahoo.com

Введение

Современное состояние мировой энергетики, основанной главным образом, на традиционных углеводородных источниках сырья, даже по оптимистическим оценкам характеризуется как предкризисное. Дело не только в очевидном истощении этих ресурсов, но и в возрастании опасности глобальных катастроф вследствие загрязнения окружающей среды.

Широкое использование водорода в виде топлива позволит в значительной степени улучшить экологическую обстановку и уменьшить использование углеводородного топлива. Существует достаточно много способов получения водорода из воды: термический, электролитический, каталитический, термохимический, термогравитационный, электроимпульсный и прочие [1—4]. Однако большинство из приведенных выше методов получения водорода по настоящее время являются малоэффективными и характеризуются относительно низкой производительностью при сравнительно высоких энергозатратах, что снижает перспективность работ в данном направлении. Исследования, проводимые в Институте нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана (ИНХП НАНА), направлены на получение

водорода из воды и водно-органических сред термokatалитическим путем с использованием наноструктурированных твердых контактов в качестве катализаторов этой реакции [5, 6]. В представленном докладе в качестве катализаторов генерации водорода из воды исследованы активированные оксидные системы алюминия, железа, никеля.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов получали путем смешения мелко-дисперсных порошков оксидов Fe, Ni, Al в среде этанола. После смешения смесь высушивали, таблетировали и прокаливали таблетки как в условиях атмосферного (метод А), так и пониженного ($P_{\text{ост.}} = 10\text{--}15$ мм Hg) давления (метод В). Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) регистрировались на радиоспектрометре JES-PE-3X, Jeol, Япония, с рабочей частотой 9300 МГц в интервале температур 293—543 К. Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE, BRUKER, Германия, при комнатной температуре. Послойное распределение элементов в образцах исследовали с использованием рентгенофлуоресцентного микроскопа XGT-7000, Horiba.

Результаты и обсуждение

Для исследованных образцов, полученных методом А и, кроме некоторых образцов, полученных методом В, не подвергнутых воздействию реакционной смеси, не обнаружено каких-либо сигналов ЭМР в интервале температур измерения 293—553 К. Вместе с тем почти на всех образцах, полученных как методом А, так и В, после воздействия на них реакционной смесью наблюдаются сигналы ЭМР, природа которых зависит от условий проведения реакций. На рис. 1 (1, 2, 3) приведены спектры ЭМР (записанные при 553 К) образцов состава Fe_2O_3 — 65 %, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 20 % и NiO — 15 %, полученных методом В. Наблюдаемые сигналы ЭМР принадлежат наноразмерным (5–100 нм) суперпара-, ферромагнитным частицам никеля, железа и их оксидов.

Образцы, полученные методами как А, так и В и содержащие в качестве активной компоненты лишь никель:

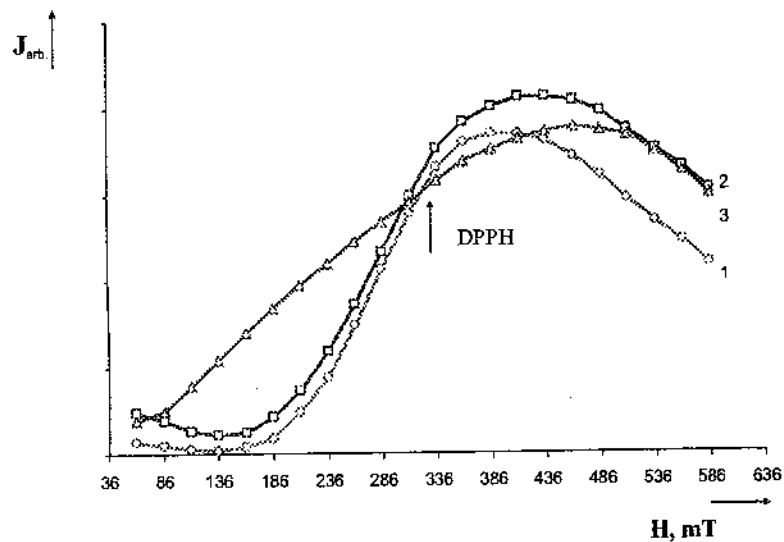


Рис. 1. Спектры ЭМР при 280 °С образцов состава, подвергнутых воздействию 1) H_2 ; 2) CO ; 3) H_2O

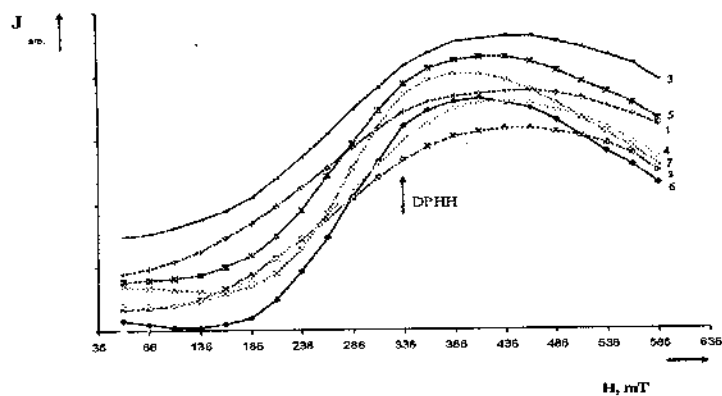


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭМР образцов, полученных методом В: 1) 293 К; 2) 333 К; 3) 373 К; 4) 393 К; 5) 453 К; 6) 513 К; 7) 553 К.

после воздействия газовой смеси проявляют одиночные, слегка асимметричные сигналы ЭПР с эффективным g -фактором, равным 2,2 и шириной сигнала $\Delta H = 105\text{--}260$ мТ (рис. 1, 1—3), принадлежащие суперпара- и ферромагнитным ультрадисперсным частицам никеля, скорее всего с различным зарядовым состоянием (0, 1+, 2+) в оболочке анионов кислорода. Сигнал ЭМР этих частиц практически остается неизменным при 3—4-кратной окислительно-восстановительной обработке.

Для образцов, содержащих наряду с никелем и железом, обнаруживаются в основном одиночные широкие асимметричные сигналы с $\Delta H = 115\text{--}260$ мТ и $g = 2,0\text{--}3,4$, принадлежащие суперпара- и ферромагнитным частицам активной компоненты и/или его составляющих.

В табл. 1 приведен фазовый состав образцов катализатора в зависимости от условий проведения эксперимента.

Таблица 1

Фазовый состав образцов исследуемых катализаторов в зависимости от условий их обработки

| № | Исходные компоненты | | | Результаты РФА | | |
|---|--------------------------------|-------------------------|--------------|---|---|---|
| | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Fe_2O_3 | NiO | После вакуума | После обработки H_2 | После работы с водой |
| 1 | 20 | 65 | 15 | $\alpha\text{-Fe}$, F_3O_4 , NiAl_2O_4 | $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, NiAl_2O_4 | F_3O_4 , NiO , $\alpha\text{-Fe}$, Ni |
| 2 | 35 | 65 | 0 | $\alpha\text{-Fe}$, F_3O_4 | $\alpha\text{-Fe}$, FeAl_2O_4 | F_3O_4 , FeAl_2O_4 , $\Gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 3 | 85 | 0 | 15 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 (н.т.) | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 (в.т.) | — |

На рис. 3 приводится зависимость глубины залегания алюминия, железа и никеля в образцах на основе Fe_2O_3 в зависимости от времени их прокалики по данным рентгенофлуоресцентной микроскопии.

Как следует из рис 3, по мере повышения времени прокалики глубина проникновения флуоресцентного луча снижается от 0,095 мкм при 4-часовой прокалике до 0,008 мкм при 8-часовой прокалике, затем повышается до 0,016 мкм. По мере повышения времени прокалики от 8 до 16 ч, глубина проникновения луча увеличивается до 0,016 мкм (прокалику проводили при температуре 913 К).

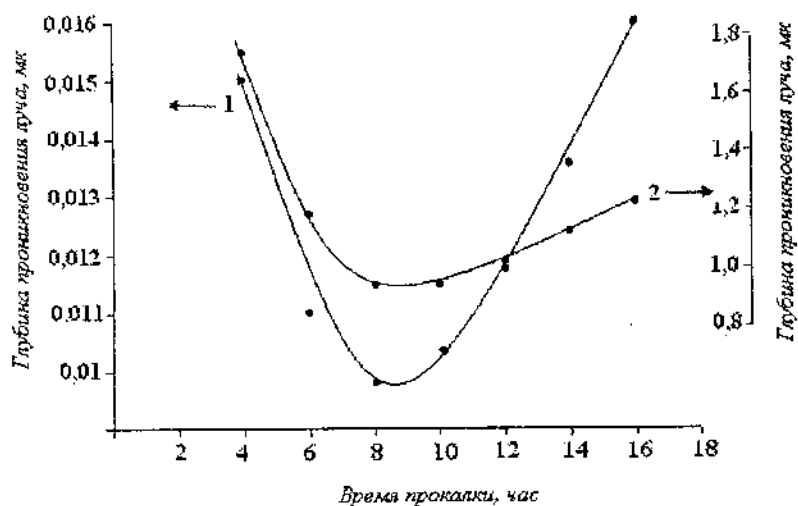


Рис. 3. Зависимость глубины проникновения луча от времени прокалики для Ni, Fe, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержащего катализатора.

Таким образом, проведенные исследования дают возможность дифференцировать состояние активных компонент в образцах, идентифицировать формирование различных скоплений в виде наноразмерных магнитных частиц, оксидных фаз, включая магнетит. Отмечено также, что образцы, содержащие суперпарамагнитные частицы активных компонент

размером 10—20 нм, проявляют заметную активность в разложении воды.

Литература

1. Sakai, K. Homogeneous catalysis of platinum (II) complexes in photochemical hydrogen production from water / K. Sakai, H. Ozawa // *Coordination Chemistry Review*. – 2007. – Vol. 251. – P. 2753 – 2766.
2. United States Patent № US7, 014, 834 B2, Mar. 21, 2006.
3. United States Patent № US 7, 722, 757, May 25, 2010.
4. Alenzi, N. Photoelectrochemical hydrogen production from water/methanol decomposition using Ag/TiO₂ nanocomposite thin films / Naser Alenzi [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 11768 – 11775
5. Катализатор для получения водорода AZ 2009 01179: пат. Азербайджанской Республики.
6. Способ приготовления гетерогенных катализаторов P 990075: пат. Азербайджанской Республики.

**СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - КАТАЛИЗАТОРЫ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.Я. Абдуллаева,
О.А. Садыгов, Ю.Г. Юсифов, Г.С. Мартынова, Я.А. Аббасов,
Р.И. Султанов, Э.Г. Исмаилов**

Институт нефтехимических процессов Национальной академии
наук Азербайджана, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы 30,
Азербайджан, e-mail: mayabdullayeva@gambler.ru

Введение

Химия наноуглеродных материалов в последнее время вызывает все больший интерес. В настоящее время с развитием синтетических подходов эти квазимолекулярные углеродные структуры, стоимость которых когда-то превышала сотни долларов за грамм, подешевела до уровня нескольких десятков центов. Более того, разработанные методы позволяют целенаправленно получать наноструктурированные углеродные материалы, в том числе модифицированные различными гетероатомами, различного назначения для широкого использования их в области биотехнологий, химии полимеров, катализе. При этом воспроизводимость структуры, а следовательно и свойств материала, достаточно высокая. Более того, разработаны методы, позволяющие получить наноструктурированные углеродные материалы с высокой однородностью (как по размеру, так и по строению) первичных углеродных частиц и определенной упорядоченностью агрегатов наноразмерных частиц [1 – 4].

В докладе приводятся результаты исследования оптических, магнитных и каталитических свойств структурированных углеродных материалов,

модифицированных соединениями молибдена и фосфора, в жидкофазном окислении циклогексена и 4-винилциклогексена.

Экспериментальная часть

С целью выбора эффективного гетерогенного катализатора реакции дигидроксилирования циклоолефинов предварительно был проведен поиск среди растворимых соединений Fe(II), Fe(III), Co(II), Mo(V), Mo(VI), W(VI) и Cr(VI) как в отдельности, так и смеси двух компонентов. Каталитическая активность образцов проверялась в реакции жидкофазного окисления циклогексена и 4-винилциклогексена при температуре 50 °С и продолжительности 8 ч, при условиях, принятых за стандартные. При этом активность катализаторов определялась с учетом конверсии циклогексена и селективности реакции по сумме циклогександиола-1,2 и эпоксициклогексана в случае циклогексена, а также 4-винилциклогексенандиола-1,2 и 4-винил-эпоксициклогексана в случае 4-винилциклогексена-1. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались с использованием спектрофотометра UV/VIS, Specord (Германия) в интервале длин волн 200—800 нм, спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – на радиоспектрометре JES-PE-3X, Jeol (Япония), с рабочей частотой 9300 МГц при 77 и 300К. Инфракрасные спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра FTIR, PerkinElmer, USA при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показывают, что конверсия циклогексена, качественный и количественный состав оксидата зависят не только от природы металла, но и меняются в широком интервале при изменении лигандного окружения исходного катализатора. Более высокие выходы достигаются в присутствии одно- и двухкомпонентных систем, содержащих галогениды Mo(V), Mo(VI), W(VI) и Co(II).

Таблица 1

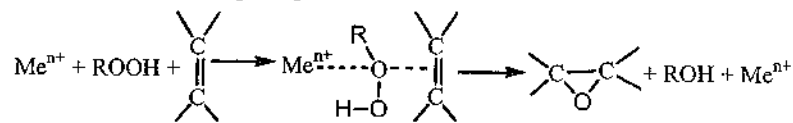
Жидкофазное каталитическое окисление циклогексена
30 % водным раствором H_2O_2 в присутствии растворимых
соединений переходных металлов $T = 50^\circ C$, $\tau = 6ч.$,
 $C_{Me}^{n+} = 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, ЦГЕ: H_2O_2 : $CH_3COOH = 1:2:0,1$

| Исходный катализатор | Конверсия ЦГЕ, % | Состав оксида, % масс | | | | | Неид. Соед. | Селек. по диолу, % |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------|------------------|----------------------|---------------------|-------------|-------------|--------------------|
| | | Эпоксид-цикло-гексан | Цикло-гександиол | α -окси-кетон | Гликоль моно-ацетат | Неид. Соед. | | |
| $FeSO_4$ | 8,2 | 50,6 | 19,2 | 3,7 | — | 26,5 | 19,1 | |
| $Fe(NO_3)_2$ | 19,4 | 44,5 | 21,4 | 7,4 | — | 26,7 | 20,0 | |
| $CoBr_2$ | 67,3 | — | 38,4 | 15,6 | 16,7 | 29,3 | 55,1 | |
| $MoCl_5$ | 84,8 | 8,3 | 73,2 | 4,2 | 9,5 | 4,8 | 82,6 | |
| $(NH_4)_2MoO_4$ | 54,7 | 19,4 | 51,4 | 5,8 | 8,0 | 15,4 | 56,2 | |
| $MoO_2(AsAc)_2$ | 46,1 | 27,0 | 48,4 | 6,0 | 12,3 | 6,3 | 58,1 | |
| $MoOBr_3$ (молибд. синь) | 93,4 | — | 86,0 | 3,1 | 7,8 | 3,1 | 93,1 | |
| WCl_6 | 89,0 | 4,3 | 83,1 | 2,8 | 4,6 | 5,2 | 86,3 | |
| $(NH_4)_2WO_4$ | 80,3 | 9,7 | 76,4 | 5,0 | 5,0 | 3,9 | 78,3 | |
| $WOBr_4$ (вольфр. синь) | 85,4 | 6,8 | 80,5 | 4,1 | 3,2 | 5,4 | 82,0 | |
| $Cr(NO_3)_3$ | 61,3 | 2,4 | 27,6 | 21,6 | 5,7 | 42,7 | 24,6 | |
| CrO_2Cl_2 | 78,0 | 3,7 | 25,4 | 27,4 | 7,0 | 36,5 | 31,3 | |
| (молиб. синь) + $CoBr_2$ | 92,7 | — | 76,2 | 11,4 | 3,2 | 9,2 | 76,4 | |
| (вольфр. синь) + $CoBr_2$ | 90,6 | 5,7 | 58,3 | 9,6 | 5,0 | 21,4 | 58,1 | |
| $H_3\{C_2H_3O_2[M_oO(O_2)_2]_4\}$ | 95,0 | 3,2 | 85,6 | 3,8 | 7,4 | — | 88,7 | |
| $H_3\{PO_4[M_oO(O_2)_2]_4\}$ | 96,0 | 4,0 | 88,2 | 2,1 | 5,7 | — | 90,6 | |

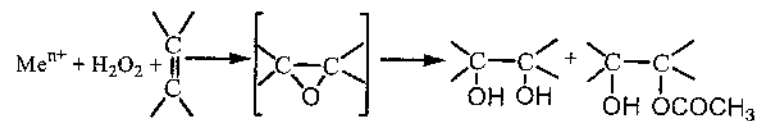
* в табл. 1-4 совместно с гликольмоноацетатом

При использовании этих каталитических систем основными продуктами реакции являются соответствующие эпоксид, диол и его моноацетат (или моноформиат).

В отличие от реакции эпексидирования циклоолефинов органическими гидропероксидами по схеме:



где основным продуктом реакции является соответствующий эпоксид, при использовании в качестве окислителя 30—35 % водного раствора H_2O_2 в кислой среде, окисление циклоолефина сопровождается раскрытием оксираного фрагмента и наряду с эпоксидом образуется также значительное количество диола и его монокарбоксилата



Как видно из табл. 1, молибден- и вольфрамсодержащие соединения более селективны в этом направлении превращения циклогексена. Однако известно, что гомогенные катализаторы хотя и обладают высокой активностью и селективностью, но имеют низкую продуктивность, что обусловлено изменением лигандного окружения и природы каталитического центра в окислительной среде. При этом существуют проблемы, связанные с отделением катализатора от продуктов реакции и его повторным использованием, поскольку в результате взаимодействия соединений переходных металлов с органическими компонентами, в том числе и с участием продуктов окисления углеводородов или растворителей, образуются растворимые в органической фазе комплексные соединения.

Проблема отделения катализатора от продуктов реакции может быть принципиально решена только путем их гетерогенизации.

Гетерогенизация выбранных эффективных молибден- и вольфрамсодержащих систем осуществлялась методом пропитки их на высокодиспергированные носители. В табл. 2 приведены результаты опытов по жидкофазному окислению циклогексена 30—33 % раствором H_2O_2 в присутствии этих катализаторов. Из таблицы видно, что конверсия циклогексена и выход циклогександиола-1,2 существенно зависят от природы выбранного носителя и порядка введения реагентов. Так, наиболее высокую активность проявляют углеродсодержащие композиции, приготовленные нанесением галогенидов и оксогалогенидов молибдена и вольфрама на высокодиспергированный уголь АГ-3 или на углеродный материал, полученный взаимодействием CCl_4 и металлического алюминия.

Таблица 2

Жидкофазное каталитическое окисление циклогексена 30 % водным раствором H_2O_2 в присутствии TiO_2 , модифицированного соединениями молибдена и вольфрама $T = 50^\circ C$, $\tau = 6$ ч., катализатор 2 г, содержащий $Me^{n+} = (15\% \text{ мас})$, ЦГЕ : H_2O_2 : $CH_3COOH = 1:2:0,1$

| Исходный катализатор | Конверсия ЦГЕ, % | Состав оксидата, % масс. | | | | | Селект по диолу, % |
|--------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------|--------------------|
| | | Эпокси-цикло-гексан | Цикло-гексан-диол | α -окси-кетон | Гликоль моно-ацетат | Неид. соед. | |
| $MoCl_5$ | 64,0 | 11,6 | 67,4 | 5,4 | 8,4 | 7,2 | 72,4 |
| $MoOBr_3$ | 73,5 | 9,7 | 64,9 | 7,0 | 8,0 | 10,4 | 70,0 |
| WCl_6 | 74,0 | 4,2 | 68,7 | 8,1 | 9,3 | 9,7 | 75,4 |
| $(NH_4)_2WO_4$ | 59,6 | 5,0 | 64,1 | 11,8 | 8,7 | 10,4 | 69,3 |
| $WOBr_4$ | 76,0 | 3,8 | 68,8 | 12,3 | 6,0 | 9,1 | 72,3 |
| $H\{C_2H_3O_2[MoO(O_2)_2]_4\}$ | 72,0 | 10,1 | 70,1 | 6,1 | 8,4 | 5,3 | 75,5 |
| $H_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$ | 74,2 | 10,6 | 69,7 | 6,0 | 8,7 | 5,0 | 75,8 |

Высокие выходы диола достигаются с участием углеродсодержащего катализатора, предварительно обработанного 10 % раствором H_3PO_4 и 30 % раствором H_2O_2 (табл. 3–4). Однако при одновременном введении в реактор субстрата, окислителя, растворителя и катализатора последний проявляет невысокую активность. В данном случае превалирует непродуктивное разложение H_2O_2 . Согласно литературным данным [5], при большом избытке H_2O_2 образуются различные пероксокомплексы формулы $[A_n W_m O_k (O_2)_p]^x$ или $[A_n M_m O_k (O_2)_r]^x$, где $A=CH_3COO-$ или PO_4^{3-} , проявляющие различную активность в реакции окисления олефинов.

Таблица 3

Жидкофазное каталитическое окисление циклогексена 30 %-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии угля марки АГ-3, модифицированного соединениями молибдена и вольфрама $T = 50$ °С, $\tau = 6$ ч., катализатор 2 г, содержащий $Me^{n+} = (15 \text{ \% масс.})$, ЦГЕ : H_2O_2 : $CH_3COOH = 1:2:01$

| Исходный катализатор | Конверсия ЦГЕ, % | Состав оксидата, % масс. | | | | | Селект. по диолу, % |
|------------------------------|------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------|---------------------|
| | | Эпокси-цикло-гексан | Цикло-гексан-диол | α -окси-кетон | Гликоль моно-ацетат | Неид. соед. | |
| $MoCl_5$ | 72,4 | 2,6 | 78,9 | 5,1 | 7,0 | 6,4 | 82,8 |
| $MoOBg_3$ | 81,5 | — | 75,8 | 8,6 | 8,1 | 7,5 | 81,4 |
| WCl_6 | 79,0 | 1,5 | 75,4 | 10,1 | 5,0 | 8,0 | 77,8 |
| $(NH_4)_2WO_4$ | 64,2 | 4,2 | 74,6 | 7,5 | 5,5 | 8,2 | 77,0 |
| $WOBg_4$ | 77,3 | 2,1 | 74,2 | 9,0 | 5,1 | 9,6 | 76,7 |
| $H\{C_2H_3O_2[MoO(O_2)_2]\}$ | 83,0 | 1,4 | 81,5 | 5,0 | 6,8 | 5,3 | 85,5 |
| $H_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$ | 84,5 | 2,0 | 80,1 | 4,8 | 7,1 | 6,0 | 83,7 |

С целью определения зависимости между составом и структурой синтезированных комплексов и их активностью методами ИК-, УФ-спектроскопии и ЭПР были исследованы как

исходные спиртовые или ацетоновые растворы соединений молибдена и вольфрама, так и предварительно обработанные в растворе H_2O_2 и гетерогенизированные образцы катализаторов.

Таблица 4

Жидкофазное каталитическое окисление циклогексена 30 %-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии модифицированного соединениями молибдена и вольфрама углеродного материала, полученного взаимодействием четыреххлористого углерода и металлического алюминия ($T=50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=6\text{ ч}$, катализатор 2 г, содержащий $Me^{n+} = 15\text{ \% масс.}$, ЦГЕ: H_2O_2 : $CH_3COOH = 1:2:0,1$)

| Исходный катализатор | Конверсия ЦГЕ, % | Состав оксида, % масс. | | | | | Селект по диолу, % |
|--------------------------------|------------------|------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| | | Эпоксидциклогексан | Циклогександиол | α -оксикетон | Гликоль моноацетат | Неид. соедин. | |
| $MoCl_5$ | 74,1 | 5,1 | 74,0 | 6,2 | 6,9 | 7,8 | 88,8 |
| $MoOBr_3$ | 80,0 | 2,4 | 77,5 | 4,8 | 7,2 | 8,1 | 81,9 |
| WCl_6 | 76,3 | 3,0 | 74,3 | 9,1 | 4,3 | 9,4 | 84,0 |
| $(NH_4)_2WO_4$ | 58,4 | 3,5 | 80,9 | 6,1 | 5,0 | 4,5 | 82,4 |
| $WOBr_4$ | 69,6 | 6,0 | 75,0 | 7,5 | 3,1 | 8,4 | 75,0 |
| $H\{C_2H_3O_2[MoO(O_2)_2]_4\}$ | 82,0 | 2,8 | 76,7 | 7,0 | 7,5 | 6,0 | 81,3 |
| $H_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$ | 85,1 | 3,1 | 73,7 | 8,3 | 7,0 | 7,9 | 77,2 |

В ИК-спектре исходного $MoOBr_3$ после выделения, термообработки и вакуумирования из спиртового раствора содержатся полосы поглощения при 910, 940 и 990 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний молибденильного фрагмента MoO^{3+} . Эфиратные фрагменты характеризуются полосами поглощения при 1080 и 1100 cm^{-1} . При обработке сухого остатка синего цвета пероксидом водорода, а затем уксусной или фосфорной кислотой, исходное соединение приобретает золотисто-желтую окраску; в ИК-спектрах

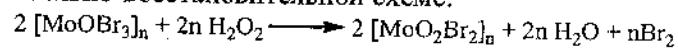
обнаруживаются характерные полосы поглощения Mo = O (992, 970 см⁻¹), связи Mo - O - Mo - O - Mo (860, 845 см⁻¹), асимметричных и симметричных колебаний Mo - O - O (590, 546 см⁻¹).

В ИК-спектре комплексных соединений, полученных с участием H₃PO₄ и CH₃COOH, полосы поглощения при 1082, 1050 и 1026 см⁻¹ характеризуют группу PO₄³⁻, а при 1660 и 1625 см⁻¹ — группу C₂H₃O₂⁻ соответственно.

На спектрах поглощения спиртового раствора MoOBr₃ имеются характерные максимумы при 14200 см⁻¹ (20), 21100 см⁻¹ (400), 24100 см⁻¹ (2400), 26500 см⁻¹ (2000), указывающие на наличие в комплексе ионов MoO³⁺.

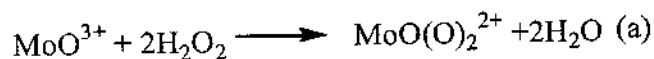
В спектрах ЭПР обнаружены сигналы с g_{||} = 2,094, g_⊥ = 1,941, A_{||}(Mo) = 82 Гс, A_⊥(Mo) = 31 Гс. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от концентрации MoOBr₃ в растворе этанола показывает, что преобладающая часть ионов MoO³⁺ находится в димеризованном (вернее, олигомеризованном) состоянии.

По-видимому, при высоком соотношении H₂O₂:MoOBr₃ в кислой среде образуются пероксикомплексы различного состава по окислительно-восстановительной схеме:

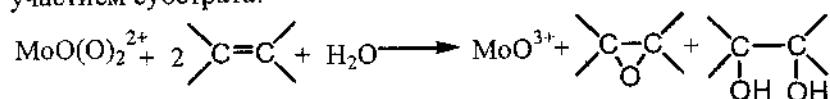


где n = 2–4. ЭПР и Фурье ИК-спектры микроструктурированных образцов соединений молибдена и вольфрама сохраняют характерные максимумы поглощения.

При нагревании золотисто-желтого пероксикомплекса молибдена в интервале 50–70 °С его окраска меняется на синеголубой цвет. В спектрах ЭПР полученного комплекса обнаружены сигналы MoO³⁺ с параметрами, близкими к исходным спиртовым растворам MoOBr₃. Вероятно, в этих условиях реализуется обратимый окислительно-восстановительный цикл по схеме:



При окислении циклоолефина маршрут (б) реализуется с участием субстрата:



Таким образом, полученные экспериментальные и спектральные данные показывают, что невысокая энергия Mo – NaI и W – NaI ($E_{\text{Mo-Cl}} = 131$ кДж/моль, $E_{\text{Mo-Br}} = 115$ кДж/моль, $E_{\text{W-Cl}} = 126$ кДж/моль, $E_{\text{W-Br}} = 107$ кДж/моль) благоприятствует образованию активных пероксокомплексов этих металлов.

При жидкофазном окислении циклогексена в присутствии гетерогенизированных систем с использованием свежеприготовленных катализаторов происходит частичное вымывание активного компонента из твердой фазы. В результате процесс окисления реально протекает в объеме раствора. Особенно разрушаются катализаторы, приготовленные на основе TiO_2 и HNa-морденит под действием водного раствора H_2O_2 . Поэтому для дальнейших исследований были использованы пероксикомплексы молибдена и вольфрама, нанесенные на углеродный материал.

Литература

1. Christensen, S.H., Norskov, J.K. // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 182503.
2. Lu, Y. [et al.] // Angew. Chem. – 2006. – Vol. 45. – P. 813.
3. Mei, Y. [et al.] // Chem. Materials. – 2007. – Vol. 19. – P. 10623.
4. Wei, Chen, Xiulian, Pan, Xinhe, Bao // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 7421–7426
5. Вольнов, И.И. Пероксикомплексы хрома, молибдена, вольфрама / И.И. Вольнов. – М.: Наука, 1989 – 176 с.

**LOW TEMPERATURE GROWTH OF CARBON
NANOMATERIALS USING CATALYTIC NANOPARTICLES
BY MICROWAVE-EXCITED SURFACE WAVE PLASMA**

**R.V. Bekarevich^{1,2}, S. Miura¹, D. Lu³, A. Ogino¹,
A.V. Rogachev², M. Nagatsu¹**

¹Shizuoka University, Hamamatsu, Japan,
e-mail: rbekarevich@yandex.ru

²Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus

³Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics,
Chinese Academy of Science, Suzhou, P. R. China

Carbon nanotubes (CNTs) may be the most promising candidate to realize various applications such as molecular electronics [1], flat panel display [2], sensors [3], field emission devices [4], solar cells [5] because of their one-dimensional structure, high current carrying capacity, structural strength, ballistic transport and high aspect ratio [6]. The fabrication of such devices requires a growth of CNTs at low temperatures where the structure or chemical composition of the functional materials is unaltered. One of the most perspective ways to realize low temperature growth of carbon nanomaterials (CNMs) is microwave-excited plasma chemical vapor deposition with metal catalyst [6-10]. Usually, Co [9], Ni [7], and Fe [10] particles or films are used as catalyst. Chang, et al. [7] converted Ni catalyst from film into particles by microwave H₂/N₂ plasma and after that he used CH₄/H₂ plasma to realize a CNT growth at a temperature of 250 °C. In the work [9] by Lu, et al., Co catalyst prepared by sol-gel method has been used to growth CNMs. The samples have been heated up to 280 ~ 330 °C by Ar/CH₄ or Ar/He/CH₄ plasma.

In this work, microwave surface wave plasma was produced in a 400 mm-diameter, cylindrical vacuum chamber by introducing a 2.45 GHz microwave through a quartz window via slot antennas [9].

Fig. 1 shows the schematic draw of the instrument used in this work. The silicon substrate with graphite-encapsulated Ni nanoparticles (for short, GNNs) produced by DC arc-discharge method [11] was put into a maximum power 700 W microwave plasma system to convert GNNs into catalyst particles and the following CNT growth. The plasma was produced at a pressure of 20 Pa by filling NH_3 gas as pre-treatment and NH_3/CH_4 mixture gas as post-treatment. A sample stage was located 110 mm from the quartz window.

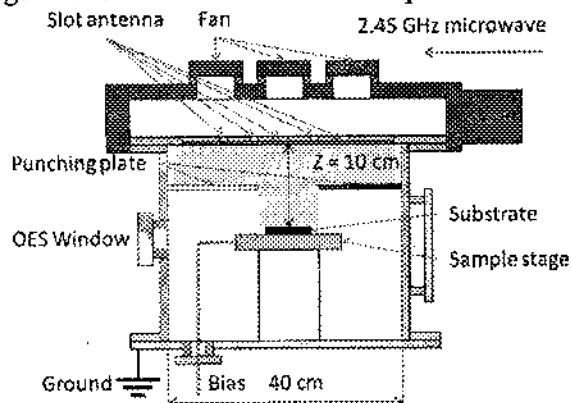


Fig. 1. Schematic draw of the cylindrical vacuum chamber

Although no heating stage is applied, due to the heating effect of the plasma itself, the substrate was heated up to $160 \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$, depending on plasma conditions. The temperature of sample holder was measured by thermocouple in time of treatment.

Two parameters were investigated during treatment process: NH_3/CH_4 mixture ratio and bias voltage.

Step A. NH_3/CH_4 mixture ratio: Different NH_3/CH_4 proportions gas flow 100/1, 100/2, 100/3, 100/5, 100/10, 100/20, 100/30, 100/40 and 100/50 sccm, were introduced to the microwave plasma system. Other parameters were fixed at 20 Pa process pressure, 700 W microwave power and 30 min process time. Optical emission spectroscopy (OES) was used to investigate the atomic and molecular components generated by plasma. The surface

morphology of the grown CNTs was analyzed by a high resolution transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2100). The optimum NH₃/CH₄ proportion during treatment was obtained by analyzing the morphology of grown CNTs.

Step B. Bias voltage: The Si substrate was negatively biased at -10, -20, -30 and -50 V respectively. Therefore, ions are accelerated onto the substrate through the sheath between the substrate and plasma having the space potential of roughly 20 V. The NH₃/CH₄ mixture ratio used here was the optimum condition obtained from step A. Other parameters during treatment such as microwave power, substrate temperature, process pressure and processing time were the same as step A. The optimum bias voltage during treatment was obtained similarly like step A.

Fig. 2 shows a typical optical emission spectrum, which was measured with different composition of NH₃/CH₄ plasma with introduced power of 700 W, at the pressure of 20 Pa. This experimental condition was used in the initial stage of low temperature growth.

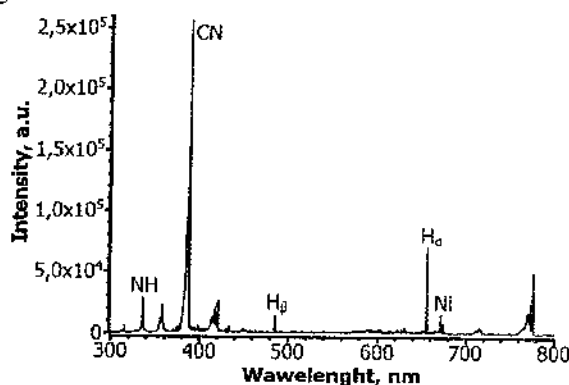


Fig. 2. Typical OES spectrum of NH₃/CH₄ plasma (gas flow mixture is 100sccm / 30 sccm)

It has been found that emission intensities of H_α and H_β peaks decrease with increasing CH₄ concentration. But it remains rather high to keep the reactivity of the catalyst during the growth at low

temperature. Behavior of CN peak is not so unequivocally. At first it increases with increasing CH₄ concentration but starts decreasing after the certain gas flow ratio. Dependence of CN and H α peaks intensity on concentration of methane is presented in Fig. 3.

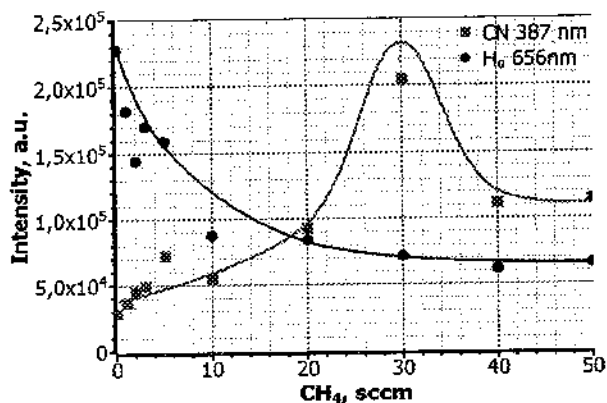


Fig. 3. Dependence of CN and H α peaks intensity on concentration of methane

Comparing Fig. 3 to results of TEM (Fig. 4), it is seen that CNTs start growth when concentration of CN in plasma increases, while H α concentration decreases. From this result, we have supposed that CN/H α ratio in plasma can be important for CNTs growth. When we introduce in the chamber 30 sccm and more of methane CNTs are formed. The diameters of the most CNTs ranged around 10 nm, with few CNTs in the 5 nm range, and typical lengths ranged from 50-60 nm to several microns. But greater amorphous carbon areas are formed when concentration of methane exceeds 40 sccm. This fact confirms the assumption of influence of CN/H α ratio on CNTs growth.

To confirm the effect of bias voltage on the CNTs growth we fixed NH₃/CH₄ ratio as 100/20 sccm as threshold value and changed bias voltage V_{BIAS} in time of treatment within -10 ~ -50 V. TEM results show that CNTs are formed at V_{BIAS} = -20 ~ -30 V, but no

CNTs during its corresponding CNT growth process are observed in case -50 V because of strong ion sputtering effect.

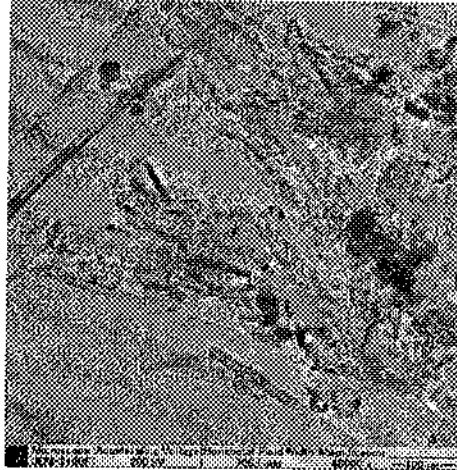


Fig. 4. Typical TEM image of CNTs grown by NH_3/CH_4 plasma (gas flow mixture is 100sccm / 30 sccm)

In this work randomly aligned multi walled CNTs were obtained using NH_3/CH_4 microwave plasma with low bias voltage at 160 ~ 210 °C. OES and TEM results have been shown that CN and H_α -groups in plasma influence on the formation of CNTs. The optimal $\text{CN}/\text{H}_\alpha$ ratio has been observed at $\text{NH}_3/\text{CH}_4 = 100/30$ sccm. Bias voltage in time of treatment also influence on the process of CNTs growth. It is possible to growth CNTs when bias voltage value is -20 ~ -30 V.

References

1. Feldman, A.K. Molecular electronic devices based on single-walled carbon nanotube electrodes / A.K. Feldman [et al.] // *Accounts of chemical research*. – 2008. – N. 41. – P. 1731–1741.
2. Wang, Q.H. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters / Q.H. Wang, M. Yan, R.P.H. Chang // *Applied Physics Letters*. – 2001. – N. 78. – P. 1294.

3. Kim, S. CNT Sensors for Detecting Gases with Low Adsorption Energy by Ionization / S. Kim // *Sensors*. – 2006. – N. 6. – P. 503 – 513.
4. Jeong, H.J. All-Carbon Nanotube-Based Flexible Field-Emission Devices: From Cathode to Anode / H.J. Jeong [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2011. – n/a-n/a.doi:10.1002/adfm.201001469.
5. Chen, T. Flexible, Light-Weight, Ultrastrong, and Semiconductive Carbon Nanotube Fibers for a Highly Efficient Solar Cell / T. Chen [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. Mode of access: 2011 n/a-n/a.doi:10.1002/anie.201003870.
6. Yamazaki, Y. High-Quality Carbon Nanotube Growth at Low Temperature by Pulse-Excited Remote Plasma Chemical Vapor Deposition / Y. Yamazaki [et al.] // *Applied Physics Express*. – 2008. – N. 1. – P. 034004.
7. Chang, S. et al. Carbon nanotubes grown from nickel catalyst pretreated with H₂/N₂ plasma // *Microelectronics Journal*. 2008. No. 39, Pp. 1572 – 1575.
8. Lee, I.-H. Low Temperature Growth of Single-walled Carbon Nanotube Forest / I.-H. Lee [et al.] // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2010. – N. 31. – P. 2819 – 2822.
9. Lu, D. Low Temperature Growth of Carbon Nano-materials on Different Catalysts by the Surface-wave Plasma Technique / D. Lu [et al.] // *Science*. – 2009. – N. 8. – P. 544 – 547.
10. Kim, Y. Growth of Millimeter-Scale Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition / Y. Kim [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – N. 49. – P. 085101.
11. Nagatsu, M. Narrow multi-walled carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition using graphene layer encapsulated catalytic metal particles / M. Nagatsu [et al.] // *Carbon*. – 2006. – N. 44. – P. 3336 – 3341.

**NANOOBJECT SIZES OF DEFECTS IN POROUS SYSTEMS
AND DEFECTIVE MATERIALS ACCORDING ADAP
METHOD**

V.I. Grafutin¹, E.P. Prokopen¹, S.P. Timoshenkov²

¹A.I. Alikhanov Institute for theoretical and experimental physics
(ITEP), Moscow, Russia, eugeny.prokopjev@yandex.ru

²Moscow state institute of electronic technology (MIET),
Zelenograd, Russia, spt@miec.ru

It is known [1-3], that positrons effectively probe free nanoobject volumes (basically vacancies, divacancies and pores) with the sizes $\leq 1-100$ nanometer both in metals and alloys, and in semiconductors and porous systems. We receive on the basis of model of movement of a particle in a plane limited by round cylindrical absolutely impenetrable wall [4], more correct formulas for definition of radiuses R_c cylindrical (symbol) c and the specified formulas of radiuses spherical (symbol) sp of nanopores in the width a component of angular distribution of annihilation photons (ADAP) $\theta_{1/2}$ and energies E_{1c} and E_{sp} of the basic parapositronium state, annihilated in pores in porous silicon and aluminium dioxide

$$R_c [A] = \frac{21,1}{\theta_{1/2} [mrad]}, R_c [A] = \left(\frac{30,58}{E_{1c} (eV)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$R_{sp} [A] = \frac{16,6}{(\theta_{1/2}) [mrad]}, R_{sp} [A] = \left(\frac{18,85}{E_{1sp} (eV)} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

where R and $\theta_{1/2}$ are expressed in A and $mrad$ accordingly. Let's note, that in formulas (1), (2) and further in (5), (6) numbers 16,6, 18,85, etc. have dimensions $[\text{A}]$ while value $\theta_{1/2}$ in $[mrad]$ actually is size dimensionless.

For experimental value in porous silicon $\theta_{1/2} = 0,8$ мрад [1], have received average value of radius of cylindrical times $R \approx 26,4$

$\text{\AA} \approx 3$ nanometer. Their concentration in a porous layer has appeared equal $\sim 5,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Approach of spherical pores gives size $R_{sp} \approx 20,75 \text{ \AA} \approx 2$ nanometer and $N_{sp} \sim 1,3 \cdot 10^{14} \text{ sm}^{-3}$.

Consideration of the kinetic scheme of annihilation disintegrations and transformation of a positron and positronium states in a porous layer enables to receive communication between their speed of capture k_{tr} by pores and intensity components I_{g2} [1-3]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

Here $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ - speed of annihilation disintegration of parapositronium (p - Ps), value $I_{g2} \approx 0,015$ (see table 1) in [1] and λ_{cr} in the formula (3), we receive average speed of p - Ps capture by pores $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. The size of speed of capture k_{tr} can be in turn certain on the basis of known expression

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Here σ_{tr} - average value of section of capture by pores (defects) of positronium and a positron; ν - speed of thermal positronium or a positron; N_{tr} - average concentration of pores (defects) (in porous (defective) area of a crystal), sensitive to thermal volumetric positronium and a positron states. Thus, from the resulted expressions it is possible to define sizes k_{tr}, N_{tr} and R_{tr} if such parameters are known, as well as $\lambda_1, \sigma_{tr}(i) \mathcal{V}$. Average thermal speed of positronium and a positron at a room temperature $T = 293K$ was estimated under the formula $\nu = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6$ of cm/s, for a positron $\nu \approx 1,05 \cdot 10^7$ of cm/s, where k_0 - Boltzman constant, $m_+^* \approx 2m_0$ - effective mass of positronium, $m_+^* \approx m_0$ - effective mass of a positron, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ r}$ - mass of a free positron. We assume,

that section of capture of positrons and positronium by pores to equally average value of geometrical section of pore (defect) $\sigma_p \approx \pi R_p^2 = 1,256 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. Having certain by us above value $R_p \approx 2 \cdot 10^{-7}$ of cm, k_p and V , have defined under the formula (3) average value of the centers of p - Ps capture in a porous layer of silicon $N_p \approx 1,27 \cdot 10^{14}$ of cm^{-3} .

Experiments have shown [1-3], that the basic part of positrons is in porous silicon from positron states no positronium type in volume of pores annihilated. We shall consider, that such type positron states are the positrons localized in volume of pores in the same way, as well as positronium atoms. In this case formulas (1) and (2) will be transformed in

$$R_c[A] = \left(\frac{61,1}{E_{1sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$R_{sp}[A] = \left(\frac{37,7}{E_{1sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

Investigated by a method by positron annihilation spectroscopy (PAS) samples of porous silicon in the sizes $10 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ have been cut out from the whole plates of silicon p - type with orientations $\langle 111 \rangle$. For researches two samples designated by us as 164 (1) (the initial monocrystal sample), PR 86, PR16, PR17 (the sample of porous silicon received by a method of electrochemical processing in solution $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ have been chosen, at force of current $J=20 \text{ mA/cm}^2$). Parameters of investigated plates of silicon and the basic characteristics of ADAP spectra are resulted in tab.1.

From tab.1 the difference between intensities of gauss components $I_g(\text{oxidized})$, that is the oxidized plates of silicon, and $I_g(\text{not oxidized})$ (the initial not oxidized plate) in ADAP spectra, can be written down in the form of

$$\Delta I_g = I_g(\text{oxidized}) - I_g(\text{not oxidized}) = k_p \tau_1 \quad (7)$$

That is average value of speed of capture by pores makes size

$$k_p = \Delta I_g / \tau_1, \quad (8)$$

Let's estimate value k_{tr} , under the formula (8), for value $\Delta I_g = 0,665 - 0,493 = 0,172$ [1-3].

Table

Characteristics of ADAP spectra of investigated samples of porous silicon of p-type and parameters of cylindrical pores

| № образца | $I_g = S_g / S_{sum}$ | $I_p = S_p / S_{sum}$ | $k_{tr} \cdot 10^{-9},$ с ⁻¹ | $R_p,$ Å | $N_{tr} \cdot 10^{-15},$ см ⁻³ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|--|-------------|--|
| 164(1) | 0.335±0.031 | 0.665±0.035 | | | |
| PR86 | 0.493±0.052 | 0.492±0.044 | 7.21 | 13 | 1.31 |
| PR16 | 0.483 ± 0.045 | 0.517±0.041 | 6.76 | 13 | 1.23 |
| PR17 | 0.511 ± 0.051 | 0.489±0.044 | 8.00 | 13 | 1.55 |

With this value ΔI_g under the formula (8) $k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr} = 7,9 \cdot 10^8$ с⁻¹ for value $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$ s it is received $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8$ с⁻¹. The size of pores and energies in a annihilation place on external valent electrons E can be found also, using only ADAP data. Thus, on energy in a annihilation place on external valent electrons E it is possible to find also radiuses of pores, using only ADAP data. For this purpose we shall result the expression connecting energy of annihilated electron-positron pair with $\theta_{1/2}$ (*FWHM* (full width half-maximum)) [1-3]

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2 \quad (9)$$

Here E -energy in eV, and $(\theta_{1/2})_g$ - (*FWHM* (full width half-maximum)) full width of ADAP curve in мрад. So for samples of silicon the measured size $(\theta_{1/2})_g$ has made 11,1 мрад and to it there corresponds average energy of annihilation electron-positron pairs, equal $E = 8,5$ eV and caused by average energy of electrons an external environment of atom of silicon on a wall of a pore which can be accepted equal energy of electron on an external environment of the isolated atom of silicon. Thus it is considered, that up to

annihilation a positron and positronium are in pore thermal and the measured energy is defined, basically, energy of electron. Tabulated value of energy for $Si(3p^2 - ^3P_0)$ an electronic external environment of silicon $E(Si) = 8,1517 \text{ eV}$ [5]. As we see, the consent of these sizes energies E and $E(Si)$ quite satisfactory. Thus, positrons are basically on external valent electrons of silicon atoms of "wall" of a pore annihilated. It is possible to believe, that the difference of sizes $E - E(Si) = 0,35 \text{ eV}$ is caused by the contribution of energy of bond of the positron which is being a pore in energy of annihilated electron-positron pairs. In this case for definition of the size of cylindrical pores it is rational to use expression (3)

$$R_c = \left(\frac{61,1}{E - E(Si)} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

Thus, at value $E = E - E(Si) = 0,35 \text{ eV}$ for the size of pores is equal $13,2 \text{ \AA}$.

Further with value $R_p \approx 13,2 \text{ \AA}$ have defined average value of section of positron capture by defects $\sigma_p \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. For estimations of average values of concentration of pores have accepted $k_p \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\sigma_p \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ and $v \approx 10^7 \text{ cm/s}$. Have received value of concentration of pores $N_p = k_p / v \cdot \sigma_p \approx 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Knowing the general porosity (45 %) [1-3] and average volume of a pore, we can estimate concentration of pores from simple geometrical reasons and, having compared it with calculated N_p to check up reliability of accepted assumptions. Certain by us under the formula (2) average size of pores $R_p \approx 3 \text{ nm}$ there corresponds their average volume $V_p = \pi R_p^2 \cdot h \approx 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$, here h - thickness of a layer of porous silicon. For a case of "dense packing" such pores their concentration proceeding from size of the general porosity 0,45 could be equal $N_p^G \sim 0,45 / (V_p = 2,8 \cdot 10^{-16}) = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Divergences of size N_v^G with us the certain concentration $N_v = 1,4 \cdot 10^{15}$ of cm^{-3} it is not so great. Thus, the samples of porous silicon studied by ADAP method is represent microporous cylindrical nanoobjects with the sizes of the order 1 - 3 nanometers and concentration $\sim 10^{15}$ of cm^{-3} .

References

1. Chaplygin, Y.A. / Y.A. Chaplygin [et al.]. – Proc. IMechE. –Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems. – 2007. – N. 221. – P. 125.
2. Chaplygin, Y. A. Positronics and Nanotechnologies: Possibilities of Studying Nano-objects in Technically Important Materials and Nanomaterials / Y. A. Chaplygin [et al.] // Advances in Nanotechnology. – 2010. – Vol. 1. – Editors: E. J. Chen and N. Peng. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – P. 191 – 208.
3. Svetlov-Prokop'ev, E.P. Possible properties of positron states in physics and chemistry of a surface and in semiconductor nanotechnologies / E.P. Svetlov-Prokop'ev [et al.] // International J. of Quantum Chemistry. – 2007. – Vol. 107. – Issue 14. – P. 2844 – 2848.
4. Irodov, I.E. Collection of problems on the nuclear physics / I.E. Irodov. – Moscow: Gosatomizdat, 1960.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ СЛОИСТЫЕ
ПОЛУПРОВОДНИКИ $A^{III}B^{VI}$ /ФУЛЛЕРИТ C_{60}**

Д.М. Споялэ, И.А. Евтодиев, П.Г. Лозовану
Молдавский Государственный Университет,
г. Кишинев, Молдова, e-mail: spodor@usm.md

В связи с перспективами использования фуллерита C_{60} в различных областях микро- и оптоэлектроники особый интерес представляет получение и исследование новых типов гетероструктур на его основе, как с органическими, так и неорганическими полупроводниками. За последнее десятилетие огромные успехи были достигнуты в области органических солнечных элементов на основе планарных и объемных (композитных) гетеропереходов с использованием фуллерита C_{60} [1]. Среди неорганических полупроводников наиболее изученными являются гетеропереходы фуллерита C_{60} с кремнием [1]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о исследовании гетеропереходов, образованных фуллеритом C_{60} с другими неорганическими полупроводниками.

В настоящей работе сообщается о получении и исследовании электрических и фотоэлектрических свойств гетеропереходов фуллерита C_{60} с моноселенидами галлия (GaSe) и индия (InSe), которые являются представителями широкого класса полупроводниковых слоистых соединений $A^{III}B^{VI}$.

Монокристаллы $A^{III}B^{VI}$ выращивались методом Бриджмена и имели ярко выраженную слоистую структуру. Для получения гетероструктур (ГС) использовали пластинки p -GaSe, p -GaSe легированные медью, n -InSe и p -InSe легированные цинком, толщиной 200 — 300 мкм, которые скалывались вдоль плоскости слитка (0001). Методом вакуумного термического напыления на одну из поверхностей пластинок p -GaSe и n -InSe

наносился слой индия, а на поверхность p -InSe — слой серебра которые, служили омическими электродами при электрических измерениях. На противоположную поверхность пластинок методом вакуумной сублимации наносили пленки фуллерита C_{60} толщиной 0,2 – 0,5 мкм. На поверхность фуллерита C_{60} напыляли полупрозрачные слои алюминия в форме дисков площадью $1,77 \cdot 10^{-2}$ см². Таким образом были получены и исследованы четыре типа ГС: In/ p -GaSe/ n - C_{60} /Al (I), In/ p -GaSe:Cu(0,1 ат. %)/ n - C_{60} /Al (II), Ag/ p -InSe:Zn(1,5 ат. %)/ n - C_{60} /Al (III) и In/ n -InSe/ n - C_{60} /Al (IV).

Типичные ВАХ, полученные при комнатной температуре в темноте и при освещении, представлены на рис. 1 – 4. Пропускное направление для всех ГС соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на пленке фуллерита C_{60} . Коэффициенты выпрямления достигают значений $k(\pm 2 \text{ V}) = 1,97 \cdot 10^4$ для структуры I, $k(\pm 1 \text{ V}) = 7,08 \cdot 10^3$ для структуры II, $k(\pm 0,8 \text{ V}) = 600$ для структуры III и $k(\pm 0,4 \text{ V}) = 35$ для структуры IV.

Для определения механизмов прохождения тока в исследованных ГС был проведен анализ прямых ветвей ВАХ, полученных в темноте при комнатной температуре. Для структур I – III в области малых прямых смещений ВАХ описываются известным выражением:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{eU}{nkT} \right] - 1 \right\}, \quad (1)$$

где I_0 – ток насыщения, U – приложенное напряжение, e – заряд электрона, T – температура, n – диодный коэффициент.

Значения $n = 1$ характерны для диффузионных токов, $n \approx 2$ являются характерными для рекомбинационных процессов в области пространственного заряда при малых уровнях инжекции, а при $n > 2$ преобладающими становятся

туннельный или многоступенчатый туннельно-рекомбинационный механизмы прохождения тока [2].

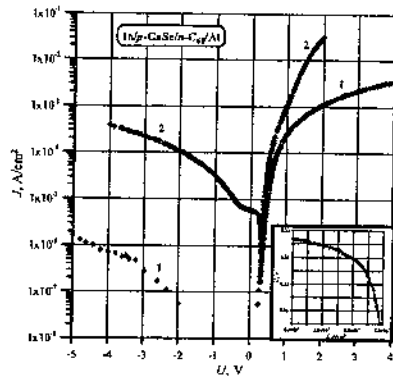


Рис. 1. ВАХ структуры $\text{In/p-GaSe/n-C}_{60}/\text{Al}$, полученные в темноте (1) и при освещении (2)

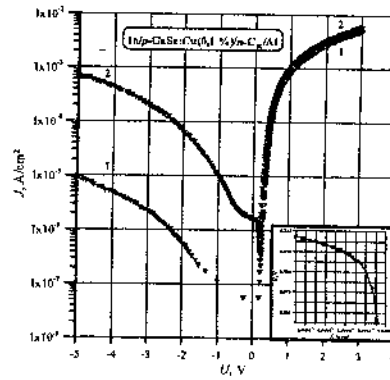


Рис. 2. ВАХ структуры $\text{In/p-GaSe:Cu (0,1 \%)/n-C}_{60}/\text{Al}$, полученные в темноте (1) и при освещении (2)

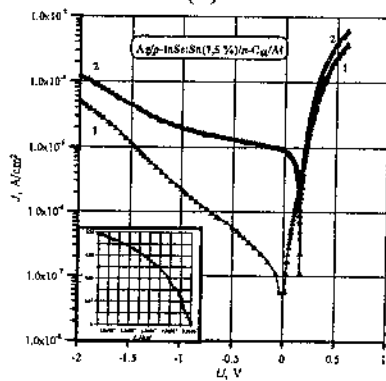


Рис. 3. ВАХ структуры $\text{Ag/p-InSe:Sn (1,5 \%)/n-C}_{60}/\text{Al}$, полученные в темноте (1) и при освещении (2)

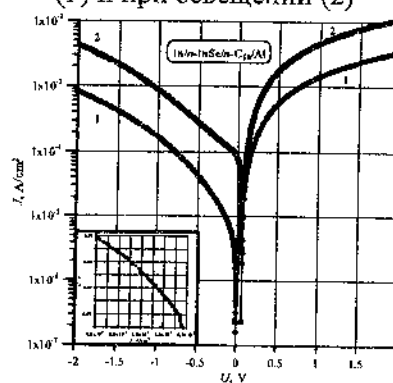


Рис. 4. ВАХ структуры $\text{In/n-InSe/n-C}_{60}/\text{Al}$, полученные в темноте (1) и при освещении (2)

При увеличении напряжения наблюдается отклонение ВАХ от закона (1), что обусловлено большим последовательным

сопротивлением R_s гетероструктур. В связи с этим, дальнейший анализ ВАХ проводился при помощи выражения:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(U - IR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\}, \quad (2)$$

При $n > 2$ преобладающими становятся туннельный или многоступенчатый туннельно-рекомбинационный механизмы прохождения тока, а анализ экспериментальных ВАХ производился с помощью выражения (3) [2], в котором учитываются большие последовательные сопротивления исследуемых структур:

$$I = I_{00} \exp(\alpha(U - IR_s)) \cdot \exp(\beta T) \quad (3)$$

где α и β – константы, не зависящие от напряжения и температуры, соответственно.

При характерных для каждой ГС напряжениях ВАХ следует линейному закону:

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (4)$$

где R_0 – остаточное сопротивление, U_0 – напряжение отсечки.

Параметры, определенные при анализе экспериментальных ВАХ с использованием формул (1 – 4), приведены в табл. 1.

При освещении исследуемых структур четко проявляется фотовольтаический эффект. ВАХ, полученные при освещении, также представлены на рис. 1 – 4. На вставках к рисункам представлены ВАХ в вентильном режиме.

Диапазон напряжений, применяемая формула (№) и
определенные из нее параметры

| Структура | Диапазон напряжений | № | Параметры |
|--|---------------------|---|--|
| In/p-GaSe/n-C ₆₀ /Al | 0,23 — 0,42 | 1 | $n = 1,75$ $I_0 = 5,25 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| | 0,43 — 0,65 | 2 | $n = 1,93$ $I_0 = 1,44 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ $R_s = 9,55 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 0,72 — 1,42 | 3 | $\alpha = 9,57 \text{ V}^{-1}$ $\beta = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $I_0 = 1,40 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ $R_s = 5,98 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 3,00 — 4,00 | 4 | $R_0 = 4,30 \cdot 10^4 \Omega$ $U_0 = 1,34 \text{ V}$ |
| In/p-GaSe:Cu(0,1 %)/ /n-C ₆₀ /Al | 0,19 — 0,30 | 1 | $n = 1,21$ $I_0 = 2,12 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| | 0,36 — 0,63 | 2 | $n = 1,44$ $I_0 = 1,18 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ $R_s = 3,67 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 0,68 — 1,09 | 3 | $\alpha = 14,84 \text{ V}^{-1}$ $\beta = 8,34 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $I_0 = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ $R_s = 3,06 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 1,79 — 2,08 | 4 | $U_0 = 0,69 \text{ V}$ $R_0 =$ $2,79 \cdot 10^4 \Omega$ |
| Ag/p-InSe:Zn(1,5 %)/ /n-C ₆₀ /Al | 0,05 — 0,16 | 1 | $n = 1,85$ $I_0 = 1,95 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ |
| | 0,18 — 0,48 | 2 | $n = 1,83$ $I_0 = 2,08 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ $R_s = 3,38 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 0,52 — 0,60 | 4 | $U_0 = 0,32 \text{ V}$ $R_0 =$ $4,05 \cdot 10^4 \Omega$ |

Таблица 1 (Продолжение)

| Структура | Диапазон напряжений | № | Параметры |
|---------------------------------|---------------------|---|--|
| In/n-InSc/n-C ₆₀ /Al | 0,01 — 0,10 | 2 | $n = 2,02$ $I_0 = 2,86 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ $R_s = 1,26 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 0,45 — 1,00 | 3 | $\alpha = 14,36 \text{ V}^{-1}$ $\beta = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $I_0 = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ $R_s = 1,60 \cdot 10^4 \Omega$ |
| | 1,50 — 2,00 | 4 | $U_0 = 0,415 \text{ V}$ $R_0 = 1,45 \cdot 10^4 \Omega$ |

В табл. 2 приведены значения напряжения холостого хода U_{xx} , плотности тока короткого замыкания $J_{кз}$, фактора заполнения FF и мощности света P .

Таблица 2

Напряжение холостого хода U_{xx} , плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, фактор заполнения FF и мощность света P

| Структура | P , mW/cm ² | U_{xx} , mV | $J_{кз}$, μA/cm ² | FF |
|--|-----------------------------|------------------|----------------------------------|------|
| In/p-GaSe/n-C ₆₀ /Al | 20 | 320 | 5,83 | 0,54 |
| In/p-GaSe:Cu(0,1 %)/ /n-C ₆₀ /Al | 20 | 211 | 1,64 | 0,55 |
| Ag/p-InSe:Zn(1,5 %)/ /n-C ₆₀ /Al | 100 | 160 | 9,10 | 0,41 |
| In/n-InSe/n-C ₆₀ /Al | 100 | 70-160 | 76,95 | 0,32 |

Литература:

1. Katz, E.A. Potential of fullerene-based materials for utilization of solar energy / E.A. Katz // Physics of the Solid State. – 2002. – Vol. 44. – № 3. – P. 621 – 625.
2. Шарма, Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.Н. Пурохит. М.: Сов. радио, 1979. – 232 с.

**ФОТОАКУСТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В
КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО
КРЕМНИЯ**

**Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич,
А.И. Титаренко**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, e-mail: and_@univ.kiev.ua*

При определении коэффициента теплового расширения α_T материалов молчаливо полагают, что удлинение образца в состояниях с различной температурой измеряется после того, как завершены все переходные процессы. Такой подход не всегда может быть использован для описания быстрого нагрева композитных материалов с существенным отличием значений α_T в компонентах. В этом случае могут происходить достаточно длительные процессы релаксации упругих напряжений. Особенно ярко это проявляется в композитных материалах «пористая матрица — жидкость» с открытой морфологией пор. Вследствие значительных различий между величинами α_T для жидкостей и твердых тел (два порядка и более) при быстром нагреве внутри пор возникают значительные термоиндуцированные давления (ТИД). Эти давления релаксируют вследствие перераспределения жидкости внутри композита и вытекания ее за границы пористой матрицы. Время релаксации (τ) такого процесса будет определяться, в частности, проницаемостью матрицы для жидкости и вязкостью последней. При нагреве в течении малого времени $t \ll \tau$ величина ТИД может быть достаточной для значительной дополнительной деформации матрицы. Тепловое расширение композита в этом случае будем описывать эффективным динамическим коэффициентом теплового расширения α_{TE} ,

равным отношению полной деформации матрицы, связанной как с тепловым расширением, так и с воздействием ТИД, к изменению температуры.

При значительной пористости материала матрицы ее упругие модули существенно (на порядок и более) меньше, чем у сплошного материала. Модуль всестороннего сжатия матрицы таким образом может оказаться близким к соответствующим величинам для жидкости. Поэтому α_{TE} для таких композитов может быть намного большим, чем для обычных твердых тел.

Целью настоящей работы было экспериментально оценить величину α_{TE} для композитного материала «мезопористый кремний PSi — жидкость». Как показали наши исследования [1], значения τ для таких композитов могут быть как порядка десятых долей секунды, так и значительно большими.

Для достижения поставленной в данной работе цели был использован газомикрофонный фотоакустический (ФА) метод, в геометрии «с открытым окном», когда образец служит одной из стенок ФА ячейки (рис. 1).

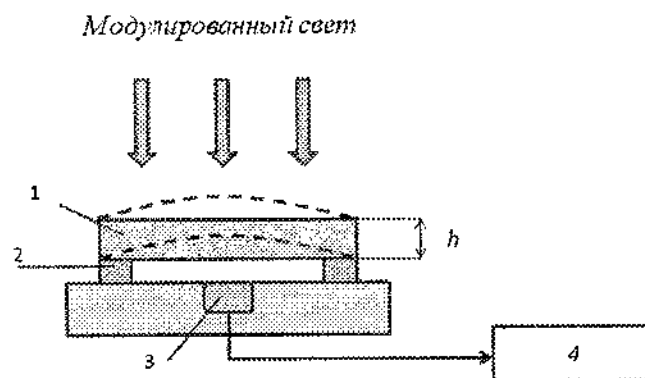


Рис. 1. Геометрия эксперимента. 1 — образец, 2 — резиновое кольцо, 3 — микрофон, 4 — lock-in вольтметр

Как было показано ранее в [2], ФА сигнал при такой геометрии эксперимента является результатом изменения

давления в ячейке при совместном действии двух механизмов: классического, «газового поршня» (ГП) – следствие нагрева прилегающего к образцу газа – «мембранного эффекта» (МЭ) – изгиб образца при неоднородном нагреве.

Компоненты давления в ячейке определяются выражениями [2]:

$$P_{zp} = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l T_0 k_s f} \cdot \frac{e^{-j\pi/2}}{\text{sh}(\sigma_s h)} \quad (1)$$

$$P_d = \frac{3\alpha_T r^2}{h^2} \cdot \frac{\gamma P_0 I_0}{l k_s \sigma_s^2} \cdot \left(\frac{\text{ch}(\sigma_s h) - 1}{\sigma_s h \cdot \text{sh}(\sigma_s h)} - 1/2 \right), \quad (2)$$

где: p_{zp} – компонента, связанная с механизмом ГП, а p_d – с МЭ, γ – адиабатическая газовая постоянная, T_0 и P_0 – нормальные температура и давление, I_0 – интенсивность света, α_s и α_g – теплопроводности образца и воздуха соответственно, k_s , ρ и c – теплопроводность, плотность и теплоемкость образца, $\sigma_s = (j+1)/l_s$, $l_s = \sqrt{k_s/\pi c r f}$ – длина тепловой диффузии, j – мнимая единица, r , l – внутренний радиус и толщина резинового кольца, h – толщина образца, f – частота модуляции.

Из выражений (1), (2) следует, что на сравнительно высоких частотах, когда образец становится «термически толстым» ($l_s < h$), ФА сигнал полностью обусловлен МЭ. В случае однородного образца амплитуда его изгибных колебаний пропорциональна коэффициенту теплового расширения материала. Именно этот факт и был использован нами для оценки величины изменения коэффициента теплового расширения PSi вследствие заполнения его пор жидкостью.

Образцы композита готовились из исходного PSi (пластины пористые по всей толщине – 270 мкм, пористость ~ 60 %) путем внедрения масла ПБМ-12 в объеме равном объему пор образца.

Периодический нагрев поверхности образца

осуществлялся модулированным светом. Интенсивность светового потока составляла 1 мВт/мм^2 . Переменное давление в камере регистрировалось электретным микрофоном.

Амплитудно-частотные характеристики ФА сигнала приведены на рис. 2, а, а зависимости фазового сдвига от частоты – на рис. 2, б.

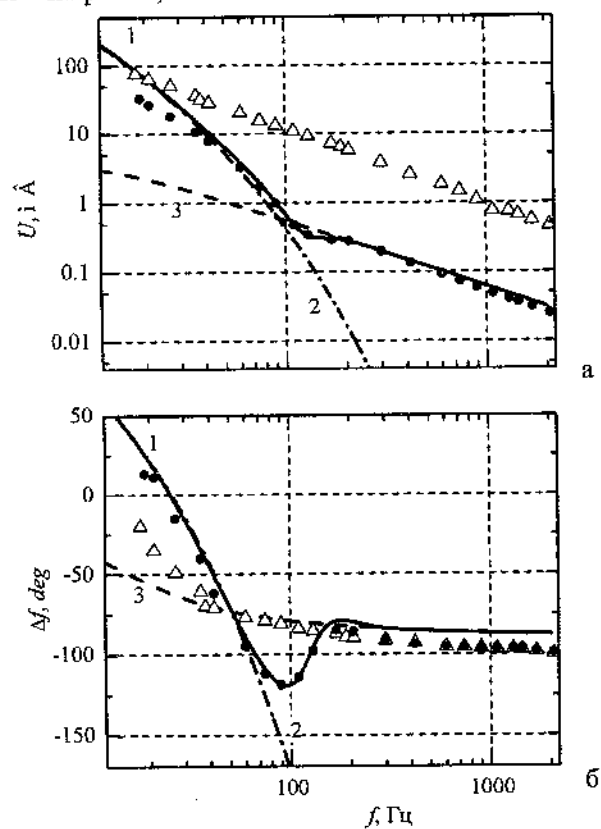


Рис. 2. Зависимости параметров ФА сигнала от частоты:
а – амплитуда, б – фазовый сдвиг по отношению к модуляции света

На графиках приведены расчетные зависимости: для параметров суммарного ФА сигнала (кривые 1); для компонент сигнала связанных с механизмом ГП (кривые 2) и с механизмом МЭ (кривые 3). Точками приведены экспериментальные данные.

Хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных указывает на правильность интерпретации результатов эксперимента.

На зависимости фазового сдвига частоты наблюдается минимум. Положение этого минимума по оси частот определяется в первую очередь теплопроводностью образца, а величина соответствующего ему фазового сдвига — значением α_T .

Экспериментальные зависимости ФА сигнала для образца композита PSi — масло показаны на рис. 2 треугольниками. Видно, что амплитуда ФА сигнала в области частот выше 200 Гц, где образец композита является термически толстым, примерно в 20 раз больше, чем сигнал от образца PSi без масла. В случае композитного образца характер изменения параметров ФА сигнала от частоты (линейная зависимость амплитуды в логарифмических координатах от f и приближение величины фазового сдвига к -90° на высоких частотах) свидетельствует о том, что практически во всем диапазоне изменения частоты сигнал обусловлен преимущественно МЭ. Рост амплитуды ФА мы связываем со значительным увеличением α_{TE} композита по сравнению с α_T пористого кремния. Масло имеет сравнимую с кремнием объемную теплоемкость. Поэтому объемная теплоемкость композита больше таковой для PSi примерно втрое. Следовательно, примерно в той же пропорции уменьшается амплитуда колебаний температур в композите по сравнению с PSi. Исходя из этого можно оценить величину отношения $\alpha_{TE}/\alpha_T \approx 50$.

Выполненные эксперименты показали, что динамический эффективный коэффициент теплового расширения композита

PSi — масло при быстрых изменениях температуры (время изменения температуры должно быть существенно меньшим, чем τ), в десятки раз превышает коэффициент теплового расширения матрицы PSi. Это может быть объяснено тем, что величины упругих модулей пористого материала уменьшаются с ростом пористости. При этом для значения пористости 60 % можно ожидать для величины модуля всестороннего сжатия PSi значений, близких к таковым для жидкостей. Вследствие этого для исследованного твердотельного композита с жидкостью в порах, величина α_{TE} сравнима (хотя и меньше) с коэффициентом теплового расширения жидкости.

Композиты типа «твердотельная мезопористая матрица — жидкость», благодаря значительным величинам α_{TE} вероятно, могут применяться в качестве рабочих тел в исполнительных устройствах нано- и микромеханики. Особенно привлекательной здесь является возможность путем неоднородного и нестационарного нагрева обеспечить значительные смещения элементов балок и пластин как результат изгибных деформаций.

Литература

1. Андрусенко, Д.А. Фототермоакустическое преобразование в композитных системах «пористая матрица – жидкость» / Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич // ПЖТФ. –2010. – Т. 36, вып. 24. – С. 9 – 16.
2. Perondi, L.F. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending / L.F. Perondi, L.C.M. Miranda // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62 (7).

FIELD-ION IMAGING OF PRIMARY CARBON NANOTUBES AT FAR-SUBANGSTROM RESOLUTION

**E.V. Sadanov, T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij,
V.A. Ksenofontov, A.A. Mazilov**
National Science Center «Kharkov Institute of Physics and
Technology», Kharkov, Ukraine,
e-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua

In last year's, the field-ion microscope (FIM) and field-emission electron microscope (FEEM) have provided unique means to characterize low dimensional nanostructures. It was shown that due to the general trend toward enhancement of the FIM and FEEM resolutions with the miniaturization of pointed nanospecimens these microscopes have showed to be very helpful in the visualization and identifying of CNTs and linear atomic chains. The spatial resolution of FEEM can further be improved from 20-30 Å down to 3 Å and below, so that FEEM images revealing atomic details of nanospecimens are observable. Field-ion images of submicron-scale specimens usually yielded an order of magnitude improvement in resolution over the field-electron images [1]. Our experimental results indicate that the resolution of FIM below 0.4 Å can be realized for sub-nanoobjects. The unprecedented spatial resolution propels microscopy into a far-subangstrom realm of structural characterization and opens a way to direct real-space imaging of linear monoatomic chains, sub-nanoribbons and primary tubular structures.

Our study was carried out using a home-built variable-temperature ultrahigh vacuum FIM operated in a voltage range 1-22 kV with the samples cooled to 5 K. The residual gas pressure in the working chamber of the microscope was equal to 1×10^{-7} - 5×10^{-7} Pa and the imaging gas (helium) pressure was equal to 10^{-3} Pa. In some experiments hydrogen was additionally supplied via a gas inlet system up to approximately 10^{-5} Pa. The experimental details have been described elsewhere [2,3]. Carbon nanotubes were revealed

during field evaporation of needle-shaped specimens prepared from the pyrolytic carbon fibers obtained by the gas-phase catalytic pyrolysis of hydrocarbons [4]. FIM images were analyzed using the atomic structures obtained with computer-based molecular mechanics simulations, employing the short-range Tersoff-Brenner bond order potential. The empirical square-law expression for torsional energy was used.

The controlled formation of self-standing carbon chains has been obtained by the high-field unraveling mechanism [2,3]. In a FIM, shown schematically in Fig. 1, the sample is a self-standing linear atomic chain anchored at the graphite tip. The image is produced by rare gas ions originating from an area of high electric field near the surface of the imaged sample. In the presence of the high electric field, gas atoms are polarized and attracted to the tip, thus the gas flux reaching the apex region of the tip surface is in excess of the value predicted by a simple gas kinetics consideration. Due to polarization effects, the gas supply is initially 'hot' on reaching the chain cap. In this accommodation period, the gas atoms execute a series of hops of decreasing height on the carbon atomic chain until field ionization occurs (Fig. 1).

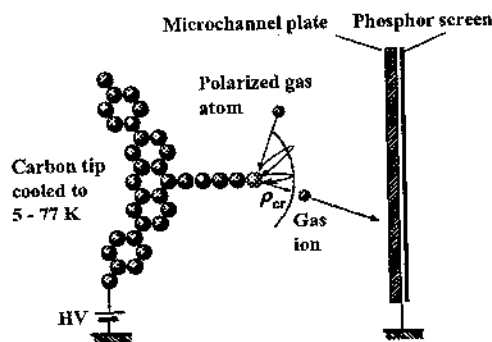


Fig. 1. A schematic drawing of field-ion emission from a free-standing linear carbon chain. The dashed line shows the critical surface

Image spots on the microscope screen are formed by beams of ionized gas atoms originating in a small region of space above the chain-end atom. The region of the ionization has its inner boundary ρ_{cr} (Fig. 1), the so-called "critical surface" – which is the locus of gas-atom positions such that the electron transfers directly to the chain Fermi level [5,6]. The forbidden zone is usually determined by equation $eF\Delta\rho_{cr} \approx I - \varphi$, where $\Delta\rho_{cr} = \rho_{cr} - \rho$, I is the ionization energy, φ is the electronic work function of the emitter surface and ρ is the apex radius of a one-dimensional specimen. For carbon chains, work function $\varphi \approx |E_{HOMO}|$, where E_{HOMO} is the energy of the highest-occupied-molecular orbital. For nanoobjects, the dependence of the field strength F on the distance r from the chain-end nucleus must be taken into account. It was calculated the dependence of the critical distance $\Delta\rho_{cr}$ and relative curvature radius of the critical surface $\Delta\rho_{cr}/\rho$. The field strength at the critical surface was chosen equal to the ionization threshold for helium atoms ($F = 2.20 \text{ B/\AA}$).

Figure 2 illustrates a possibility to observe by cryo field-ion microscope the atomic structure of carbon dimer chains. The three images are from the same dimer chain (the dumb-bell pattern pointed by an arrowhead) taken at the threshold image voltage 13.4 kV (a) and at higher voltages: 13.7 kV (b) and 13.90 kV (c). The sequence of FIM images of the is recorded with at 5 K. Time lapse between the images is about 1 min. Computer simulation shows that a carbon bond length in metastable rectangular dimer chains is 1.40 Å.

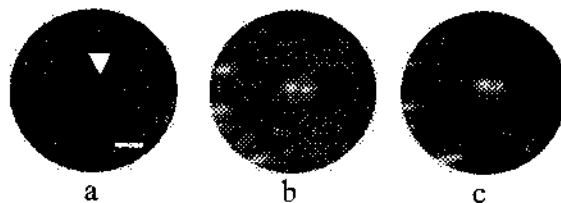


Fig. 2. FIM images of the dimer chain (indicated by an arrowhead) acquired at different sample voltages. Scale bar, 2 Å

The FIM patterns corresponding to dimer chains were stable at constant voltage without obvious changes in intensity and configuration within 10-30 min. The full-width at half-maximum of the intensity profile as a function of distance from the centre of each image spot is $0.37 \pm 0.05 \text{ \AA}$ at the threshold image voltage (Fig. 2a). At higher voltages one can observe a blurring effect and a reduction in contrast. The lateral resolution in this case is $0.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

The resolution is determined by the transverse thermal velocity of an ion, the Heisenberg uncertainty principle, and the cross-section of the ionization zone δ_0 above a given atom. A determining factor for a cryo FIM in sub-nanoscale region is δ_0 which is usually can be taken to be of the order of the radius of the image gas atom (1.1 \AA for helium). Whereas for conventional FIM specimens ($\rho > 50 \text{ \AA}$) represented by smooth paraboloids, $\Delta\rho_{cr}$ is much less than the specimen radius ρ , for sub-nanoobjects $\Delta\rho_{cr} > \rho$ and the relative curvature radius of the critical surface increases from 1 to 3.75. The overmagnification of the radial projection image, which is essentially a mapping of the local electric field right at the critical surface, is determined by the ratio $S(\rho, \rho_{cr}) = \rho_{cr}/\rho$. Thus the resolution of the FIM for nano-scale specimens can be expressed as $\delta = \delta_c(\rho_{cr})/S(\rho, \rho_{cr})$. Here $\delta_c(\rho_{cr})$ is the resolution of the images of one-dimensional nanospecimen protruding from the mesoscopic tips, determined on the basis of calculations done in ref 2, where the apex radius of the specimen is replaced by ρ_{cr} . Taking into account the phenomenon of the overmagnification, a calculated resolution for 5 K helium FIM images of carbon atomic wire is 0.29 \AA . This value is in satisfactory agreement with the experimental resolutions for the carbon dimer chains shown in Fig. 2b-d.

The subangstrom lateral resolution opens a way to direct structural characterization of primary (elementary) tubular structures. Figure 3 shows sequential FIM images of a carbon sub-nanotube captured at various stages of the atom-by-atom field evaporation at 5 K, with corresponding atomic models shown below. All the atoms are resolved in the FIM images. In such a case, it is possible to

perform a point-by-point reconstruction by plotting the position of each atom in a succession of layers, using the mapping techniques, coupled with controlled atom-by-atom field evaporation of the nanospecimen. This analysis shows that this nanoobject has a quasi-1D morphology based on a pentagonal close-packing of linear carbon chains. This structure is made of pentagonal layers of carbon stacked in top-to-top configuration (without staggering) with the rectangular structure of the lateral walls. The pentagonal tubular structures while suggested by previous theoretical work [7], has never been observed experimentally until now. The estimated C-C bond distances in the pentagonal tube are $d_{C-C}=1.5 \text{ \AA}$. Although the cases are limited when the carbon sub-nanotubes exhibits, by chance, a (normal to surface) orientation, this is indeed the first structural analysis of primary carbon atomic tubes. The lateral FIM resolution for this primary - ultimately thin carbon tube is $0.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

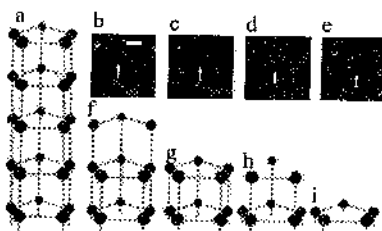


Fig. 3. An FIM insight into elementary carbon sub-nanotube. **a**, Atomic configuration of the pentagonal tubular structure. **b-e**, Snapshots for the sub-nanotube (indicated by an arrow) corresponding to various stages of the atom-by-atom field evaporation. The field-ion images with full atomic resolution of the end cap of the primary (elementary) carbon tube acquired at voltages of 14.3 (**b**), 14.60 (**c**), 14.60 (**d**), and 14.8 kV (**e**). **f-i**, Structural models related to these images. A scale bar in **b**, 3 \AA , is the same for all four images

In conclusion, we have achieved, for the first time, a far-subangstrom spatial resolution (below 0.4 \AA). We attribute this

achievement to several aspects inherent to cryogenic field-ion microscopy in the sub-nanometer region. They are the general trend toward enhancement of the FIM resolutions with the miniaturization of nanospecimens and the drastic increase of the relative curvature radius of the critical surface enveloping the quantum forbidden zone of ionization. It is shown that the Pauli exclusion principle is a direct cause of the revealed phenomenon of the anomalous overmagnification, crucial for the resolution limit of the FIM in the sub-nanometer region.

References

1. Miller, M.K. *Atom-Probe Field Ion Microscopy* / M.K. Miller [et al.]. – Oxford: Oxford University, 1996. – 630 p.
2. Mazilova, T.I. Field-ion microscopy of quantum oscillations of linear carbon atomic chains / T.I. Mazilova [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 774–778.
3. Mikhailovskij, I.M. Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy / I.M. Mikhailovskij [et al.] // *Phys. Rev.* – 2009. – Vol. 80. – P. 165–404.
4. Ksenofontov, V.A. Low-temperature field ion microscopy of carbon nanotubes / V.A. Ksenofontov [et al.] // *Low Temperature Physics.* – 2007. – Vol. 33. – P. 858–860.
5. Forbes, R.G. Seeing atoms: the origins of local contrast in field-ion images / R.G. Forbes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 18. – P. 973–1018.
6. De Castilho, C.M.C. Resolution of the field ion microscope / C.M.C. de Castilho, D.R. Kingham // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 20. – P. 116–124.
7. Tongay, S. Atomic and electronic structure of carbon strings / S. Tongay [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 3823–3836.

**ELASTIC CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITES BASED
ON POLYMERS AND MULTIWALL CARBON NANOTUBES**

**A.P. Onanko, N.P. Kulish, O.V. Lyashenko,
G.T. Prodayvoda, S.A. Vyzhva, Y.A. Onanko**
Taras Shevchenko Kyiv national university,
Kiev, Ukraine, e-mail: onanko@univ.kiev.ua

Introduction

The interaction between dislocations and impurities influences on the process of plastic deformation and thermoactive overcoming of stoppers at the dislocation motion. The measuring of the amplitude dependence of IF allows to fix the moment of a separation of dislocation segments from stoppers. The non-destructive method of the technological control the structure defects by measuring IF and elastic module E is developed. Even rather small strain can collect up in non-ideal crystals, essentially changing their elastic and inelastic characteristics [1-6]. An important value is in a position of formation in the polymeric matrix of molecular structures, as carbon nanotubes serve as the centers of crystalline phase origin. The influencing of ultrasonic deformation ε was researched on elastic and inelastic characteristics of nanocomposite based on teflon and multiwall carbon nanotubes (MWCNT).

Experiment and results

For measuring diagram $\sigma - \varepsilon$ the machine IMASH-20-75 was used. For measuring internal friction (IF) and elastic module E the impulse method on frequency $f \approx 1,67; 5$ MHz and the method of complete piezoelectric oscillator on frequency $f \approx 117$ kHz was used at deformation $\varepsilon \approx 10^{-6}$ in vacuum $P \approx 10^{-3}$ Pa. A measuring error relative change of the elastic module $\Delta V/V_0 \approx 0,5\%$ [7]. With the purpose of determination of temperature position of relaxation of the elastic module $\Delta E/E_0$ simultaneously with the IF measuring temperature dependence of E was measured. Annealing of structure defects bends out of shape the type of IF temperature spectrum. At annealing admixtures, vacancies go out.

Discussion

At the mechanical loading of the real crystal total deformation consists of elastic and inelastic constituents $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_E + \varepsilon_{IE}$. Inelastic deformation ε_{IE} is conditioned motion of dislocations. Elastic deformation ε_E takes a place "instantly", and the inelastic deformation has temperature dependence $\varepsilon_{IE}(t)$. It contingently the presence of relaxation times τ , which characterize motion of crystalline structure defects. There are two maximum values of the elastic modules: inrelaxation elastic module E_{IR} and relaxation elastic module E_R . At the appendix of external periodic tension $\sigma(\omega)$ with frequency ω the experimental elastic module takes the intermediate value $E_R < E < E_{IR}$. $\Delta E/E = (E - E_R)/E_R = \Delta/(1 + \omega^2\tau^2)$, where the maximal defect of the module $\Delta = (E_{IR} - E_R)/E_{IR}$, E_{IR} - inrelaxation, E_R - relaxation elastic module. E_{IR} was measured in time of appendix of tension σ , when a inelastic contribution is to deformation $\varepsilon_{IE} = 0$; E_R measured after a time $\Delta t \gg \tau$, when inelastic deformation maximal $\varepsilon_{IE} = \max$. An electronic irradiation results to the increase of degree of crystalline and growth of elastic module E , shear module G , microhardness $H \approx E/10$ of nanocomposites as a result of origin of additional connections which provide an interface on division border so due to sewing together of internal layers of MWCNT. The oscillogramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on teflon-4 and MWCNT and the concentration dependence of longitudinal velocity V_{\parallel} is represented on fig. 1 and fig. 2.

A, s. u.

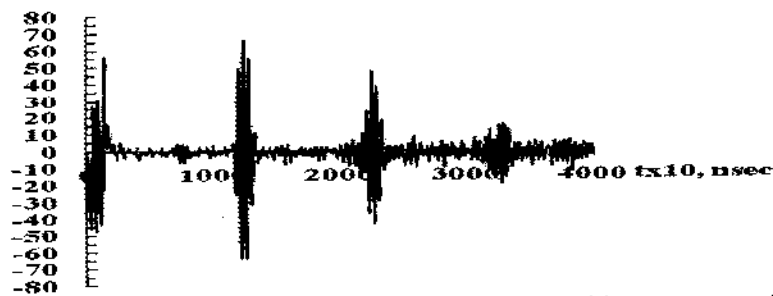


Fig. 1. Oscillogramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on teflon-4 and multiwall carbon nanotubes

The absolute value of longitudinal velocity V_{\parallel} on fig. 2. and shear velocity $V_{\perp} = 617 \pm 10$ m/sec of nanocomposites based on teflon-4 and MWCNT were determined.

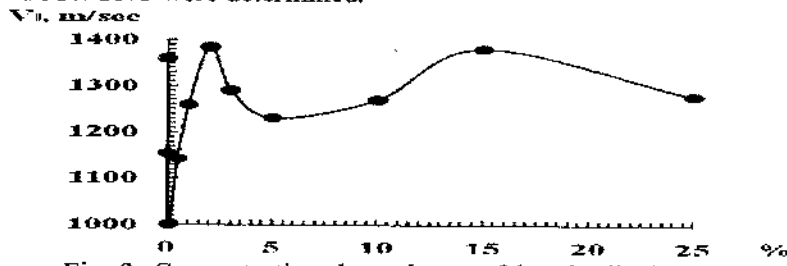


Fig. 2. Concentration dependence of longitudinal velocity V_{\parallel} of nanocomposite based on teflon-4 and MWCNT

The Poisson coefficient was determined $\mu = \frac{1}{2} \frac{V_{\parallel}^2 - V_{\perp}^2}{V_{\parallel}^2 + V_{\perp}^2}$ [1].

There are definite $\mu_{T+0.5\%CBHT} \approx 0.332$ and $\mu_{T3M+2\%CBHT} \approx 0.358$. After an irradiation there is diminishing of the velocity value of longitudinal ultrasound elastic waves V_{\parallel} , of the velocity value of transversal ultrasound elastic waves V_{\perp} , elastic module E and shear module G of specimen. The concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on modify teflon-4 and MWCNT is represented on fig. 3.

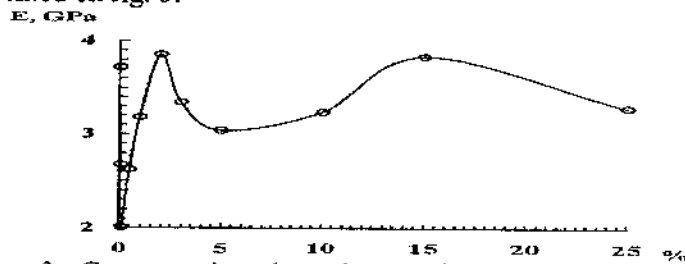


Fig. 3. Concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on teflon-4 and MWCNT

The oscilogramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on modify teflon-3M

and MWCNT and the concentration dependence of longitudinal velocity V_{\parallel} is represented on fig. 4 and fig. 5.

A, s. u.



Fig. 4. Oscillogramma of impulses with transversal polarization, which are reflected in nanocomposite based on modify teflon-3M and MWCNT

The absolute value of longitudinal velocity V_{\parallel} on fig. 5 and shear velocity $V_{\perp} = 893 \pm 10$ m/sec of nanocomposites based on modify teflon-3M and MWCNT were determined.

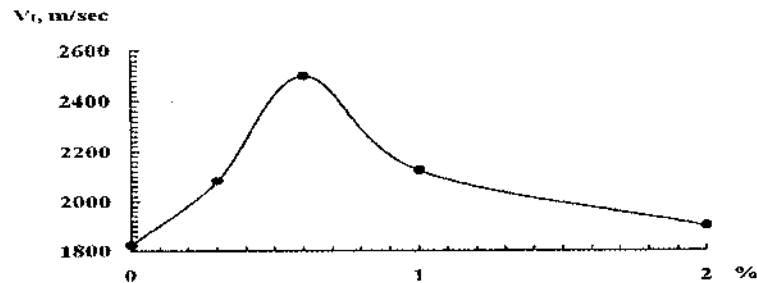


Fig. 5. Concentration dependence of elastic longitudinal velocity V_{\parallel} of nanocomposite based on modify teflon-3M and MWCNT

Correlation of crystalline and amorphous component of polymers macromolecules, which co-operate with hard MWCNT, will influence on elastic and inelastic characteristics of nanocomposites. The concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on modify teflon-3M and MWCNT is represented on fig. 6.

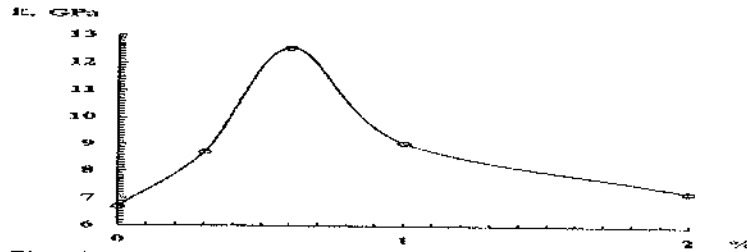


Fig. 6. Concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on modify teflon-3M and MWCNT

For carbon nanotubes 0,5% + polypropylene the elastic module $E \approx 1,262$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 21,15$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 28,37$ MPa were. For carbon nanotubes 0,1% + polypropylene the elastic module $E \approx 0,8942$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 18,78$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 21,19$ MPa were determined. The value of Δ is determined the amount of microrelaxations of different type and them individual contribution to inelastic deformation at temperature T . The holdings of different microrelaxations are summered. At temperatures, when growth the defect of elastic module $\Delta E/E$ grows sharply, there are relaxation maximums Q_M^{-1} on temperature dependences. A considerable width on the temperature of the elastic module relaxation $\Delta E/E$ specifies distributing of activating parameters H of the proper relaxation processes on wide. For polypropylene the elastic module $E \approx 1,367$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 15,10$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 22,41$ MPa were.

At writing down of curves the 2 cycles of strain - unloading of diagram σ - ε were. For mean value of $\text{tg}\alpha$ - the angle of slope of linear areas of the disburdened and repeatedly loaded curves the absolute value of the elastic module E , elasticity limit σ_E , inelasticity limit $\sigma_{0,2}$, ultimate stress limit σ_S were determined. For carbon nanotubes 5% + polypropylene the elastic module $E \approx 1,623$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 20,83$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 30,72$ MPa, ultimate stress limit $\sigma_S \approx 40,09$ MPa were determined. The concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT is represented on fig. 7.

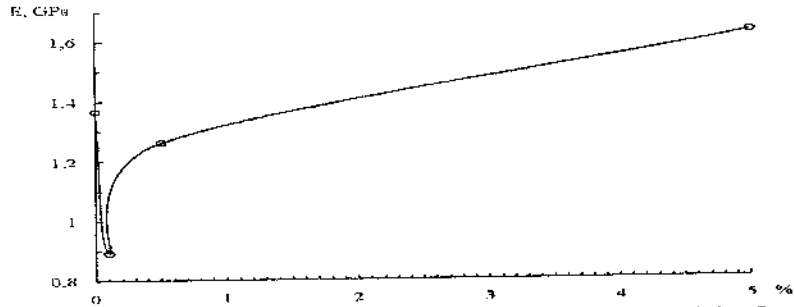


Fig. 7. Concentration dependence of elastic module E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT

It is important in modification of composite polymeric materials the adhesion degree on verge of division, which is determined co-operating of macromolecules with MWCNT. As aromatic groups, which are in different families of free monomers, are the effective traps of radicals, it allows to carry out their co-operating with MWCNT. Such co-operation due to covalently forces of connection results to fixing of polymeric chains nanotubes and also migrations of radicals on traps. The concentration dependence of elasticity limit σ_E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT is represented on fig. 8.

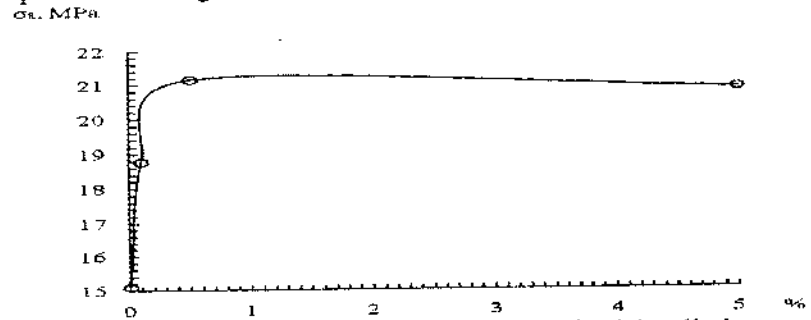


Fig. 8. Concentration dependence of elasticity limit σ_E of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT

The presence of the co-operation even at the negligible quantity of reinforcing nanotubes assists in the substantial increase of many operating properties of polymers. The concentration dependence of

inelasticity limit $\sigma_{0.2}$ of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT is represented on fig. 9.

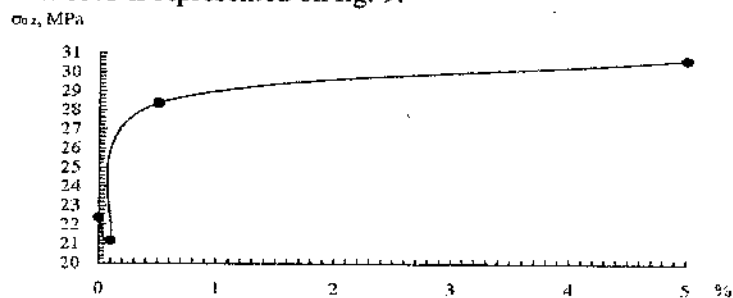


Fig. 9. Concentration dependence of inelasticity limit $\sigma_{0.2}$ of nanocomposite based on polypropylene and MWCNT

At the irradiation of composites with the increase of irradiation dose and concentration of nanotubes there are processes of sewing together of macromolecules which improve the specimen structure, that at lesser doses is accompanied the origin of nanostrains σ_i , which are relaxed with the growth of irradiation time. An origin of additional connections, which is stimulated due to radiation defects, can be also the result of sewing together of internal MWCNT layers. With growth of absorption dose, at which the number of carbon internal atoms C_j is increased, both mechanisms of appearance of additional connections are assist in the improvement of hard properties, which is accompanied the growth of elastic module E , microhardness $H \approx E/10$ of nanocomposites at the increase of irradiation dose D .

Conclusion

Thus, the increase of nanocomposite crystalline degree at growth of MWCNT concentration, filling with the nanotubes of matrix results in the decline of content of well-organized phase. The carbon nanotubes and polypropylene total deformation consists of elastic and inelastic constituents $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_E + \varepsilon_{IE}$. Inelastic deformation ε_{IE} is conditioned motion of dislocations. Elastic deformation ε_E takes a place "instantly". The absolute value of the elastic module E , elasticity limit σ_E , inelasticity limit $\sigma_{0.2}$, ultimate stress limit σ_S of the composites carbon nanotubes 5% + polypropylene, carbon nanotubes

0,5% + polypropylene, carbon nanotubes 0,1% + polypropylene were determined.

References

1. Novik, A. Relaxation phenomena in crystals / A. Novik, B. Berri. — Moscow: Atomizdat, 1975. — 472 p.
2. Shpak, A.P. Cluster and nanostructure materials / A.P. Shpak, Y.A. Kunickiy, V.L. Karbovskiy. — Kyiv: Academy periodic, 2001. — 588 p.
3. Molodkin, V.B. Diffractometria nanosize defects and geterolayers of crystals / V.B. Molodkin [et al.]. — Kyiv: Naukova dumka, 2005. — 364 p.
4. Gorban, V.F. Influence of annealing of amorphous alloy on structure and mechanical properties / V.F. Gorban, E.P. Pechkovskiy, A.L. Eremenko // Nanostructure material science. — 2010. — № 1. — P. 16—24.
5. Katok, K.V. Nanoparticles of aurum in surface layer of silicious matrix / K.V. Katok [et al.] // Nanostructure material science. — 2008. — № 1. — P. 20—26.
6. Litvinenko, V.F. Thermodynamic properties of carbon nanotubes / V.F. Litvinenko // Nanostructure material science. — 2008. — № 1. — P. 33—41.
7. Onanko, A.P. Influence of ultrasound treatment on internal friction in Si // A.P. Onanko, A.A. Podolyan, I.V. Ostrovskiy // J. Tech. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 29, № 15. — P. 40—44.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ШУНГИТЫ С ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ**

**И.Е. Калашников¹, В.В. Ковалевский², Т.А.
Чернышова¹, Л.К. Болотова¹.**

¹ Учреждение Российской академии наук «Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН»,
Россия, г. Москва, e-mail: kalash2605@mail.ru

² Учреждение Российской академии наук «Институт геологии»,
Карельский НЦ РАН, Россия, г. Петрозаводск

Изучено модифицирующее влияние шунгитовых пород на структуру и свойства литых алюмоматричных композиционных материалов (КМ). Введение углерода, в том числе и в виде частиц графита, нанотрубок или фуллеренов, может быть полезно с позиций повышения антифрикционных свойств КМ – в качестве сухой смазки [1–4]. Шунгитовые породы являются природными КМ, свойства которых обусловлены, с одной стороны, структурой и свойствами углерода, который по ряду признаков может быть охарактеризован как фуллереноподобный, а с другой – сложным минеральным составом, изменяющимся от кремнистого, алюмосиликатного и карбонатного до смешанного [5, 6]. Применение шунгитовых пород, являющихся доступным и дешевым сырьем для получения углерода в наномодифицированном состоянии, представляет значительный научный и практический интерес для изготовления конструкционных материалов нового поколения.

Наноструктурирование шунгитовых наполнителей

В качестве исходной породы использовалась порода, добываемая ООО НПК «Карбон-шунгит» и соответствующая ТУ 88-003-90 (массовая доля углерода не менее 20 %; массовая доля двуокиси кремния не более 70 %; массовая доля общей серы не более 1,5 %; рН водной суспензии – 4,5–7,0; массовая доля влаги не более 2 %).

Для изготовления экспериментальных партий наноструктурированных наполнителей были выбраны шунгитовые породы трех различных месторождений, различающиеся по повышенному содержанию углерода с фуллереноподобной структурой [5]. Модифицирующая обработка шунгитовых пород проводилась в инертной атмосфере (аргон) при температуре порядка 1600 °С в течение 10 мин на порошках в навесках по 3 г (обозначения партий модифицированных шунгитовых пород: I, II и III). Процесс обработки определялся осуществлением твердофазных реакций, в том числе каталитически инициированных, между микро- и наноразмерными порообразующими минералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом (шунгитом). Процесс роста волокнистых карбидов кремния, сопровождающийся разрушением монолита отдельных частиц порошка, обуславливал наноструктурирование шунгитовых пород. При исследовании модифицированных шунгитовых пород с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявлено присутствие углерода в форме гиперфуллереновых структур (полых сферических или эллипсоидных частиц, образованных плавно изогнутыми пакетами углеродных слоев), а также наноразмерных волокон и частиц SiC, следов кристаллов SiO₂, не прореагировавших с углеродом, и наноразмерных частиц FeSi_x (рис. 1). Количество некристаллических гиперфуллереновых или графеновых структур определялось с учетом электронномикроскопических данных по термовесовым характеристикам окисления углерода с помощью дериватографии. Состав кристаллических компонент устанавливался с помощью рентгенофазового анализа с учетом дериватографических данных по содержанию углерода. В целом, состав основных компонент обработанных шунгитовых пород в отдельных навесках изменялся в следующих пределах (в масс. %): I – углерода – не менее 50–60, SiC – 10–25, силицидов железа – 10–15, SiO₂ – 5–15; II – углерода не менее – 40–50, SiC – 20–30, SiO₂ – до 30; III – углерода не менее 30–40, SiC – 30–40, силицидов железа – до 5, SiO₂ – 5–25. В некоторых навесках присутствовали частицы

кристаллита (до 10 %) и неидентифицированные фазы (до 5 %).

Внешний вид исходного и модифицированного порошка партии I и данные микроанализа и представлены на рис. 2. Состав данных порошков характеризуется наличием большого количества различных химических элементов.

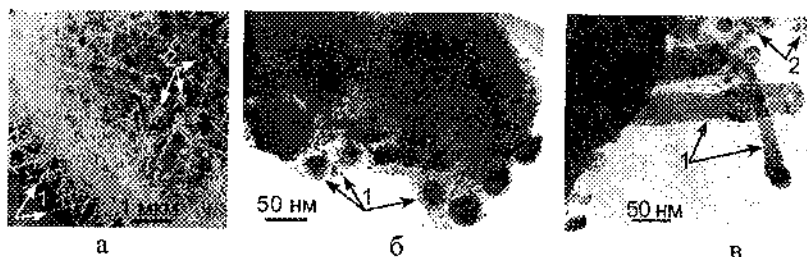
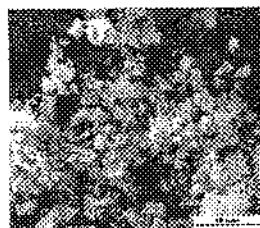
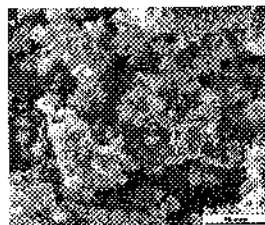


Рис. 1. Микрофотографии модифицированной шунгитовой породы: а – общий вид края частицы порошка, где: 1 – нановолокна SiC, 2 – микро- и наночастицы, отделившиеся от монолита под влиянием процессов наноструктурирования; б – гиперфуллереновые структуры – 1, частично заполненные силицидами Fe или Fe; в – карбиды кремния, волокна – 1 и гранулы – 2



а



б

| Содержание элементов, ат. % | Шунгит | |
|-----------------------------|----------|------------------------------|
| | Исходный | Модифицированный, партия № 1 |
| C | 62,45 | 70,94 |
| O | 26,34 | 9,41 |
| Na | 0,19 | 0,52 |
| Mg | 0,56 | 0,42 |
| Al | 1,53 | 2,11 |
| Si | 7,33 | 13,84 |
| P | 0,07 | 0,10 |
| S | 0,38 | 0,08 |
| K | 0,44 | 0,12 |
| Ca | 0,003 | 0,12 |
| Ti | - | 0,14 |
| Fe | 0,68 | 2,20 |

Рис. 2. Микрофотографии и результаты МРСА порошков исходной (а) и модифицированной (партия I) (б) шунгитовой породы

На основе рентгенофазового анализа модифицированных шунгитовых пород установлено, что во всех партиях имеются компоненты с аморфной структурой. Заметных отличий в фазовом составе модифицированных шунгитовых пород практически не наблюдается (за исключением полиморфных модификаций кристаллического SiO_2), хотя возможны отличия по морфологии и фракционному составу.

Изготовление алюмоматричных КМ

С целью введения в алюминиевую матрицу и равномерного распределения в ней порошков исходной и модифицированных шунгитовых пород различного состава применяли так называемый способ «введения на носители» [7]. Для этого исходные композиционные смеси из шунгитового наполнителя различного состава и гранул алюминиевого сплава АД1 смешивали, а затем спрессовывали в легирующие брикеты. Полученные брикеты помещали под зеркало расплава алюминиевого сплава АТ2Мг (Al – основа, Ti – 2 вес. %, Mg – 1 вес. %, Mn, Si, Cu, Cr, Fe – каждого < 0,3 вес. %) и выдерживали в течение 15 мин при температуре 800 °С. Затем полученный расплав механически перемешивали, при этом наблюдали процесс совмещения либо отторжения шунгитовых наполнителей. При удачном замешивании наполнителей в расплав получали образцы КМ, кристаллизуя их в графитовых формах. В случае отторжения шунгитовых наполнителей расплавом алюминия применяли в качестве носителя реакционно-активные добавки титанового порошка. Следует отметить, что тепловые условия замешивания и кристаллизации отливок во всех случаях были одинаковыми.

Состав изготовленных литых образцов приведен в табл. 1. Здесь же дана оценка процесса введения в расплав шунгитовых наполнителей. Критериями успешного введения либо отторжения шунгитовых наполнителей различного состава, кроме визуального контроля, служили данные по плотности и твердости полученных литых образцов. Целесообразность использования шунгитовых пород в качестве армирующих наполнителей или модификаторов, изменяющих структуру и механические свойства матриц, оценивали по данным металлографических исследований образцов, а также испытаний на сухое трение скольжения.

Таблица 1

Состав и свойства КМ (Al матрица* – шунгитовые наполнители)

| № | Модификаторы | | Шунгитовая порода, 2 вес. %, № партии | Оценка*** процесса замешивания | Свойства | |
|----|----------------------------|---------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| | Ti, порошок, 5 вес. %, мкм | | | | γ, гр/см ³ | НВ ср., МПа |
| | ≤ 100 | 500–800 | | | | |
| 1 | – | – | – | ++ | 2,66 | 571 |
| 2 | + | – | – | ++ | 2,68 | 566 |
| 3 | – | + | – | ++ | 2,66 | 545 |
| 4 | – | – | Исх.** | – | – | – |
| 5 | – | – | I | ++ | 2,62 | 534 |
| 6 | – | – | II | + | 2,64 | 514 |
| 7 | – | – | III | ++ | 2,66 | 547 |
| 8 | + | – | Исх. | +– | 2,31 | 371 |
| 9 | – | + | Исх. | +– | 2,33 | 420 |
| 10 | + | – | I | + | 2,66 | 523 |
| 11 | + | – | II | ++ | 2,65 | 537 |

Примечание.

* Al матрица состава: 60 вес. % сплава Al2Mg + 40 вес. % Al гранул;

** Исх. – шунгитовая порода после дробления и измельчения, < 40 мкм.

*** (++) , (+) , (+–) , (–) – отлично, хорошо, удовлетворительно и неудовлетворительно соответственно

Исследования структуры КМ

Как видно из табл. 1, исходная шунгитовая порода (образец № 4) не замешивается в расплав, если в качестве носителя служат только Al-гранулы. При добавлении в брикет титана фракций < 100 и 500–800 мкм (образцы № 8 и № 9 соответственно) замешивание исходной породы можно определить как удовлетворительное, но только в количестве ≤ 1 вес. %, т. е. вдвое меньшем, чем в остальных экспериментах.

Кроме того, судя по резкому снижению удельного веса, отливки, содержащие исходную породу, обладают повышенной пористостью.

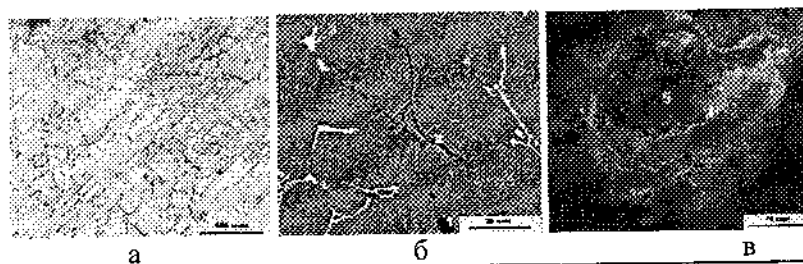
Модифицированные шунгитовые породы партий I и III отлично вводились в алюминиевый расплав в смеси с Al гранулами (образцы № 5 и № 7 соответственно), а для получения такого же результата при использовании модифицированной шунгитовой породы партии II потребовалось использование реакционно активного носителя – порошка титана с фракционным составом ≤ 100 мкм (образец № 11). Модифицированную шунгитовую породу партии III при использовании порошка Ti ввести в расплав не удалось.

При исследовании структуры образцов на оптическом микроскопе выявлено, что литая матрица состава 60 вес. % сплава AT2Mg + 40 вес. % Al гранул (образец № 1) состоит из ячеек и дендритов α -Al с прослойками из эвтектик в междендритных пространствах. Образцы № 2 и № 3 с шихтовым составом «алюминиевый матричный сплав – 5 вес. % порошков Ti» отличаются от образца № 1 появлением внутри зерен матричного твердого раствора включений интерметаллидов Al_3Ti равноосной (блочной) формы, образовавшихся в экзотермических реакциях in-situ [8]. Структура образцов KM № 2 и № 3 отличается размером интерметаллидной фазы: при использовании титановых порошков фракции ≤ 100 мкм кристаллы интерметаллидов имеют меньшие размеры (≤ 15 мкм), чем при введении титанового порошка фракции 500–800 мкм (~ 20 –30 мкм). Поэтому в качестве порошка-носителя для введения шунгитов применяли в основном порошок титана размером ≤ 100 мкм.

При введении в расплав модифицированных пород на гранулах алюминия как носители они распределяются в матрице равномерно, без видимых скоплений, преимущественно в зонах обогащения, что свидетельствует об оттеснении шунгитовых наполнителей кристаллами затвердевающей матрицы в междендритные (межячейстые) пространства. Микрофотографии образца № 7, содержащего модифицированную шунгитовую породу партии III, приведена на рис. 3. Введение шунгитового наполнителя на Al гранулах не

отражается на макроструктуре образца КМ (рис. 3, а), которую можно охарактеризовать как макрооднородную.

При съемке в отраженных электронах (рис. 3, б) видно, что межячеистые прослойки имеют разный состав, что подтверждается данными спектрограмм. Так, светлые прослойки (точка 3) являются эвтектикой Al-Al₃Fe, в то время как в темных прослойках (точка 2) обнаружен интерметаллид Mg₂Si. По сравнению с матрицей (точка 4) эвтектические прослойки обогащены углеродом, при этом в прослойках, содержащих железо, процентное содержание углерода выше. На микрофотографии 3, в, выполненной съемкой в режиме вторичных электронов, видно богатое углеродом включение (точка 5), состоящее из множества сросшихся субмикро- и наноконструкций. Такие включения присутствуют в матрице изолированно (точка 1) или в эвтектических прослойках состава Al-Al₃Fe.



| № | Содержание элементов, ат. % | | | | | | | | |
|---|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| | Al | C | O | Mg | Si | Mn | Fe | Ca | Cr |
| 1 | 26,34 | 66,21 | 5,99 | 0,80 | 0,36 | — | — | 0,30 | — |
| 2 | 20,64 | 5,95 | 17,62 | 35,91 | 19,88 | — | — | — | — |
| 3 | 68,15 | 12,84 | — | — | 5,88 | 0,58 | 11,44 | — | 1,11 |
| 4 | 97,51 | — | — | 2,49 | — | — | — | — | — |
| 5 | 14,66 | 67,86 | 14,56 | 0,34 | — | — | — | 2,58 | — |

Рис. 3. Структура образца КМ № 7 состава AT2Mg + Al гранулы + 2 вес. % модифицированной шунгитовой породы III и результаты МРСА

На рис. 4 представлена микрофотография образца КМ № 10, содержащего модифицированную шунгитовую породу

партии I, введенную на Ti – носителе. Видно, что в присутствии шунгитового наполнителя порошок титана не полностью прореагировал с Al матрицей, т. е. реакция in-situ тормозится. МРСА показывает, что вокруг порошка-носителя Ti (точка 1) образуются оболочки из интерметаллидной фазы Al₃Ti (точка 2), окруженные Al матрицей (точка 3). Частицы модифицированного шунгитового наполнителя группируются в межзеренных пространствах (точка 4).

Исходя из данных по плотности и твердости полученных образцов (табл.) и анализа их микроструктуры (рис. 3, 4), присмелым методом введения в алюминиевую матрицу модифицированных шунгитовых наполнителей составов, соответствующих партиям I и III, следует считать метод, включающий изготовление композиционных брикетов на основе алюминиевых гранул. В случае армирования матрицы модифицированными наполнителями состава партии II для их введения целесообразно дополнительно использовать носитель в виде порошка титана размером ≤ 100 мкм.

| ат. % | № точки | | | |
|-------|---------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Al | 1,01 | 71,82 | 84,53 | 5,65 |
| Ti | 98,99 | 24,08 | 0,51 | 0,22 |
| C | – | – | – | 46,31 |
| O | – | – | 10,25 | 35,12 |
| Na | – | – | – | 0,65 |
| Mg | – | 0,65 | 3,11 | 2,22 |
| Si | – | 3,29 | – | 0,62 |
| S | – | – | – | 1,50 |
| Cl | – | – | – | 0,24 |
| K | – | – | – | 0,33 |
| Ca | – | – | – | 2,04 |
| Cr | – | 0,16 | 1,60 | 5,12 |

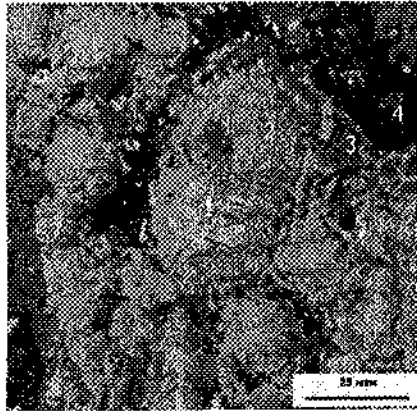


Рис. 4. Микрофотография образца КМ № 10 состава АТ2Мг + Аl гранулы + 5 вес. % Ti + 2 вес. % модифицированной шунгитовой породы I и результаты МРСА

Трибологические испытания

Образцы из матричного сплава и КМ испытывали в условиях сухого трения скольжения на установках CETR UMT Multi - Specimen Test System и МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме осевого нагружения: втулка (контртело) из стали 45 (HRC > 45) против шайбы (КМ) с коэффициентом перекрытия 1. Размеры стальной втулки: внутренний диаметр 11,8 мм, наружный диаметр 15,8 мм. Размер шайбы из КМ: диаметр 25 мм, толщина 10 мм. Скорость вращения втулки 540 об/мин (0,37 м/с). Осевую нагрузку изменяли в пределах от 18 до 60 Н (от 0,2 до 0,7 МПа). Длительность испытаний при каждой нагрузке составляла 10 мин. Испытания проведены на воздухе при температуре 20 ± 1 °С и влажности 60 ± 4 %. Термопару хромель-алюмелевую ставили на расстоянии 2 мм от поверхности трения со стороны шайбы.

Момент трения фиксировали с помощью тензодатчика. Коэффициент трения определяли по формуле $f = M/R_{cp} \cdot F$, где M – момент трения; R_{cp} – средний радиус втулки; F – нагрузка. Интенсивность объемного изнашивания определяли по формуле $I_v = \Delta m / \gamma \cdot L$, где Δm – потеря массы при испытании, γ – удельный вес образца, L – путь трения [9].

На рис. 5 представлены рассчитанные по величине моментов и потере массы значения коэффициентов трения, а также интенсивность изнашивания.

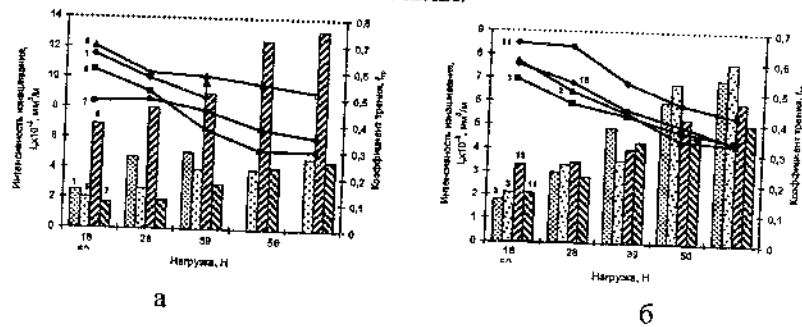


Рис. 5. Интенсивность изнашивания I_v (столбцы) и коэффициенты трения f (кривые) матрицы и образцов КМ при введении шунгитового наполнителя на Al-гранулах (а) и образцов КМ при введении шунгитового наполнителя на Al-гранулах с добавками Ti порошка (б) в зависимости от нагрузки. Номера образцов соответствуют табл. 1

Непосредственное влияние шунгитовых наполнителей на трибологические характеристики КМ оценивали при сравнении со сплавами соответствующих составов. Испытания матричного сплава состава 60 вес. % АТ2Мг + 40 вес. % Аl (образец № 1) были прекращены при осевой нагрузке 39 Н, так как обнаруживались признаки перехода в задир (знак ↑).

Анализ зависимостей интенсивности изнашивания и значений коэффициента трения от нагрузки показал, что наиболее высокими антифрикционными характеристиками и износостойкостью обладают образцы КМ № 5 и № 7, в которых добавки шунгитовых наполнителей введены на Al гранулах: коэффициент трения по сравнению с матричным сплавом (60 вес. %) АТ2Мг + 40 вес. % Аl во всем диапазоне нагрузок в среднем уменьшен на 10–20 %, интенсивность изнашивания уменьшена на 35–40 %, диапазон трибонагружения расширен до 60 Н (рис. 5). Вероятно, шунгитовые наполнители выполняют роль сухой смазки, что особенно заметно при возрастании нагрузки. Низкое сопротивление изнашиванию и высокий

коэффициент трения образца № 6 могут быть объяснены неудовлетворительным распределением наполнителя в матрице, что отразилось на уровне твердости КМ (514 НВ).

Испытания на трение образцов №№ 2 и 3, содержащих добавки Ti, показывают, что образование в реакции *in-situ* блочных включений интерметаллида Al_3Ti (примерно 15 об. %) снижает коэффициент трения по сравнению с образцом 1 на 20 – 25 %, интенсивность изнашивания при малых нагрузках – на 30 % (рис. 6). Существенным является расширение диапазона трибонагружения до 60 Н.

У образца № 10, содержащего 5 вес. % Ti и 2 вес. % наполнителя партии I, по сравнению с матричным сплавом 60 вес. % Al_2Mg + 40 вес. % Al + 5 вес. % Ti значения коэффициентов трения практически не изменились, у образца № 11 они даже несколько выше, однако интенсивность изнашивания этих КМ уменьшается, что особенно заметно при увеличении осевых нагрузок. Защитное воздействие сформировавшихся *in-situ* твердых интерметаллидных фаз и шунгитовых наполнителей объясняется уменьшением доли матричной фазы на поверхности трения, что препятствует износу КМ. Однако наибольшее влияние введенных шунгитовых наполнителей проявляется при анализе значений температур в зоне контакта образцов при трении в зависимости от продолжительности испытаний (рис. 6).

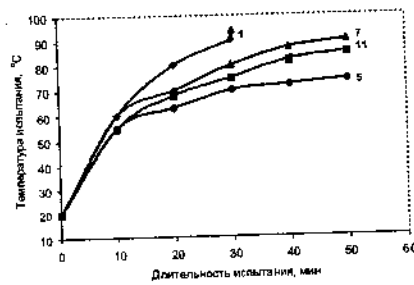


Рис. 6. Температура испытания образцов КМ в зависимости от времени. Номера образцов соответствуют табл. 1

Видно, что у КМ только с интерметаллидным упрочнением (обр. № 1) наблюдается резкое повышение температуры в зоне контакта, образование очагов схватывания и задиры, в то время как образцы, содержащие шунгитовые наполнители, имеют протяженный интервал стационарного трения.

Заключение

Стабилизирующее влияние добавок модифицированных шунгитовых наполнителей на процесс трения скольжения проявляется в большей степени для наполнителей, характеризующимся повышенным содержанием углерода. Следовательно, для использования шунгитовых пород в качестве наполнителей в антифрикционных алюмоматричных КМ необходимо их модифицирование с целью увеличения количества наноразмерных углеродосодержащих составляющих в порошке.

Литература

1. Lin, C.B. A study on process and tribological behavior of Al alloy/Gr.(p) composite / C.B. Lin, R.J. Chang, W.P. Weng // WEAR. – 1998. – Vol. 217. – P. 167 – 174.
2. Teoh, S.H. Coefficient of friction under dry and lubricated conditions of a fracture and wear resistant P/M titanium graphite composite for biomedical applications / S.H. Teoh, R. Thampuran, W.K.H. Seah // WEAR. – 1998. – Vol. 214. – P. 237 – 244.
3. Sharma, S.C. Graphite particles reinforced ZA-27 alloy composite materials for journal bearing applications / S.C. Sharma [et al.]. – WEAR. – 1998. – Vol. 219. – P. 162 – 168.
4. Senouci, A. Wear mechanism in graphite-cooper electrical sliding contact / A. Senouci, J. Frene, H. Zaidi // WEAR. – 1999. – Vol. 225 – 229. – P. 949 – 953.
5. Ковалевский, В.В. Шунгитовые породы – перспективы и проблемы использования в композиционных материалах. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – 21 век / В.В. Ковалевский. – М., 2001. – С. 303–307.

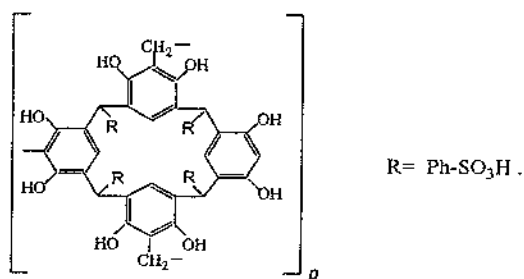
6. Ковалевский, В.В. Шунгит или высший антракосолит? / В.В. Ковалевский // Записки РМО. – 2009. – № 5. – С. 97 – 105.
7. Калашников, И.Е. Получение объемных наноструктурированных композиционных материалов триботехнического назначения / И.Е. Калашников [и др.] // Получение нанокompозитов, их структура и свойства: сб. материалов Респ. науч.-тех. конф. – Ташкент, 2007. – С. 74 – 75.
8. Чернышова, Т.А. Трибологические характеристики литых алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными тугоплавкими порошками / Т.А. Чернышова, И.Е. Калашников, Л.К. Болотова // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 1 - 2. – С. 135 – 142.
9. Чичинадзе, А.В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе [и др.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 469 с.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТАЦИКЛОФАНОКТОЛОВ КАК
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

Е.В. Остапова, Г.Ю. Шкуренко, Г.Н. Альтиулер

Институт углекислотной и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, Российская Федерация, e-mail: ostarovaev@bk.ru

Альтернативные источники тока – электрохимические генераторы (топливные элементы) используют реакции окисления природных видов топлива для прямого получения электрической энергии [1]. Лучшие характеристики топливных элементов могут быть достигнуты при использовании для их изготовления каталитически активных и электропроводящих материалов [2]. Интенсивно исследуется возможности применения пористых полимерных композитов, содержащих наночастицы металлов регулируемой дисперсности [3]. Целью данной работы являлось получение новых материалов – нанокompозитов на основе полиметациклофаноктолов, содержащих наночастицы металлов заданной дисперсности, и изучение закономерностей их функционирования в качестве электродов, катализаторов электрохимических реакций, полиэлектrolитов в электрохимических генераторах. В качестве полимерной матрицы выбран сульфированный политетрафенилметациклофаноктол



Сетчатые полимеры на основе метациклофаноктолов проявляют свойства катионообменных материалов [4–6] и должны обладать в набухшем состоянии ионной электропроводностью, существенно зависящей от типа подвижного противоиона [7]. В данной работе измерена электрическая проводимость сульфированного политетрафенилметациклофаноктола, приведенного в равновесие с водными растворами электролитов, содержащими катионы H^+ , Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , при 298–333 К. Удельная электрическая проводимость χ полиметациклофаноктола, находящегося в равновесии с изоэлектропроводящим раствором соответствующего электролита, представлена в табл. 1.

Таблица 1

Удельная электрическая проводимость политетрафенилметациклофаноктола (χ), приведенного в равновесие с раствором электролита при 298 К

| Электролит | HCl | LiCl | NaCl | AgNO ₃ | CuCl ₂ | NiCl ₂ |
|---------------------------|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\chi \cdot 10^4$, См/см | 2080 | 120 | 135 | 117 | 43 | 40 |

Электрическая проводимость полиметациклофаноктола в форме однозарядных катионов металлов составляет 0,01–0,015 Ом/см. Эта величина сопоставима с ионной проводимостью неводных растворов электролитов в литиевых источниках тока и твердого алюмината натрия, предложенного в качестве электролита в химических источниках тока [8]. Электропроводность Н-формы сульфированного политетрафенилметациклофаноктола (0,2 Ом/см) превосходит электропроводность электролитов в топливных элементах.

Создание высокоэффективных топливных элементов невозможно без применения активных и селективных катализаторов реакций катодного окисления топлива и анодного восстановления кислорода. В качестве катализаторов электродных процессов предлагаются высокодисперсные металлы платиновой группы, медь, никель, серебро. Повышению эффективности работы топливных элементов должно способствовать оптимальное распределение жидкости

и газа в материале электрода, поэтому он должен иметь пористую структуру и содержать гидрофильные фрагменты в сочетании с гидрофобизированными активными слоями [1]. Сетчатые полиметациклофаноктолы представляют интерес в качестве основы металлокомпозитов, пригодных для создания электродов топливных элементов нового поколения, так как благодаря наличию пояса, сформированного ареновыми фрагментами, и гидрофильных заместителей в метациклофаноктолах они сочетают в своей структуре гидрофильные и гидрофобные слои на молекулярном уровне.

В данной работе нанокompозиты на основе сульфированного политетрафенилметациклофаноктола, содержащие палладий и серебро, рассмотрены в качестве электродных материалов для водородного топливного элемента. Палладиевый композит получали введением тетрааммиаката палладия в сульфированный политетрафенилметациклофаноктол методом ионного обмена из раствора, содержащего значительное количество инертных к восстановлению катионов (натрия, лития, аммония), и последующим гидрированием полимера. Дисперсность металлических частиц палладия, рассчитанная по данным рентгеновского рассеяния по полуширине рефлекса при $40,1^\circ$, составляла 25 ± 5 нм (рис. 1). Для получения палладиево-серебряного композита через слой полимера, содержащего металлический палладий, пропускали водный раствор $0,016$ моль/л нитрата серебра и $0,084$ моль/л нитрата натрия до совпадения концентраций катионов серебра на входе и выходе из колонки. Количество сорбированных катионов серебра – $0,89$ мг-экв на 1 г сухого полимера. Затем восстанавливали катионы серебра в полимерной фазе водородом при 363 К и $1,013 \cdot 10^{-5}$ Па. В отсутствие в системе Pd^0 восстановление катионов серебра в полимере в заданных условиях не идёт. Палладиево-серебряный композит содержал $0,02$ г палладия и $0,1$ г серебра на 1 г сухого полимера. Дисперсность металлического серебра, рассчитанная по полуширине рефлекса при $38,1^\circ$, равнялась 50 ± 5 нм (рис. 1). Все электродные материалы получены в виде сферических гранул дисперсностью $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ см.

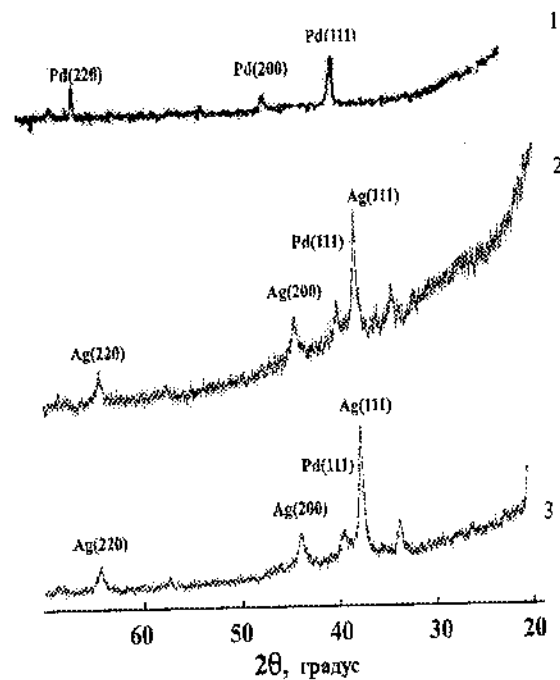


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов на матрице сульфированного политетрафенилметациклофаноктола: 1 – палладиевый композит; 2 – палладиево-серебряный композит после обработки водородом; 3 – палладиево-серебряный композит после обработки кислородом

Было выполнено несколько циклов сорбции водорода и кислорода металлополимерными нанокompозитами. На рис. 2 приведены кинетические кривые поглощения газов композитами. Как видно, скорости поглощения водорода композитами сопоставимы и практически не уменьшаются с увеличением числа сорбционных циклов (рис. 2, а). Кислород сорбируется палладиевым нанокompозитом с более высокой скоростью, чем композитом, содержащим палладий и серебро (рис. 2, б).

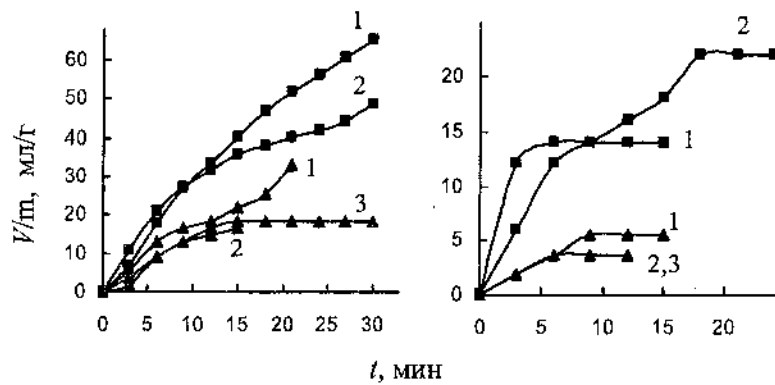


Рис. 2. Зависимость поглощённого объёма H_2 (а) и O_2 (б) палладиевым (■) и палладиево-серебряным наноккомпозитом (▲) на матрице сульфированного политетрафенилметациклофаноктола от времени при 353 К. 1, 2, 3 – порядковый номер операции сорбции

Рентгеновские дифрактограммы композита, содержащего палладий и серебро, полученные после его обработки кислородом и водородом (рис. 1), практически совпадают. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, металлы во всех композитах присутствуют только в нулевой степени окисления. По-видимому, поглощение кислорода композитами не сопровождается образованием окислов металлов.

С использованием наноккомпозитов на основе полициклофаноктола изготовлен экспериментальный образец водородного топливного элемента электрохимического генератора. Принципиальная схема работы топливного элемента включала следующие операции: суспензия, состоящая из сферических гранул электродного материала и раствора электролита (1–0,5 М H_2SO_4 в воде), обрабатывалась в абсорбере рабочим газом (водородом или кислородом) и прокачивалась через электродную камеру топливного элемента, затем возвращалась в абсорбер.

Для токоотвода в электродных камерах использовалась платиновая сетка. Катодная и анодная камеры толщиной 1 мм разделялись мембранами МК-40, МФА-МФ № 3.

В топливном элементе с палладиевым наноккомпозитом в качестве материала отрицательного электрода, на котором идёт

окисление водорода, и с палладиво-серебряным композитом в качестве материала положительного электрода, на котором идёт восстановление кислорода, при напряжении 0,6 В плотность тока достигала 0,07 А/см².

Литература

1. Багоцкий, В.С. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т. 16, № 6. – С. 685.
2. Колосницин, В.С. [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2005. – Т. 78, № 1. – С. 3.
3. Помогайло, А.Ф. // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 64
4. Altshuler, H [et al.] // Solv. Extr. Ion Exch. – 2002. – Vol. 20, N. 2. – P. 263.
5. Альтшулер, О.Г., Сапожникова, Л.А., Альтшулер, Г.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2007. – Т. 45(7). – С.1198.
6. Способ получения полимерного катионита: патент на изобретение № 2291171 / Г.Н. Альтшулер, Л.П. Абрамова, О.Г. Альтшулер. – [Б.И.], 2007. – С. 296.
7. Гельферих, Ф. Иониты / Ф.М. Гельферих, 1963. – 491 с.
8. Багоцкий, В.С. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т. 16, № 6. – С. 685.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ

**С.С. Песецкий¹, С.А. Жданок², А.В. Крауклис²,
С.П. Богданович¹, И.Ф. Буяков², В.В. Голубович¹**

¹ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Республика Беларусь,
e-mail: otdel5mpri@tut.by

² ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь,
e-mail: office@itmo.by

Насыщенные полиэфиры, в частности полиэтилентерефталат (ПЭТ), при компаундировании и переработке из расплава претерпевают гидролитическую и термическую деструкцию. Реакции разрушения макромолекул ПЭТ приводят к снижению молекулярного веса, ухудшению комплекса показателей механических свойств и технологических характеристик материалов [1].

Важнейшими путями замедления или предотвращения негативного влияния деструкции макромолекул на свойства ПЭТ композитов являются введение в их состав стабилизаторов, проведение твердофазной дополиконденсации материала, применение специальных удлинителей цепи (УЦ) [2]. Последний прием является наиболее экономичным и эффективным, поскольку при его использовании предотвращается не только гидролитический, но и термический распад макромолекул. УЦ взаимодействует в расплаве главным образом с концевыми -ОН или -COOH- группами, препятствуя снижению молекулярного веса. Реакции взаимодействия УЦ с макромолекулами ПЭТ эффективно протекают в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе при использовании вакуумирования и специальных катализаторов.

В работах [2, 3] показано, что эффективными УЦ для гетероцепных полиэфиров и их смесей могут служить соединения, содержащие в своем составе изоцианатные группы. Однако наряду с увеличением молекулярного веса ПЭТ при их введении наблюдается замедление кристаллизации полиэфира. Вследствие этого происходит, во-первых, снижение производительности процесса переработки ПЭТ из расплава, так как требуется дополнительное время на его кристаллизацию в сформованном изделии, обеспечивающую формоустойчивость последнего. Кроме того, в связи с пониженной кристалличностью могут ухудшаться показатели механических свойств и теплостойкости готовых изделий.

С другой стороны, известно, что кинетикой кристаллизации термопластов, в том числе ПЭТ, можно управлять введением в состав композита малых добавок нанонаполнителей: наноглин, углеродных наноматериалов (УНМ) [4, 5]. В связи с этим представляло интерес оценить совместное влияние УЦ и УНМ на структурные превращения в ПЭТ, комплекс технологических и физико-механических свойств материалов.

В экспериментах использовали гранулированный ПЭТ, выпускаемый в промышленном масштабе ОАО «Могилевхимволокно» (марка ПЭТ-8200). Кроме того, применяли также порошкообразный ПЭТ, полученный путем измельчения гранул ПЭТ-8200 в жидком азоте. Максимальный размер частиц порошка не превышал 300 мкм.

В качестве углеродных нанонаполнителей использовали многостенные УНТ производства ИТМО НАН Беларуси (рис. 1). Технология получения УНТ основана на реакции смеси H_2 , CO и N_2 в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении. Очистка УНТ от частиц аморфного углерода, алмазных и фуллереновых фракций произведена путем осаждения и экстракции в бензоле. Размеры УНТ составляли: диаметр – 5–15 нм, длина от 0,5 до 3,5 мкм (рис. 1). Кроме УНТ применяли ТУ № 220 (производства ОАО «Техуглерод», г. Омск, ТУ 38 41558-97), имеющий следующие технические характеристики: средний размер частиц 13–85 нм, рН водной суспензии 6–8, удельную внешнюю поверхность $111 \text{ м}^2/\text{кг}$, йодное число $121 \text{ г}/\text{кг}$, поглощение дибутилфталата $100 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

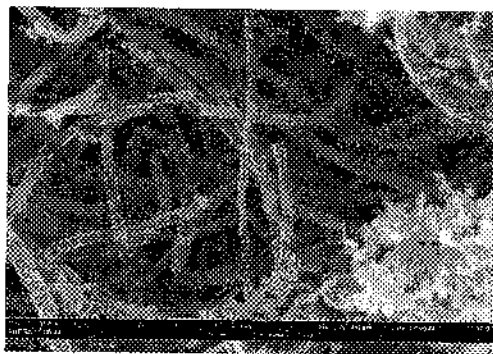


Рис. 1. РЭМ изображение многослойных УНТ

УЦ служил модификатор АПЭК-ММ (ТУ ВУ 400084698.151-2004), включающий диизоцианат и стабилизатор (СТ) термической деструкции макромолекул ПЭТ. Составы исследованных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследованных материалов

| Порядковый номер | Компоненты, масс. % | | | | | |
|------------------|---------------------|-------------|------|------|-----|-----|
| | ПЭТ | ПЭТ порошок | НТ | ТУ | УЦ | СТ |
| I | 99 | 0,8 | – | – | – | 0,2 |
| II | 98 | 0,9 | – | – | 0,9 | 0,2 |
| III | 97,99 | 0,9 | 0,01 | – | 0,9 | 0,2 |
| IV | 97,95 | 0,9 | 0,05 | – | 0,9 | 0,2 |
| V | 97,99 | 0,9 | – | 0,01 | 0,9 | 0,2 |
| VI | 97,95 | 0,9 | – | 0,05 | 0,9 | 0,2 |

Компаундирование анализируемых материалов осуществляли следующим образом. Вначале УЦ совместно с порошкообразным ПЭТ и УНМ подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в среде хлористого метилена. Условия УЗ обработки: установка

УЗДН-1У32, частота 22 кГц, длительность 15 мин, начальная температура 23 °С. После воздействия УЗ хлористый метилен удаляли испарением в вакууме при температуре ≈ 30 °С. Полученный порошок вводили в предварительно высушенный до остаточной влажности не более 0,02 % гранулят ПЭТ и тщательно перемешивали в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Затем осуществляли реакционное смешение компонентов в расплаве ПЭТ. Для этого использовали экструзионно-грануляционную линию на базе двухшнекового экструдера TSK-35/40 (КНР) с диаметром шнеков 35 мм и $L/D = 40$, имеющего 10 независимых зон обогрева материального цилиндра, зону вакуумирования и специальную конфигурацию шнеков, обеспечивающую высокую степень диспергирования компонентов и их равномерное распределение в объеме ПЭТ. Температура расплава в зонах реакционного смешения составляла 270 °С.

Экспериментальные образцы для определения показателей механических свойств материалов изготавливали на термопластавтомате EN-30 (Тайвань) с диаметром шнека 35 мм и объемом впрыска 30 см³. Температуру литьевой формы поддерживали на уровне 40 ± 1 °С.

Для проведения исследований методом релаксационной спектроскопии использовали образцы в виде пластин размером 50×5×1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 2,5 см³.

Показатели механических свойств материалов при растяжении (ГОСТ 11262-80) определяли на универсальной машине Instron 5657 (Великобритания). Экспериментальные образцы представляли собой лопатки с эквивалентной длиной образцов 50 мм и поперечным сечением 5×3 мм. Усадку (S) материала определяли в соответствии с ГОСТ 18616 на образцах в виде брусков размером 80×10×4 мм, отлитых при впуске в торец с одного конца образца. Измерения проводили вдоль ($S_{||}$) и перпендикулярно (S_{\perp}) направлению течения расплава.

Об изменении молекулярного веса ПЭТ судили на основании вискозиметрических измерений, которые проводили при температуре 25 °С на капиллярном вискозиметре Уббелоде с использованием разбавленных растворов (0,5 ч. ПЭТ на 50 мл растворителя) в дихлоруксусной кислоте (квалификация «х. ч.»).

О реологических свойствах материалов судили по значениям показателя текучести расплава (ПТР), определенного с помощью прибора ИИРТ-АМ (Украина) при температуре 265 °С, нагрузке 21,6 Н и диаметре капилляра 2,095 мм.

Особенности структуры материалов изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (микрокалориметр DSC-10М Институт Биологического приборостроения РАН; навеска 10 мг, скорость сканирования 16 °С/мин).

О динамических механических (релаксационных) свойствах материалов судили на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) и динамического модуля сдвига (G') образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника, конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц. Точность измерений температуры 0,1 °С, $\text{tg } \delta \pm 3 \%$, $G' \pm 1 \%$.

Как видно из табл. 2, модифицирование ПЭТ добавками УЦ и УНМ существенно сказывается на параметрах, характеризующих молекулярную структуру, показатели механических и технологических свойств материалов. При этом наблюдается заметное отличие во влиянии чистого УЦ и его комбинации с УНМ. Так, введение УЦ приводит к росту характеристической вязкости и заметному снижению значений ПТР, что является следствием роста молекулярного веса ПЭТ [3]. В присутствии УНМ рост вязкости (снижение ПТР) не столь значительны. Причиной этому может быть высокая адсорбционная (хемосорбционная) активность поверхности УНТ и ТУ, что приводит к частичному блокированию изоцианатных групп УЦ и, как следствие, снижению выхода продуктов его взаимодействия с концевыми группами макромолекул ПЭТ [4].

Важно отметить, что при введении УНМ совместно с УЦ деформационная способность материала при испытаниях на растяжение оказывается более высокой, чем у исходного, содержащего только удлинитель цепи ПЭТ (табл. 2). Причем данный эффект более выражен в композитах, содержащих УНТ. При концентрации УНМ 0,05 % изменяется характер деформационной кривой: при ориентационной вытяжке шейки происходит упрочнение материала. Расчет значений истинной прочности материала (табл. 2) свидетельствует о том, что величина

максимальной σ_p для состава IV, содержащего УЦ и 0,05 % УНТ, превышает 300 МПа.

Таблица 2

| Показатели свойств полиэфирных материалов | | | | | |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| Состав | $[\eta]$, дл/г | M_n | ПТР, г/10 мин | $\sigma_{ТВ}$, МПа | σ_{PI}^{**} , МПа |
| I* | 0,634 | 16006 | 23,0 | 54 | 199 |
| II | 0,746 | 22626 | 16,7 | 54 | 256 |
| III | 0,728 | 21480 | 18,8 | 55 | 282 |
| IV | 0,727 | 21417 | 19,5 | 56 | 325 |
| V | 0,723 | 21411 | 18,9 | 53 | 270 |
| VI | 0,737 | 22049 | 18,0 | 56 | 300 |
| Состав | σ_p , МПа | ε_p , % | S , % | | |
| | | | S_{II} | S_I | |
| I* | 42 | 374 | 0,85 | 0,54 | |
| II | 50 | 412 | 0,75 | 0,53 | |
| III | 55 | 412 | 1,23 | 0,58 | |
| IV | 60 | 441 | 1,21 | 0,66 | |
| V | 53 | 410 | 0,95 | 0,56 | |
| VI | 58 | 418 | 0,96 | 0,54 | |

¹ Состав I перед определением показателей свойств однократной экструзии при условиях, аналогичных условиям компаундирования составов II–VI; ² $\sigma_{PI} = \sigma_p (1 + \varepsilon_p)$ – истинная прочность при растяжении

Таким образом, ПЭТ, содержащий УЦ и УНТ, склонен к ориентационной вытяжке, и при этом происходит его существенное упрочнение. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности получения упрочненных ПЭТ волокон при модифицировании полиэфира УЦ и УНТ. Причиной упрочнения ПЭТ при совместном введении УЦ и УНМ может быть следующее. Хемосорбционное взаимодействие одной из изоцианатных групп УЦ с поверхностью УНМ приводит фактически к функционализации поверхности нанонаполнителя. В связи с этим появляются дополнительные возможности усиления связи частиц нанонаполнителя с макромолекулами ПЭТ. Это может

происходить, например, за счет взаимодействия свободных изоцианатных групп УЦ, хемосорбированного на наночастицах УНМ, с концевыми гидроксильными или карбоксильными группами макромолекул ПЭТ, полярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий с внутримолекулярными сложноэфирными группами и т. д. Не исключена вероятность того, что при наличии двух свободных изоцианатных групп в составе УЦ, хемосорбированного на поверхности УНМ, возможно межцепное связывание макромолекул ПЭТ посредством функционализированного наноапполнителя. При этом, как очевидно из данных табл. 2, действие УНТ заметно эффективнее ТУ.

Из данных табл. 2 следует также, что при введении чистого УЦ в ПЭТ происходит снижение усадки, а при добавлении УНМ она, наоборот, возрастает, причем более заметно в случае УНТ. Очевидно, что данный факт связан со спецификой влияния модифицирующих добавок на кристаллизацию ПЭТ.

Введение в полиэфир УНМ, помимо УЦ, сопровождается заметным улучшением кристаллиземости ПЭТ. Ускорение кристаллизации более явно выражено при использовании УНТ: при введении нанотрубок наблюдается ускорение как холодной кристаллизации, так и кристаллизации из расплава по сравнению с исходным УЦ полиэфиром (табл. 3).

Таблица 3

Результаты анализа полиэфирных материалов методом ДСК

| Состав | $T_{жк}$, °С | $\Delta H_{жк}$, Дж/г | $T_{пл}^*$, °С | $T_{кр}^*$, °С | $\Delta H_{кр}^*$, Дж/г |
|--------|---------------|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| I | 130,4 | 28,2 | 253,3 | 194,4 | 27,7 |
| II | 132,3 | 17,2 | 248,4 | 187,7 | 22,3 |
| III | 126,1 | 12,5 | 245,0 | 197,0 | 35,4 |
| IV | 128,3 | 13,0 | 246,8 | 197,6 | 37,2 |
| V | 127,6 | 9,8 | 248,9 | 188,2 | 35,8 |
| VI | 125,8 | 12,1 | 244,0 | 192,9 | 39,8 |

¹ Значения показателя получены при повторном нагреве (охлаждении) проб

Используемые УНТ более эффективны как нуклеаторы кристаллизации, чем ТУ, для ПЭТ композитов, включающих

УЦ. Под влиянием УНМ наблюдается также рост кристалличности ПЭТ, что следует из сопоставления значений $\Delta H_{кр}$ материалов (табл. 3). Некоторое снижение кристалличности материалов, содержащих УНТ, по сравнению с ТУ (табл. 2) может быть следствием генерирования нанотрубок чрезмерно большого числа зародышей кристаллизации, препятствующих росту кристаллов в связи с чисто геометрическими (пространственными) ограничениями. Торможение роста кристаллов, несмотря на их ускоренную нуклеацию, наблюдали также авторы работы [5] при изучении кристаллизации полиамида 6 в присутствии нанодисперсных глинистых минералов.

Таким образом, при совместном введении в ПЭТ УЦ и УНМ могут быть получены композиты, обладающие не только повышенным молекулярным весом, но и улучшенной кристаллизацией по сравнению с исходным полиэфиром. УНМ и особенно УНТ нивелируют ингибирующее влияние УЦ на кристаллизацию ПЭТ.

Как уже говорилось, одной из причин влияния УНМ на структуру и физико-механические свойства ПЭТ композитов может быть адсорбционное (хемосорбционное) взаимодействие макромолекул с поверхностью частиц наполнителя. Подтверждением этому являются данные релаксационной спектроскопии (табл. 4). При введении УЦ и УНМ значения T_g , определенные по температурному положению максимума пика стеклования на температурной зависимости тангенса угла механических потерь, практически не изменяются. Однако при концентрации УНМ 0,05 % на высокотемпературных ветвях пика стеклования наблюдаются перегибы. Наиболее вероятно, что наличие перегибов обусловлено расстекловыванием подвижности сегментов макромолекул, адсорбционно связанных с поверхностью частиц УНМ. Под влиянием УНМ происходит повышение значений T_g , обусловленных размораживанием подвижности в пределах элементарного звена макромолекул ПЭТ, и рост минимальных значений динамического модуля сдвига G'_{min} в области высокоэластического состояния (при $T \approx 90-95$ °С), что также может быть следствием интенсивного адсорбционного взаимодействия фрагментов макромолекул с поверхностью УНМ, функционализированных УЦ.

Значения параметров, характеризующих релаксационные свойства полиэфирных материалов

| Состав | $T_c, ^\circ\text{C}$ | $T_\beta, ^\circ\text{C}$ | $G'_{min}, \text{МПа}$ |
|--------|----------------------------|---------------------------|------------------------|
| I | 76,5 | -61,3 | 8 |
| II | 75,5 | -64 | 3 |
| III | 75,6 | -60,1 | 11 |
| IV | 76,5 (пер. 71,3 и 93,3) | -58,2 | 15 |
| V | 75,7 | -60,7 | 10 |
| VI | 75,9 (пер. 90,3) | -60,1 | 13 |

Полученные данные свидетельствуют о перспективности создания и исследования полиэфирных композитов, содержащих в своем составе УЦ и УНМ.

Литература

1. Moniruzzaman, M. *Macromolecules* / M. Moniruzzaman, K. I. Winey. – 2006. – Vol. 39, no 16. – P. 5194. – 5205.
2. Scheirs J. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and co-polyesters* / J. Scheirs, T.E. Long. – Chichester, 2003.
3. Tang, X. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 104, no 4. – P. 2602- 2607.
4. Goeringer, S. [et al.] // *Carbon*. 2001. – V. 39, no. 4. – P. 515–522.
5. Fornes, T.D., Paul, D.R. // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, no14. P. 3945-3961.

**ПЛАЗМОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ
ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

**В.А. Орлович¹, Н.И. Мухуров¹, Г.Г. Горох², С.М. Качан³,
А.Ю. Панарин¹, И.А. Ходосевич¹, С.П. Жвавий¹,
С.Н. Терехов¹**

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск,
e-mail: terekhov@imaph.bas-net.by

²Белорусский Государственный Университет Информатики и
Радиоэлектроники, Минск, Беларусь, e-mail: gogokh@bsuir.by

³Белорусский Национальный Технический Университет,
г. Минск, Беларусь

Плазмоника представляет собой быстроразвивающуюся область прикладной физики и нанооптики, которая занимается исследованием уникальных оптических свойств металлических наноструктур, связанных с коллективными колебаниями электронов проводимости – плазмонов, и использованием этих свойств для создания (био)химических сенсоров, солнечных батарей, метаматериалов и др. [1-3].

Одно из важных направлений плазмоники - спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), которая благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности является эффективным инструментом детектирования и исследования вещества при предельно низких концентрациях, вплоть до регистрации спектров одиночных молекул и клеток [4]. Для реализации эффекта ГКР необходимо, чтобы исследуемые молекулы находились на поверхности (или вблизи) плазмонных структур, состоящих из массивов металлических нанообъектов (ГКР-активных субстратов) [5]. Создание и оптимизация технологичных и воспроизводимых, обладающих

высоким уровнем усиления сигнала ГКР плазмонных нанокompозитов остаётся актуальной задачей.

Одним из подходов для приготовления ГКР-активных субстратов является использование периодических пористых матриц, служащих своеобразным шаблоном для формирования металлизированных нанокompозитов. Весьма перспективным в этом отношении является анодный оксид алюминия (АОА), имеющий высокоупорядоченную пористую структуру, параметры которой можно управляемо варьировать и, таким образом, целенаправленно изменять оптические характеристики металлизированных поверхностей и слоёв.

В литературе известен ряд работ по созданию плазмонных структур на основе АОА [6-8]. В них пористые слои АОА служили матрицей для формирования массивов из нанопроволок Ag, Au и ряда переходных металлов. Мы применили для приготовления ГКР-активных субстратов методику вакуумного напыления Ag на поверхность АОА.

В настоящей работе приводятся результаты исследования посеребренных подложек АОА (Ag/АОА) с различной структурой пористых слоёв (диаметр и глубина пор), а также типом поверхности (пористая поверхность, барьерный слой), на которую осуществлялось напыление Ag. Степень усиления плазмонной структурой сигнала ГКР оценивалась по интенсивности линий в спектрах водорастворимого катионного металлопорфирина ZnTMруP4.

Нами было исследовано 5 типов нанокompозитов Ag/АОА (рис. 1) в которых плёнки Ag формировались: (1) на исходной пористой поверхности со вскрытыми порами; (2) на поверхности барьерного слоя со вскрытыми порами; (3) на поверхности барьерного слоя; (4) на пористой поверхности мембраны АОА на стекле; (5) на пористой поверхности АОА с барьерным слоем.

На рисунке 1 также показаны СЭМ-изображения серебряной поверхности образцов (1) – (3). Из рисунка видно,

что топология плёнок Ag существенно зависит от структуры пористых слоёв и типа поверхности, на которую напылялось серебро.

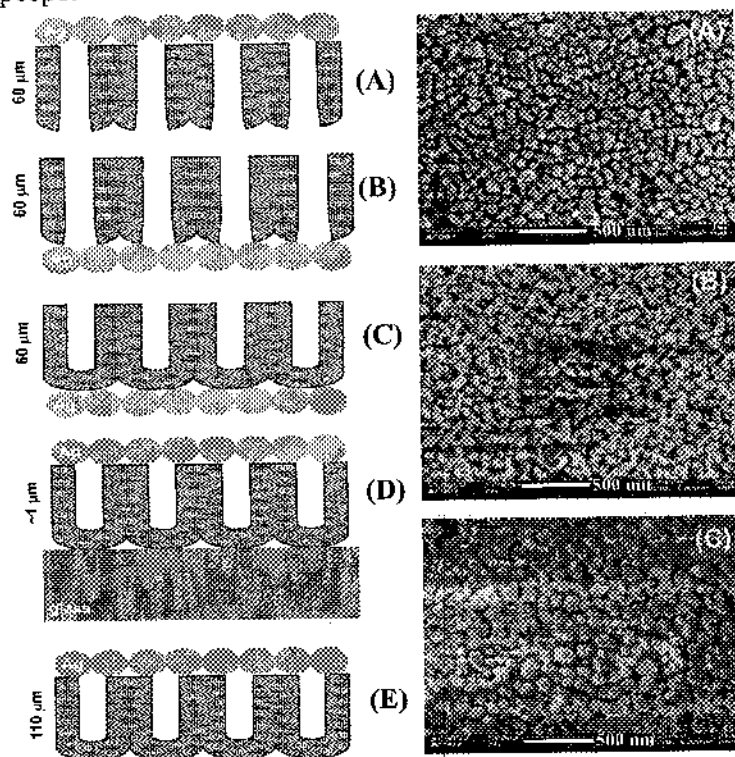


Рис. 1. Структура образцов (1)-(5) Ag/AOA - (A)-(C), соответственно и СЭМ-изображения посеребренных поверхностей образцов (1)-(3).

Наиболее регулярной является плёнка из наночастиц (НЧ) Ag образца (1), структура которой отражает регулярность пористой поверхности АОА, то есть центры НЧ располагаются непосредственно над порами. Частицы преимущественно имеют эллипсоидальную форму с минимальной и максимальной длиной ~60 и ~80 нм, соответственно. Благодаря высокой регулярности поверхности (1) частицы Ag отделены друг от

друга, что может приводить к некоторому ослаблению плазмонного взаимодействия, необходимого для появления сильных локальных полей (“hot-spots”) и усиления сигнала ГКР.

Наименее регулярной является структура серебряной плёнки образца (2). Она состоит из небольших частиц (~50 - ~70 нм), многие из которых соприкасаются друг с другом, что создаёт возможности для появления “hot-spots”. Однако перколяция НЧ за счёт множественных локальных контактов в некоторой степени ослабляет локальные поля.

Структура образца (3) является промежуточной между структурами (1) и (2). Она представляет собой систему отдельных неперколирующих частиц, расстояние между которыми сильно варьируется, приводя, таким образом, к появлению в некоторых случаях сильных локальных полей.

На рисунке 2 показаны спектры экстинкции образцов Ag/АОА (1) – (3). Наблюдаемые в них полосы обусловлены преимущественно поглощением плазмонов. Принимая во внимание тот факт, что длина волны плазмонного резонанса возрастает с увеличением размера НЧ, можно отметить достаточно хорошую корреляцию между распределением размеров частиц и спектрами поглощения образцов Ag/АОА.

Анализ спектров ГКР ZnTMруP4, адсорбированного на поверхности образцов Ag/АОА, показал, что эффект ГКР имеет место в случае всех трёх плазмонных структур. Эффективность усиления ГКР субстратами Ag/АОА оказалась сопоставимой с усилением, наблюдавшимся нами ранее для посеребренного пористого кремния [9,10], и соответствует уровню лучших известных в литературе твёрдых субстратов.

Нами было обнаружено, что интенсивность спектров ГКР ZnTMруP4, адсорбированного на (1)-(3) зависит от условий возбуждения. На рисунке 3 представлены профили возбуждения относительного фактора усиления (ОФУ) - интегральной интенсивности спектра, нормированной на линию эталона. Видно, что при переходе от 532 к 441.6 нм интенсивность для

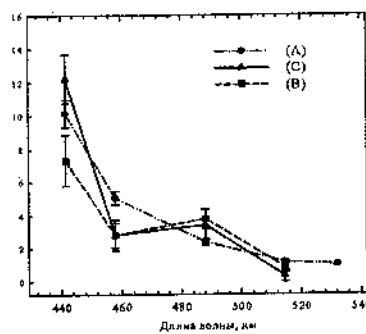
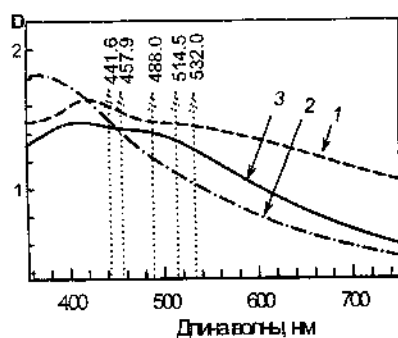


Рис. 2. Спектры поглощения образцов Ag/AOA (1) – (3), кривые 1-3, соответственно.

Рис. 3. Профили возбуждения ОФУ: (A) – образец (1); (B) – образец (2); (C) – образец (3).

всех трёх образцов возрастает, при этом ход зависимости в каждом случае разный. Такое поведение можно объяснить за счёт разных резонансных условий с поглощением плазмонов. Из сравнения рисунков 2 и 3 следует, что ход профилей возбуждения коррелирует с максимумами плазмонного резонанса.

На рис. 4 и 5 показаны СЭМ-изображения плазмонных структур для образцов Ag/AOA (4) и (5). Топология серебряных плёнок в обоих случаях схожа. Они представляют собой конгломераты, расположенные на межпористых перегородках, и состоящие из близко контактирующих и перколирующих НЧ серебра, средние размеры которых оценить достаточно сложно.

Интенсивность спектров ГКР адсорбированного на субстратах (4) и (5) порфирина оказалась одного порядка с уровнем усиления сигнала структурами (1) - (3). Вместе с тем, вероятно, она может быть повышена за счёт изменения топологии плёнок серебра (например, путём отжига). Исследования по модификации поверхности Ag/AOA мы планируем провести в ближайшее время.

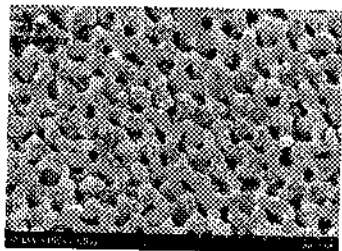


Рис. 4. СЭМ-изображение посеребренной поверхности образца (4).

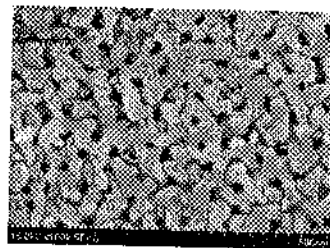


Рис. 5. СЭМ-изображение посеребренной поверхности образца (5).

Литература

1. Khlebtsov, N.G. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles / N.G. Khlebtsov, L.A. Dykman // *Journal of Quantitative Spectrosc. & Radiative Transfer*. – 2010. – V. 111. – P. 1–35.
2. Atwater, H. Plasmonics for improved photovoltaic devices nature materials / H. Atwater, A. Polman // *Nature Materials* – 2010. – V. 9 – P. 205-213.
3. Shalaev, V.M. Optical negative-index metamaterials / V.M. Shalaev // *Nature Photonics*. – 2007. – V. 1. – P. 41-48.
4. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy* / R. Aroca – Chichester : J. Wiley & Sons, 2006. – 233 + XXV P.
5. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics / K. Kneipp [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V. 14. – P. R597-R624.
6. Surface enhanced Raman scattering from transition metal nano-wire array and the theoretical consideration / J.-L. Yao [et al.] // *Surface Science* – 2002. – V. 514. – P. 108-116.
7. Stoleru, V.G. Plasmon resonant Au nanospheres and nanorods in anodic alumina matrix / V.G. Stoleru, E. Towe // *Microelectronic Engineering* – 2005. – V. 81. – P. 358-365.

8. A complementary study of surface-enhanced Raman scattering and metal nanorod arrays / J. L. Yao [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 221-228.

9. Silver-coated nanoporous silicon as SERS-active substrate for investigation of tetrapyrrolic molecules / A. Yu. Panarin [et al.] // *Proceedings of SPIE* – 2007. – V. 6728. – P. 6728/1-6.

10. Формирование ГКР-активных структур серебра на поверхности мезопористого кремния / А.Ю. Панарин [и др.] // *Журн. прикл. спектр.* – 2009. – Т. 76. – № 2. – С. 298-306.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ЖЕЛЕЗНЫХ
ПРОВОЛОЧЕК В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ**

**А.Е. Перекос, А.С. Василенко, В.З. Войнаш, А.Г. Дубовой,
Т.В. Ефимова, В.П. Залуцкий**

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
г. Киев, Украина, e-mail: perekos@ukr.net

Введение

Одним из перспективных методов получения нанодисперсных порошков (НДП), который интенсивно развивается в последнее время, является электрический взрыв проводников (ЭВП). При помощи этого метода можно получать порошки как чистых металлов, так и их соединений сложного фазового и химического состава [1–3].

Метод ЭВП заключается в испарении в какой-либо среде (газовая, жидкая, твердая) или вакууме металлического образца с последующим быстрым охлаждением образующихся при этом малых металлических частиц в рабочей среде [2, 3]. Размер наночастиц, получаемых этим методом, находится в интервале 1–100 нм, а скорости охлаждения в зависимости от рабочей среды и удельной мощности взрыва могут достигать 10^{10} – 10^{14} К/с.

Фазовый состав, структурное состояние и дисперсность НДП, полученных методом ЭВП, зависит от многих физико-химических факторов, к числу которых в первую очередь следует отнести рабочую среду, энергию и длительность взрыва и др. В работе [4] было показано, что фазовый состав НДП железа, полученных методом ЭВП в различных жидких средах, существенно различен. Так, НДП железа, полученные в воде, содержат кроме α -Fe его оксиды FeO и Fe₃O₄, общее количество

которых может достигать 50 % и более. Порошки, полученные электрическим взрывом в этаноле или в толуоле, содержали кристаллические фазы α и γ Fe, а также карбид Fe_3C . Как и в случае НДП, полученных другими методами [2, 3], зависимость фазового состава НДП от типа рабочей жидкости можно объяснить взаимодействием атомов металлов с продуктами деструкции диэлектрической жидкости, которая имеет место при образовании высокотемпературной плазмы и ее последующем охлаждении. Вследствие этого количество карбидов нанодисперсных частиц, например, будет последовательно увеличиваться при переходе от воды к этанолу и толуолу, а количество оксидов, наоборот, будет уменьшаться.

Известно, что структура, фазовый состав и дисперсность НДП, полученных методом электрического взрыва проволочек, зависит в первую очередь от рабочей среды, энергетических параметров оборудования, диаметра проволочек, материала проволочек и др. [2–4]. В связи с этим целью настоящей работы было продолжить исследования, начатые в работе [4], по изучению влияния энергетических параметров на фазовый состав и дисперсность порошков, полученных электрическим взрывом железных проволочек в диэлектрических жидкостях.

Материалы и методы исследования

ЭВП осуществляли в трех диэлектрических жидкостях – дистиллированной воде, этиловом спирте и толуоле. В качестве взрывающихся проволочек использовали железо диаметром 1 мм. Электрическая энергия в импульсе длительностью ~ 50 мкс составляла 15 кДж. Фазовый состав порошков определяли методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 с кобальтовым анодом. Фазовый состав определяли по отношению площадей наиболее интенсивных линий на дифрактограммах от кристаллических фаз, присутствующих в НДП. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению линий

на дифрактограммах методом аппроксимаций [5]. Измерение полевых и температурных зависимостей удельной намагниченности порошков осуществляли с использованием баллистического магнитометра в диапазоне полей 0–800 кА/м в интервале температур 0–800 °С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурных исследований и магнитных измерений представлены на рис. 1–3 и в табл. 1. Дифрактограммы, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что порошки, полученные в различных средах, содержат 5 кристаллических фаз: α - и γ -Fe, оксид FeO и карбиды Fe₂C и Fe₃C. Количество и состав указанных фаз зависят от типа рабочей жидкости. Так, порошки, полученные в дистиллированной воде, не содержат карбидов, а полученные в толуоле не содержат оксида.

Представляют определенный интерес результаты по фазовому составу порошков, приведенные в табл. 1, свидетельствующие о том, что порошки, полученные в дистиллированной воде, содержат главным образом вюстит железа FeO, а порошки, полученные в толуоле, полностью состоят из карбидов железа Fe₃C и Fe₂C. Эти результаты можно использовать для разработки методов получения оксидов и карбидов железа.

Таблица 1

Фазовый состав и дисперсность порошков, полученных в разных средах

| Рабочая среда | Фазовый состав | Содержание фаз, % | Диаметр ОКР, нм |
|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Дистиллир. вода | α -Fe | 15 | 50 |
| | γ -Fe | 10 | 40 |
| | FeO | 75 | 90 |
| Этанол | γ -Fe | 15 | 20 |
| | Fe ₂ C | 15 | 90 |
| | Fe ₃ C | 70 | 20 |
| Толуол | Fe ₂ C | 70 | 50 |
| | Fe ₃ C | 30 | 30 |

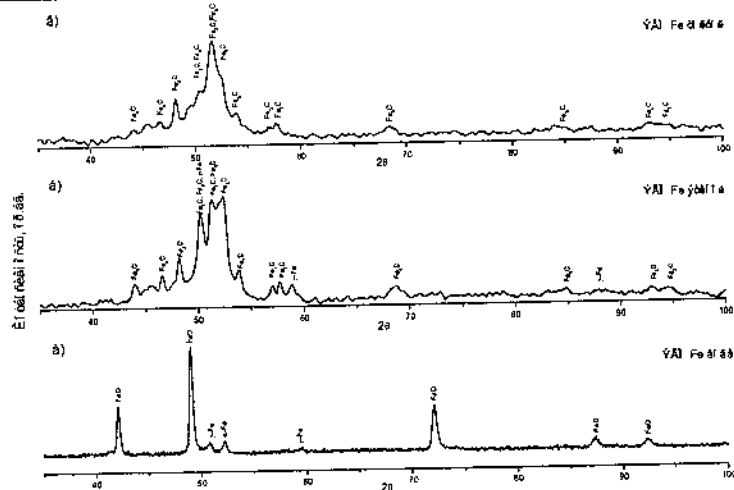


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных в дистиллированной воде (а), этаноле (б) и толуоле (в)

Полевые зависимости удельной намагниченности порошков приведены на рис. 2. В соответствии с результатами рентгеновского фазового анализа ход полевых зависимостей и величина удельной намагниченности насыщения зависят от типа диэлектрической рабочей среды, в которой получали порошок.

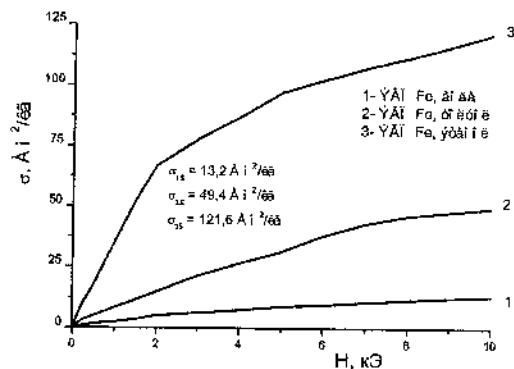


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности порошков, полученных в разных средах

Температурные зависимости удельной намагниченности порошков, полученных в этаноле и толуоле, приведены на рис. 3. Они имеют перегибы в области температур 220, 270, 600 и 800 °С, которые обусловлены занулением удельной намагниченности кристаллических фаз Fe_3C , Fe_2C , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ при превышении температуры нагрева порошков точек Кюри соответствующих фаз (точки Кюри Fe_3C , Fe_2C , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ равны 220, 270, 580 и 770 °С соответственно, [6]). Следует обратить внимание на то, что порошок, полученный в этаноле, согласно результатам магнитных измерений содержит магнетит Fe_3O_4 (температура Кюри 580 °С), который отсутствует в исходном порошке (см. рис. 1 и табл. 1). Также отсутствуют на дифрактограмме порошка, полученного в толуоле, линии $\alpha\text{-Fe}$, в то время как согласно кривой температурной зависимости удельной намагниченности этого порошка эта фаза присутствует (в области температуры Кюри $\alpha\text{-Fe}$ существует перегиб). Эти особенности на кривых $\sigma(T)$, по-видимому, обусловлены тем, что оксид Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ образуются в результате окисления $\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-Fe}$ (измерение температурной зависимости удельной намагниченности производили на воздухе) и аллотропического превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в процессе

нагрева порошков. Однако для подтверждения этого предположения нужны дополнительные исследования.

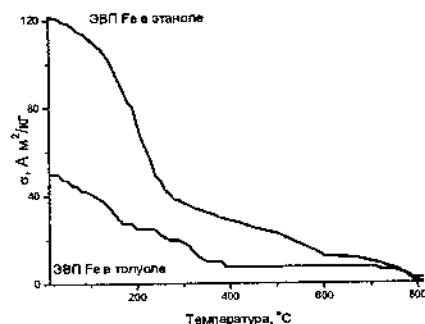


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения порошков, полученных в этаноле и толуоле

Выводы

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что фазовый состав и размер областей когерентного рассеяния НДП, полученных ЭВП в диэлектрических жидкостях, существенно зависят от типа рабочей жидкости, энергии взрыва и диаметра проволочек (по сравнению с результатами работы [5]). При определенных условиях НДП содержат только оксиды или карбиды железа, что может быть использовано на практике.

Литература.

1. Назаренко, О.Б. Получение нанопорошков карбидов и нитридов металлов при электрическом взрыве проводников в жидких углеводородах / О.Б. Назаренко, А.П.Ильин // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 2. – С. – 85 – 87.
2. Котов, Ю.А. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики / Ю.А. Котов, В.В. Иванов // Вестник РАН. – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 777 – 791.
3. Лернер М.И. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных порошков

металлов / М.И. Лернер [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11–12. – С. 56 – 68.

4. Чуистов, К.В. Структура и свойства ультрадисперсных частиц железа, полученных методом электрического взрыва проводников в диэлектрических жидкостях / Чуистов К.В. [и др.] // Металлофиз. новейшие технол. – 2005. – Т. 27, № 2. – С. 137 – 143.

5. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М: МЕСИС, 1994. – 328 с.

6. Бозорд, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорд. – М: Изд. иностранной литературы, 1956. – 784 с.

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Л. Баярчимэг¹, Э.М. Шпилевский², Ф.Ф. Комаров³,
В.Ф. Стельмах³, С.В. Адашкевич³, Г. Шилагарди¹,
Ц. Хандмаа¹

¹ Монгольский Государственный Университет, г. Улан-Батор,
chimgee_161@yahoo.com

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, shpilevsky@itmo.by

³ Беларусский государственный университет, г. Минск

Введение

Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые сетки, свернутые в трубки, и могут быть открытыми и закрытыми, одностенными и многостенными с расстоянием между стенками около 0,35 нм. На концах закрытых нанотрубок помимо шестиугольных ячеек, характерных для структуры графита, присутствуют пятиугольные ячейки.

Зонная структура одностенных нанотрубок определяется их диаметром и углом между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Углеродные нанотрубки проявляют проводниковые или полупроводниковые свойства. Внешнее магнитное поле способно изменять ширину запрещенной зоны полупроводниковой трубки и даже переводить ее в проводящее состояние. Проводимость углеродных нанотрубок, легированных калием или бромом, при 300 К превышает проводимость чистых нанотрубок более чем в 30 раз [1].

В настоящей работе обобщены результаты исследований магниторезонансных свойств многостенных углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

Исследовались два типа очищенных одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных декомпозицией СО

и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (I), лазерным распылением графита (II) [2] (рис. 1), и многостенных углеродных нанотрубок, полученных из метана при высоковольтном разряде (рис. 2).

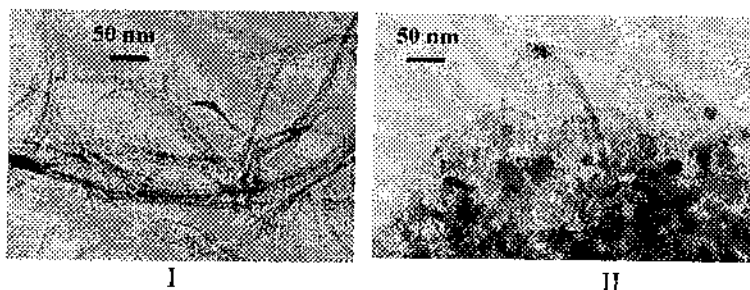


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение очищенных одностенных УНТ, сформированных декомпозицией CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (I) и лазерным распылением (II)

Магниторезонансные свойства нанотрубок рассматриваются нами на основе модели, учитывающей наличие в реальных образцах нанотрубок совокупности магниторезонансных центров нескольких типов с различными степенями взаимодействия между собой. При этом мы полагаем, в соответствии с известными литературными данными и данными, полученными нами, что:



Рис. 2. Изображение многостенных углеродных нанотрубок в растровом электронном микроскопе

- В идеальной бездефектной углеродной структуре вследствие слабого спин-орбитального взаимодействия диссипация спиновой энергии (спин-решеточная релаксация) существенно меньше, нежели для других атомных структур с большими значениями Z . Это является предпосылкой формирования в таких углеродных системах сравнительно узких линий магнитного резонанса (МР) [3].

- Существенным фактором усиления диссипации энергии из системы углеродных спинов является спин-спиновое взаимодействие их с парамагнитными центрами соседних атомов (молекул) с повышенной спин-решеточной релаксацией энергии (молекулярный кислород, магнитные атомы металлов).

- Характер структурной организации углеродных атомов (размерность элементов 0-, 1-, 2-М) может влиять на особенности спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в связи с особенностями низкоразмерной делокализации в них электронов [4–6].

- В системе реальных углеродных нанотрубок содержатся нанотрубки с различной степенью структурной дефектности: идеальные одномерные (1-М); сложные связки трубок с различной хиральностью; трубки с наружными и внутренними кластерами магнитных металлов-катализаторов (Fe, Ni и др.) с различным атомным составом и с различным характером связи с углеродными структурами, с 0-мерными магнитными кластерами из углеродных атомов, с различной степенью упорядочения и разными размерами, с различным характером взаимодействия с 1-мерными углеродными структурами.

- Парамагнитные молекулы атмосферного кислорода эффективно взаимодействуют с парамагнитными центрами углеродной системы (кислородный эффект) [4–6].

Образцы нанотрубок исследованы при помощи спектрометра ЭПР RadioPAN SE/X-2543 в 3-см диапазоне. В идентичных условиях измерялись спектры магнитного резонанса углеродных нанотрубок на воздухе и в вакууме при синфазном и квадратурном детектировании при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц.

Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации атмосферного кислорода.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ спектров МР (рис. 3, 4) показывает, что для обеих технологий получения образцов действительно характерно формирование весьма интенсивных сигналов МР с широкими спектральными линиями сложной формы, типичных для неоднородно уширенных спектров от разнотипных центров. Вместе с тем для образцов обоих типов существенно проявление «кислородного эффекта» в широком интервале магнитных полей, т. е. обратимое увеличение сигнала МР, измеряемого после удаления.

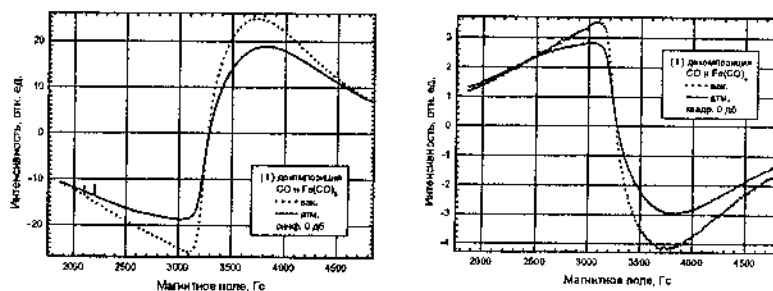


Рис. 3. Спектры магнитного резонанса нанотрубок, полученных декомпозицией CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации

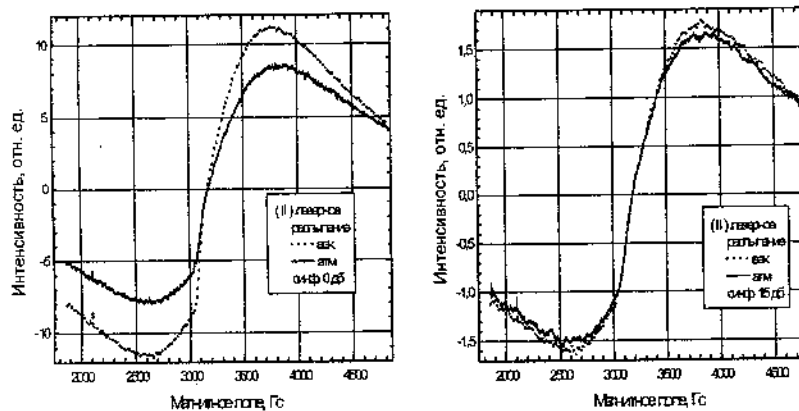


Рис. 4. Спектры магнитного резонанса нанотрубок, полученных лазерным распылением. Измерения выполнены в вакууме и на воздухе при синфазной регистрации при максимальной мощности СВЧ и ослаблении 15 дБ

Существенно, что в широком интервале магнитных полей образцы проявляют эффект парамагнитного насыщения; сигналы МР содержат также квадратурную составляющую.

Указанный характер спектров магнитного резонанса систем реальных нанотрубок подтверждает общие закономерности спинового взаимодействия в неоднородных системах, но позволяет также выявить и некоторые важные особенности, характерные только для данных углеродных систем. Известно, что явление обратимого подавления сигнала парамагнитного резонанса молекулярным кислородом обычно проявляется для углеродных парамагнитных центров со значениями g -фактора $g = 2,0027 \pm 0,0003$ и ΔH в пределах $0,3 \dots 5$ Гс [2–6].

Парамагнитные центры систем с широкими линиями ЭПР, как правило, характеризуются короткими временами парамагнитной релаксации, не проявляют явления заметного магнитного насыщения и обычно не имеют квадратурных сигналов при измерениях на частотах модуляции магнитного поля 100 кГц.

Регистрация сигналов магнитного резонанса с указанными особенностями может свидетельствовать о том, что в 1-мерной спиновой системе углеродных нанотрубок проявляются особые механизмы неоднородного уширения, связанные с особенностями реальной структуры этой магнитной системы. Возможным механизмом такого специфического «кислородного эффекта» может быть (кроме проявления эстафетного механизма диссипации спиновой энергии при наличии разнотипных взаимодействующих магнитных комплексов C_1-O_2) проявление дополнительных локальных дальнедействующих магнитных полей от кластеров металлов-катализаторов с ферро- или антиферромагнитным типом упорядочения или проявлением эффекта спиновой диффузии вдоль одномерной системы УНТ. Такие воздействия могут обеспечивать существенные флуктуации эффективных магнитных полей у углеродных парамагнитных центров, не приводящие к усилению диссипации их спиновой энергии, т. е. линии МР уширяются неоднородно, но отдельные спиновые пакеты могут иметь большие времена релаксации.

Как видно из рис. 3–5, для исследуемых образцов характерны сигналы магнитного резонанса с суперлоренцевой формой спектральной линии (пологие крылья при сравнительно крутом спаде при $g \sim 2$) [4–6].

Эффективность очистки исходного сырья многостенных нанотрубок от металлов-катализаторов после травления в кислоте показана на рис. 5. Видно, что с учетом сигнала калибровочного образца рубина интенсивность сигнала ЭПР после травления в азотной кислоте уменьшилась приблизительно в 30 раз.

В пользу наличия вариантов магнитного упорядочения в исследуемых системах, формирующихся на основе частиц металлов-катализаторов, свидетельствуют электронно-микроскопические исследования. Однако следует подчеркнуть, что вклад в общий широкий сигнал магнитного резонанса вносят как магнитно-резонансное поглощение указанными кластерами металлов-катализаторов, так и специфические неоднородно уширенные резонансные линии парамагнитных центров упорядоченных углеродных структур,

неупорядоченных углеродных кластеров, а также их ассоциатов с кластерами металлов-катализаторов.

Выводы

1. Интенсивные и широкие сигналы магнитного резонанса для исследуемых образцов свидетельствуют о высокой удельной концентрации разнотипных магнитных центров.

2. Высокая интенсивность магнитного резонанса свидетельствует о влиянии локальных магнитных полей металлов-катализаторов на находящиеся в их окрестности магнитные моменты углеродных структур.

Литература

1. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: изд. ВГУ. – 2000. – 360. – с.
2. Адашкевич, С.В. Особенности радиоспектроскопии одномерных углеродных структур / С.В. Адашкевич [и др.] / IV International Conference New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. – Zakopane, 2005. – P. 326 – 329.
3. Zhdanok, S.A. EPR study carbon nanomaterials: p / S.A. Zhdanok [et al.]. – Ulaanbaator: University Press, 2005. – P. 153 – 159.
4. Shpilevsky, E.M. EPR study of carbon nanotubes: p E.M. Shpilevsky. – Ulaanbaator: University Press, 2005. – P. 143 – 152.
5. Stelmakh, V. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh // Polish Journal of applied chemistry. – 2000. – Vol. XLIV, №. 4. – P. 227 – 234
6. Особенности ЭПР-спектроскопии системы центров с различными временами релаксации / В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 2. – С. 224 – 229.

**УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева

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

Введение наполнителей приводит к изменению протекания релаксационных процессов и условий теплопереноса в эпоксидных полимерах.

Процесс перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое дает ценную информацию о внутренней подвижности кинетических элементов макромолекул в полимерах и ограничении ее при взаимодействии полимера с поверхностью частиц наполнителя. Температура стеклования исследуемых систем, которую можно определить из температурной зависимости удельной теплоемкости, является важнейшей физической характеристикой полимера.

Введение наноапполнителей оказывает существенное влияние на межфазное взаимодействие, а значит, и на температуру стеклования композита. В то время как некоторые изменения характеристик происходят благодаря внутренне присущим свойствам самих наночастиц, изменение температуры стеклования указывает на фундаментальные изменения в подвижности макромолекул полимера из-за взаимодействия полимерных цепей с поверхностью наночастиц. Эту область полимера, в которой взаимодействия с поверхностью наночастиц существенно изменяют динамику движения цепей и свойства, обычно называют межфазным слоем. Межфазные области в наноконпозитах имеют особое значение из-за огромной удельной поверхности наночастиц. В хорошо диспергированных системах возможно такое

положение, когда вся полимерная матрица переходит в состояние межфазного слоя, свойства которого превалируют над свойствами обычного полимера.

В последнее время появилось несколько работ, посвященных температуре стеклования в эпоксидных нанокompозитах. Авторы [1] обнаружили повышение температуры стеклования при введении наночастиц. Общепринято, что повышение температуры стеклования происходит при увеличении плотности сшивки в результате ограничения подвижности цепей из-за присутствия поперечных связей. Однако многие примеры понижения температуры стеклования в эпоксидных нанокompозитах также можно обнаружить в литературе [2–4].

Экспериментальные исследования влияния концентрации углеродного нанонаполнителя на удельную теплоемкость эпоксидного нанокompозита проводились на образцах ЭС+МУНТ при концентрациях 0,0 %, 0,05 масс. %, 0,1 масс. %, 0,3 масс. %, 0,5 масс. %, 0,7 масс. %, 1,0 масс. % и 3,0 масс. %, для образцов ЭС+ОУНТ – при концентрациях 0,1 масс. %, 0,5 масс. % и 1,0 масс. %. Для образцов ЭС+азросил и ЭС+бемит концентрация нанонаполнителя составляла 0,1 масс. %.

Исследования удельной теплоемкости эпоксидной смолы и эпоксидных нанокompозитов проводились в интервале температур от $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения удельной теплоемкости проводились на приборе ИТ-С-400 [5] методом монотонного нагрева. Образцы нанокompозитов имели высоту 10 мм и диаметр 15 мм и помещались прямо в экспериментальную ячейку. Образец сначала охлаждался жидким азотом до температуры $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 К), а затем нагревался в адиабатических условиях со скоростью 6 К/мин до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (423 К). Затем образец охлаждался до комнатной температуры, и проводилось повторное испытание. Поскольку температурный интервал стеклования сильно изменялся, точкой отсчета была выбрана не температура стеклования как средняя точка этого интервала, а

температура перехода в высокоэластическое состояние, т. е. точка перегиба кривой удельной теплоемкости, которая четко фиксировалась.

На рис. 1 представлены температурные зависимости исследуемых материалов в диапазоне температур от $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

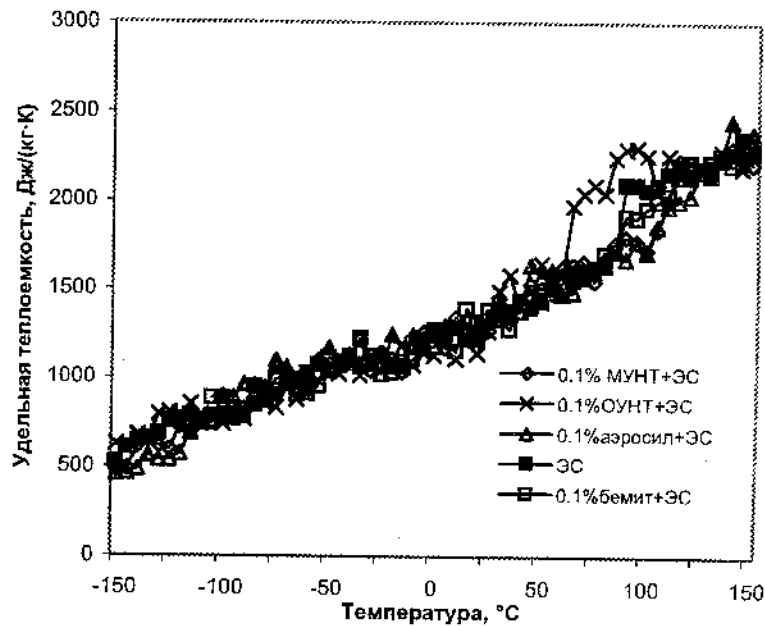


Рис. 1. Температурные зависимости эпоксидных нанокомпозитов с разными типами наполнителя

Результаты экспериментального исследования удельной теплоемкости показывают, что удельная теплоемкость всех материалов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом диапазоне температур, что связано с увеличением подвижности кинетических элементов макромолекул при нагревании. Однако ход температурной зависимости $C(T)$ не монотонный. Размораживание подвижности той или иной

кинетической единицы макромолекулы полимера, происходящее при определенной температуре, отражается на температурной зависимости $C(T)$ в виде релаксационных переходов (α , β , γ), чередования максимумов и минимумов, наиболее ярко выраженным из которых является α -релаксационный переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Как видим, удельные теплоемкости нанокомпозитов и эпоксидной смолы совпадают в пределах погрешности эксперимента при температурах ниже 25 °С. Абсолютные значения удельной теплоемкости эпоксидной смолы и нанокомпозитов на ее основе оказываются близкими, поскольку количество нанонаполнителя относительно мало. Кроме того, удельная теплоемкость самого нанонаполнителя, в частности углеродных нанотрубок, очень близка по абсолютной величине к удельной теплоемкости эпоксидной смолы [6], что является следствием сильно развитой поверхности наночастиц.

При повышении температуры начинают наблюдаться расхождения, особенно заметные при подходе к области расстекловывания полимера. Поскольку стеклование представляет собой динамический, неравновесный фазовый переход, не существует однозначно определяемой температуры стеклования, а существует интервал температур, в котором происходит переход эпоксидной смолы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Поэтому следует говорить о двух температурах: температуре перехода в стеклообразное состояние и температуре перехода в высокоэластическое состояние.

Эксперименты показали, что величина скачка удельной теплоемкости у всех исследуемых нанокомпозитов, а также у эпоксидной смолы приблизительно одинакова. Это свидетельствует о том, что нанонаполнители вроде бы не оказывают существенного влияния на молекулярную подвижность макромолекул смолы. Однако введение

углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к значительному изменению температурного интервала стеклования нанокомпозита, причем температуры перехода в высокоэластическое и в стеклообразное состояние начинают существенно зависеть от концентрации нанонаполнителя.

Рассмотрим температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидного нанокомпозита, в котором наполнителем является наноматериал, содержащий одностенные углеродные нанотрубки (рис. 2).

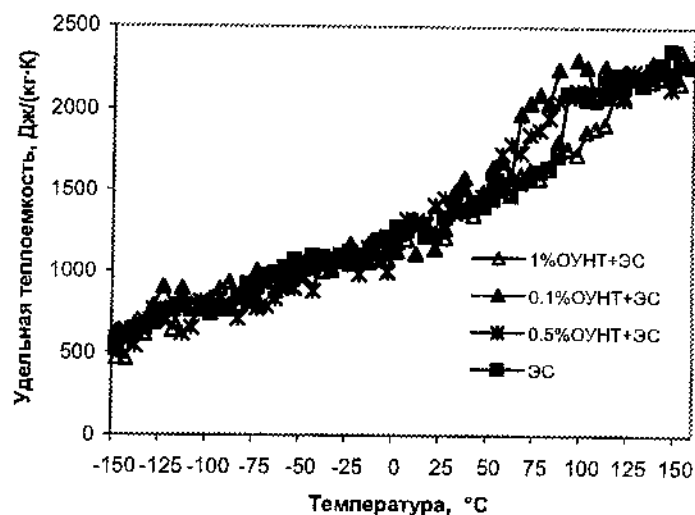


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидных нанокомпозитов с одностенными углеродными нанотрубками

Видно, что присутствие малого количества (0,1 масс. %) наполнителя уменьшает температуру стеклования по сравнению с чистой эпоксидной смолой почти на 20 °C. Причиной данного явления может быть разрыхление структуры в результате введения нанотрубок и, как результат, увеличение подвижности кинетических единиц макромолекул эпоксидной смолы при

более низкой температуре. Увеличение концентрации нанонаполнителя приводит к постепенному ограничению подвижности макромолекул эпоксидной смолы и повышению температуры стеклования. Так, при концентрации 1,0 масс. % температура стеклования возрастает до 125 °С, что уже на 25 °С выше, чем у чистой смолы, и на 45 °С выше, чем у композита с концентрацией 0,1 масс. %.

Для нанокompозита, содержащего многостенные углеродные нанотрубки, наблюдается противоположная картина (рис. 3).

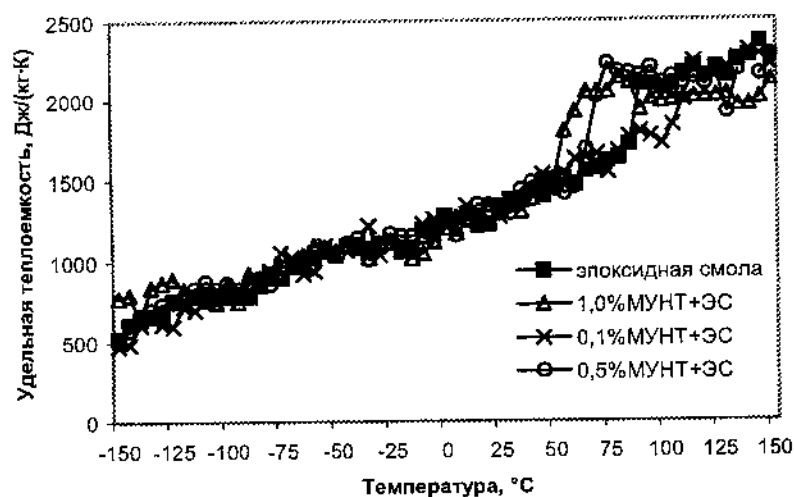


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидного нанокompозита с многостенными углеродными нанотрубками

При малой концентрации нанонаполнителя (0,05–0,1 масс. %) температура перехода в высокоэластическое состояние повышается на 10 – 15 °С, а температурный интервал перехода увеличивается. При повышении концентрации нанонаполнителя температуры перехода как в стеклообразное состояние, так и в высокоэластическое сильно понижаются (рис. 4).

Максимальное уменьшение температуры стеклования наблюдается при концентрации 1,0 масс. %. При этом температура перехода в стеклообразное состояние оказывается очень низкой (50 °С), что на 30 °С ниже, чем у чистой эпоксидной смолы. Температура окончания перехода в высокоэластическое состояние также сильно понижается, составляя 65 °С против 100 °С для чистой эпоксидной смолы.

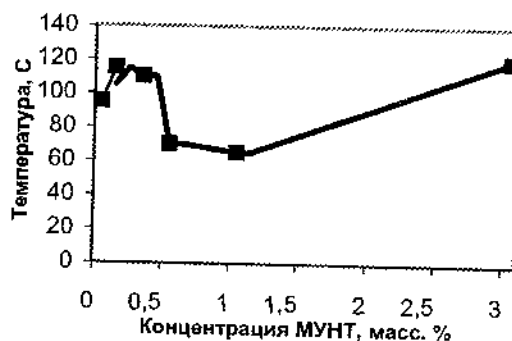


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от концентрации МУНТ

По-видимому, это связано с тем, что многостенные углеродные нанотрубки имеют бóльшую плотность и меньшую удельную поверхность, чем одностенные нанотрубки, т.е. площадь межфазной поверхности и протяженность межфазной границы между нанопополнителем и связующим в композите с одностенными углеродными нанотрубками гораздо больше, чем в композите, содержащем многостенные углеродные нанотрубки той же концентрации. Поэтому и влияние межфазного взаимодействия более существенно проявляется при малых концентрациях именно в композите с одностенными нанотрубками. С увеличением концентрации многостенных углеродных нанотрубок до 3,0 масс. % температура стеклования опять повышается, поскольку увеличение концентрации наполнителя приводит к ограничению подвижности макромолекул.

Похожее явление наблюдалось автором [4] при исследовании коэффициента термического расширения эпоксидных нанокомпозитов. Исходя из графика температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения эпоксидного нанокомпозита было показано, что температура стеклования композитов с 5 масс. % углеродных нанотрубок ниже, чем для 1 масс. % наполнения, и намного ниже, чем у чистой эпоксидной смолы.

Еще одно объяснение уменьшения температур стеклования и перехода в высокоэластическое состояние состоит в том, что оно может быть результатом особого взаимодействия между нанотрубками и молекулами эпоксидной смолы. Молекулы эпоксидной смолы имеют размер $2,3 \text{ нм} \times 0,9 \text{ нм} \times 6,0 \text{ нм}$, т. е. того же порядка, что и размер нанотрубок [7]. Присутствие нанотрубок может создавать интенсивное молекулярное взаимодействие между нанотрубками и молекулами смолы, препятствуя взаимодействию молекул смолы с молекулами отвердителя. Это может мешать формированию конечной сетчатой структуры матрицы в процессе отверждения. В результате будет уменьшаться плотность сшивки, понижая тем самым температуру стеклования материала.

Таким образом, существует критическая степень наполнения нанокомпозита, при которой происходит существенное понижение температуры стеклования по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Поскольку все образцы были изготовлены при одинаковых условиях отверждения (температура и время выдержки), то поведение температуры стеклования не зависит от режима отверждения. Полученные результаты можно объяснить только тем, что введение нанотрубок изменяет межфазное взаимодействие, причем тип и концентрация нанонаполнителя оказывают решающее влияние на температурный интервал стеклования. Причинами такого поведения являются:

- недоотверждение матрицы из-за взаимодействия гидроксильных групп на поверхности НТ с ЭС;
- подвижность НТ, сравнимая с сегментальной подвижностью полимера;
- разрыхление межфазных слоев, уменьшение плотности упаковки макромолекул;
- большая площадь межфазной поверхности.

Концентрация наночастиц, а также их форма, и в особенности удельная поверхность, имеют критическое значение, поскольку напрямую влияют на межфазный слой и плотность пространственной сшивки. Поскольку одностенные нанотрубки имеют более развитую удельную поверхность, чем многостенные, то минимум температуры стеклования приходится на меньшую концентрацию (0,1 масс. %), в отличие от композита с многостенными углеродными нанотрубками.

Литература

1. Ton-Tha, t M.T. [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 2004. – Vol. – 44. – P. 1132 – 1141.
2. Miyagawa, H. // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 442, no. 1 – 2. – P. 67 – 73.
3. Shen, J. [et al.] // Composites Sci. and Techn. – 2007. – Vol. 67. – P. 3041 – 3050.
4. Gonnet, Ph. Thermal conductivity and coefficients of thermal expansion of SWNTs/Epoxy nanocomposites: PhD thesis / Ph. Gonnet. – Florida, SU, 2004
5. ТУ 25-11.1515-79
6. Евсева, Л.Е. Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь – Россия: материалы III Межд. семинара, 12 – 15 окт. 2004г., Минск / Л.Е. Евсева [и др.]. – Минск, 2004. – С. 88 – 89.
7. Ashley, Liao. Processing Technique and mechanical properties of functionalized SWNT-reinforced composites: FSU thesis / Ashley Liao, Florida, 2003.

**МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ШУНГИТОВОГО
УГЛЕРОДА ПОСЛЕ ЕГО ОБРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР**

**П.А. Витязь¹, М.Л. Хейфец¹, В.Т. Сенюць²,
С.А. Ковалева², Э. Лхамсурен³, Х. Цоохуу³, В.К. Железняк⁴**

¹Президиум НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, e-mail: mlk@mail.ru

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, e-mail: vsenyut@tut.by

³Монгольский национальный университет,

г. Улан-Батор, Монголия, e-mail: tsookhuu@yahoo.com,

⁴Полоцкий государственный университет,

г. Новополоцк, Беларусь, e-mail: k.rakhanau@gmail.com

Введение

Природные шунгиты представляют собой силикатные образования, содержащие естественный углерод в количествах от единиц до 99,6 %. Эти неупорядоченные структуры характеризуются разнообразием состава и наряду с углеродом содержат кварц, оксиды металлов, алюмосиликаты, слюду и другие. Все составляющие распределены в шунгитовой матрице равномерно, размер силикатных включений составляет 0,5–5 мкм [1].

Методики и аппаратура исследования

Изучались образцы шунгитовой породы месторождения Шуньга с содержанием углерода 96–98 %. Термическую обработку образцов шунгита осуществляли в печи «Naber» с программируемой установкой режимов в различных газовых средах (аммиак, углекислый газ CO₂) при температуре 1000 °С, время изотермической выдержки составляло 1 ч.

Термобарическую обработку образцов шунгита осуществляли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой»

в диапазоне давлений 1,0–3,5 ГПа. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом [2]. Для оценки давления в камере синтеза использовали метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия прессы и давления полиморфного превращения в реперном веществе. В качестве реперов при давлении до 10 ГПа использовали висмут (Bi). Измерение температуры осуществляли без приложения давления с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Структура поверхности шунгита исследовалась в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе (АСМ) ND-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь). Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в CuK_α монохроматизированном излучении, вторичная монохроматизация осуществлялась пиролитическим графитом с вращением образца в собственной плоскости. Микроструктурные исследования образцов осуществлялась с помощью оптического микроскопа «Микро-200» (ПО «Планар», Беларусь).

Структурное строение шунгитовых пород

Микроскопические исследования позволили установить специфичность структуры шунгитного углерода, которая состоит в том, что вследствие высокоразвитой межфазной границы между основными компонентами шунгитовой породы углеродом и кремнеземом эти фазы образуют взаимопроникающие сетки. Поэтому в каждой частице порошка шунгитовой породы присутствуют углеродная и минеральная составляющие (рис. 1).

По данным электронно-микроскопических исследований, основным элементом строения шунгитового вещества является глобула, представляющая собой углеродную частицу, по форме близкую к шаровидной, с размерами приблизительно 6–10 нм.

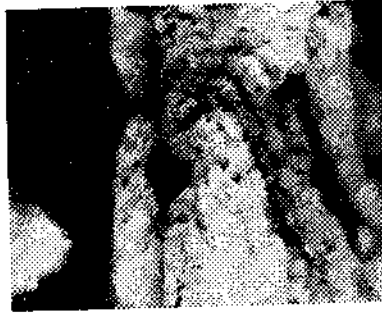


Рис. 1. Микроструктура шунгитового углерода (x 50)

В свою очередь, глобулы объединяются в сфероподобные образования с размерами 100–300 нм (рис. 2, а). Глобулярный углерод образует полиэдрические агрегаты размерами 0,5–1 мкм (рис. 2, б).

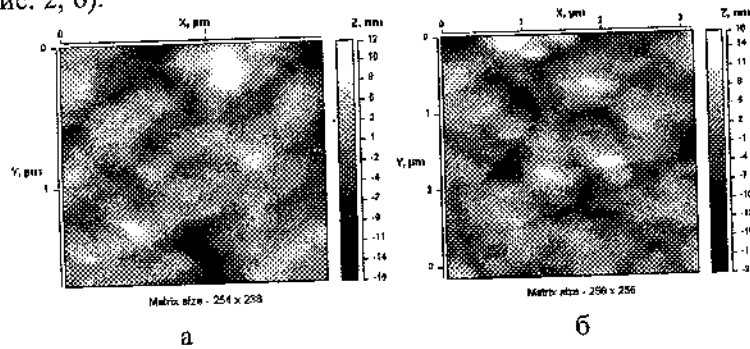


Рис. 2. АСМ-изображения структуры излома исходных образцов шунгита с содержанием углерода 96–98 %; размер поля сканирования: 1,5 мкм (а); 3 мкм (б)

Между глобулами находится углерод, обеспечивающий их связи. Структура глобул подобна «луковичной» форме углерода, образующейся при температуре свыше 1000 °С при отжиге наноалмазов детонационного синтеза в вакууме. В общем случае области когерентного рассеяния соответствуют областям

однотипного расположения слоев глобулярных элементов, а слои со значительным искажением, обеспечивающие связь между глобулами, образуют случайную сетку.

Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и масс-спектрометрии в шунгитовом углероде фиксируется присутствие фуллеренов, что подтверждается путем коллоидной экстракции с использованием полярных растворителей следовых количеств фуллерена C_{60} [3]. Выявлено морфологическое подобие глобулы шунгитового углерода и фуллерена: наличие внутренней полости и двухмерная гексагональноподобная ячейка углеродных атомов с характерной анизотропией искажений. Следует отметить, что указанная «луковичная» форма углерода устойчива к графитизации – при высокотемпературном отжиге вплоть до $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ шунгитовый углерод практически не графитизируется [3].

Влияние термобарической обработки на структуру шунгита

Термообработка до температуры в $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальном давлении в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода. Сравнительный анализ структуры исходного образца шунгита и образца после термобарической обработки в аппарате высокого давления при давлении $1,5\text{ ГПа}$, температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и изотермической выдержке 10 с показал, что на макроструктурном уровне видимых изменений в материале не произошло. При этом после термобарической обработки внутри исходных полиэдрических агрегатов размером $1\text{--}2\text{ мкм}$ (рис. 2, б) наблюдается формирование овализованных частиц на основе глобул размерами порядка $100\text{--}200\text{ нм}$ (рис. 3, а). Установлено, что термобарическая обработка шунгита при давлениях до 3 ГПа в диапазоне температур до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ не влияет на значение электрического сопротивления образцов, равное $0,2\text{--}0,25\text{ Ом}$, что может косвенно свидетель-

ствовать об отсутствии микроструктурных изменений в шунгитовом углероде.

При исследовании влияния термообработки в восстановительной или окислительной атмосферах на структуру шунгита, установлено, что в ходе предварительного термического отжига может наблюдаться перестройка наноструктурных элементов. Это свидетельствует о метастабильности шунгитового углерода.

АСМ-изображение структуры скола образца шунгита с содержанием углерода 96–98 % после отжига в восстановительной атмосфере аммиака при температуре 1000 °С в течение 1 ч и последующего термобарического отжига при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С в течение 10 с приведено на рис. 3, б.

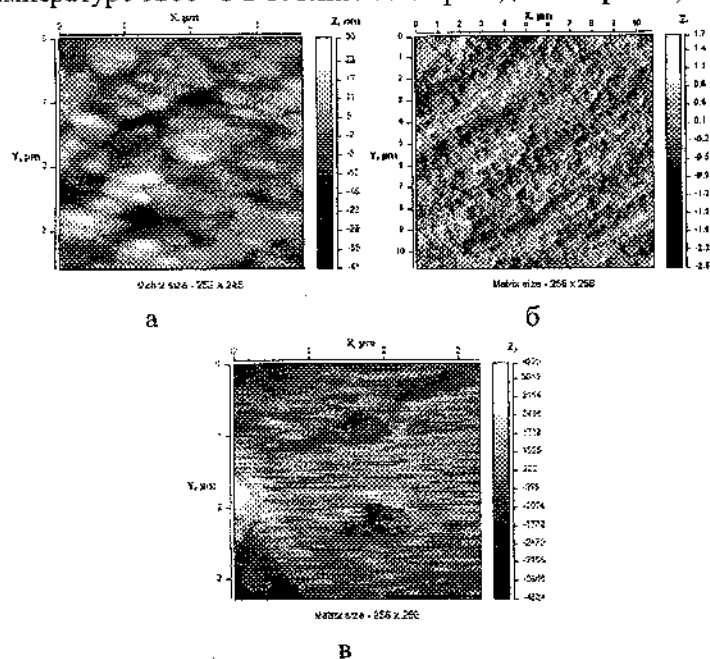


Рис. 3. Микроструктура шунгита после p, T спекания при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С (а); после отжига в восстановительной атмосфере и p, T спекания (б); после отжига в окислительной атмосфере и p, T спекания (в)

Слияние овализованных глобул происходит с образованием полиэдрических частиц размерами 0,5–0,7 мкм (рис. 3, б). Аналогичные перестройки наблюдаются на частицах углеродных саж, но происходят они при более высоких температурах (1000 °С и 2800 °С для шунгита и сажи соответственно).

АСМ-изображение микроструктуры излома образца шунгита с содержанием углерода 96–98 % после отжига в окислительной атмосфере углекислого газа (CO₂) при температуре 1000 °С в течение 1 ч и последующего термобарического отжига при давлении 1,5 ГПа и температуре 1400 °С в течение 15 с приведено на рис. 3, в.

По мере роста структурных элементов (рис. 3, в) наблюдаются дальнейшие изменения в материале и образование достаточно крупных частиц призматической формы размером 6–10 мкм с гладкой поверхностью, обладающих четкой огранкой. Проведенный рентгеноструктурный анализ образцов шунгита показал, что отжиг в восстановительной атмосфере аммиака не приводит к образованию графитоподобного углерода, поэтому рост частиц шунгитного углерода заторможен (рис. 3, б).

После предварительного отжига в окислительной атмосфере углекислого газа наблюдается появление рефлексов графита, причем с увеличением времени отжига интенсивность рефлексов увеличивается, что свидетельствует о разрушении углеродных глобул в шунгите, формировании графитоподобного углерода и его рекристаллизации при последующей термобарической обработке.

Заключение

1. Высокотемпературный отжиг оказывает активное влияние на структуру шунгитового углерода: наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода и частичное разрушение шунгитовых глобул с их графитизацией.

2. При высокотемпературном отжиге в восстановительной (NH_3) и окислительной (CO_2) атмосферах с последующей термобарической обработкой при высоких давлениях и температурах, наблюдается трансформация исходных глобул в кристаллы кубической (полиэдрической) формы, при этом размер исходных глобулярных образований увеличивается после отжига и обработки более чем на порядок (с 0,1–0,3 до 5–10 мкм).

Литература

1. Шунгиты – новое углеродистое сырье / ред. В.А. Соколов, Ю.К. Калинин, Е.Ф. Дюккиев. – Петрозаводск: КНЦ РАН, 1984. – 239 с.
2. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Минск: Белорус. наука. – 2005. – 359 с.
3. Рожкова, Н.Н. Шунгитовый углерод и его модифицирование / Н.Н. Рожкова [и др.] // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 5. – С. 107 – 115 .

**НАНОСТРУКТУРЫ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

**В.Л. Карбовский, В.В. Вишняк, Н.А. Курган,
В.Х. Касияненко, А.П. Шпак**

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
Киев, Украина, karb@imp.kiev.ua

Методом высоковакуумной высокоразрешающей сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы образования гексагонально-пирамидальных структур золота при термическом напылении на поверхности монокристалла кремния – Si (111) и Si (110). Установлено, что в случае Si (111) золото образует самоупорядоченные гексагонально-пирамидальные наноструктуры фрактального характера, которые состоят из атомных плоскостей в один моноатомный слой, смещенных на расстояние 3 нм относительно начала роста предыдущей плоскости, тогда как для плоскости кремния (110) наблюдаются только монослойные гексагональные образования.

Введение

Исследование наноструктур золота на различных поверхностях в последние годы является предметом обсуждения многих публикаций, в частности [1–3]. Физико-химические свойства таких наносистем на сегодня исследованы достаточно полно [4]. Однако динамика нанорельефа поверхности золота при многостадийном напылении исследована недостаточно. Интересным направлением остается также исследование характера нанообразований в зависимости от условий нанесения.

Исследование процессов формирования нанорельефа золота при термическом нанесении является важным также в связи с решением ряда фундаментальных вопросов, в частности,

принципов организации однокомпонентных металлических наноструктур [5–6]. В этом отношении золото является наиболее выгодным металлом, поскольку обладает низкими пассивационными свойствами и относительно невысокой температурой плавления. Экспериментальное изучение особенностей наноструктуры частиц золота, их агломерации, образования конгломератов открывает новые возможности в понимании влияния размерного эффекта на физико-химические свойства вещества.

В данной работе исследованы морфологические особенности формирования нанорельефа золота в зависимости от условий термического нанесения на поверхности монокристалла кремния – плоскости (111) и (110).

Методика эксперимента

Исследования морфологии поверхности проводились на туннельном микроскопе JSPM-4610 (Япония). Рабочий вакуум в процессе эксперимента был не хуже 10^{-8} Па. Использовались пластины монокристалла кремния Si (111) и Si (110) размера $7 \times 1 \times 0,3$ мм³. Подготовка монокристаллических поверхностей проводилась по стандартной методике. Вначале через пластину кремния пропускался ток $\sim 0,2$ А в течение 24 ч. Образец при этом нагревался до температуры ~ 250 °С. После этого ток через образец поднимался до 3,0 А и выдерживался 30 с, что соответствовало температуре образца около 950 °С. После охлаждения были получены туннельные снимки поверхностей (111) и (110) (рис. 1). Все исследования на туннельном микроскопе проводились в режиме постоянного тока. Использовалось вольфрамовое острие с радиусом около 5 нм.

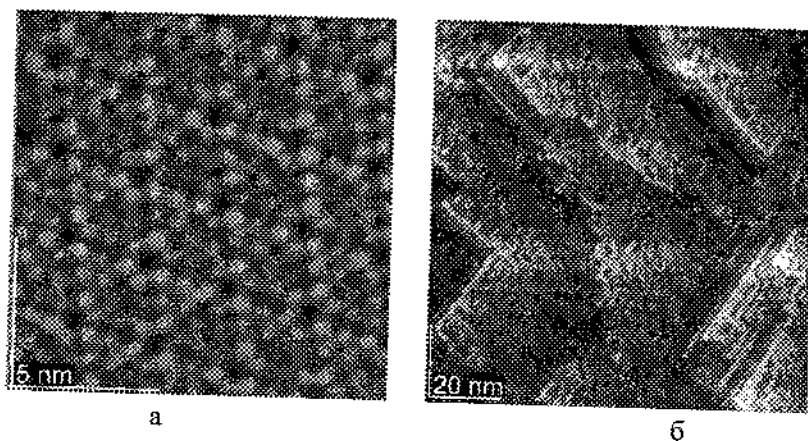


Рис. 1. СТМ изображения поверхности монокристалла кремния: а) Si (111); б) Si (110)

Нанесение золота на препарированные таким образом поверхности проводилось методом термического напыления. Распылитель представляет собой вольфрамовую спиральную кювету с навеской золота. Кювета находилась в середине металлического цилиндра с отверстием 3 мм. Расстояние от напылителя до образца составило ~ 7 см. Во время напыления ток через вольфрамовую спираль составлял $\sim 5,0$ А. В случае многостадийного нанесения время напыления составляло ~ 30 с для каждой стадии.

При исследовании методом высокоразрешающей сканирующей атомно-силовой микроскопии на микроскопе JSPM-4610 вакуум в камере был не хуже 10^{-7} Па. Использовался кантилевер на основе алмазных усов. Исследования особенностей рельефа поверхности проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

После напыления золота на поверхность монокристалла Si(111) в условиях высокого вакуума и малого количества

навески с помощью туннельного микроскопа были получены снимки нанорельефа поверхности – (рис. 2).

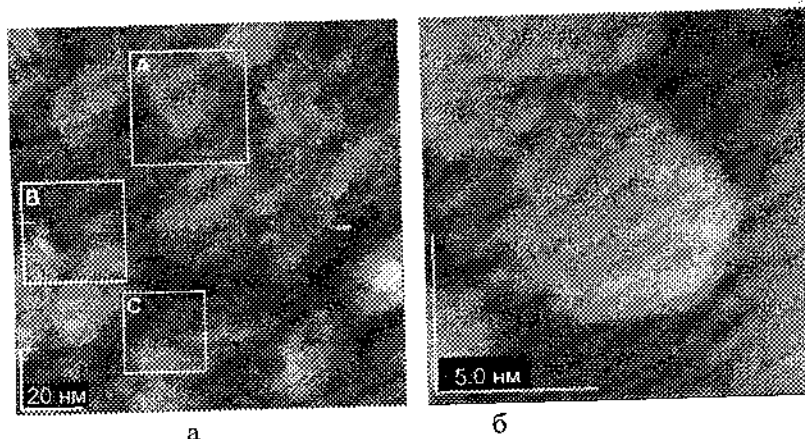


Рис. 2. СТМ изображение поверхности золота, нанесенного на монокристаллы кремния: а) Si(111); б) Si(110)

Ландшафт поверхности характеризовался гексагонально-пирамидальными образованиями. В пределах каждого пирамидального образования наблюдается слоистая структура из чешуек с некоторым их сдвигом относительно друг друга. Чешуйки представляли собой атомные плоскости. Боковая грань пирамиды формируется по фрактальному принципу, что характерно для случая образования наноструктур в условиях, далеких от равновесных. Гексагонально-пирамидальные образования по всей площади образца имели разную высоту и размер верхней площадки, за исключением некоторых случаев (рис. 3, в). Продолжительность напыления определяла наступление перколяционного эффекта или второй фазы роста – образования пленки.

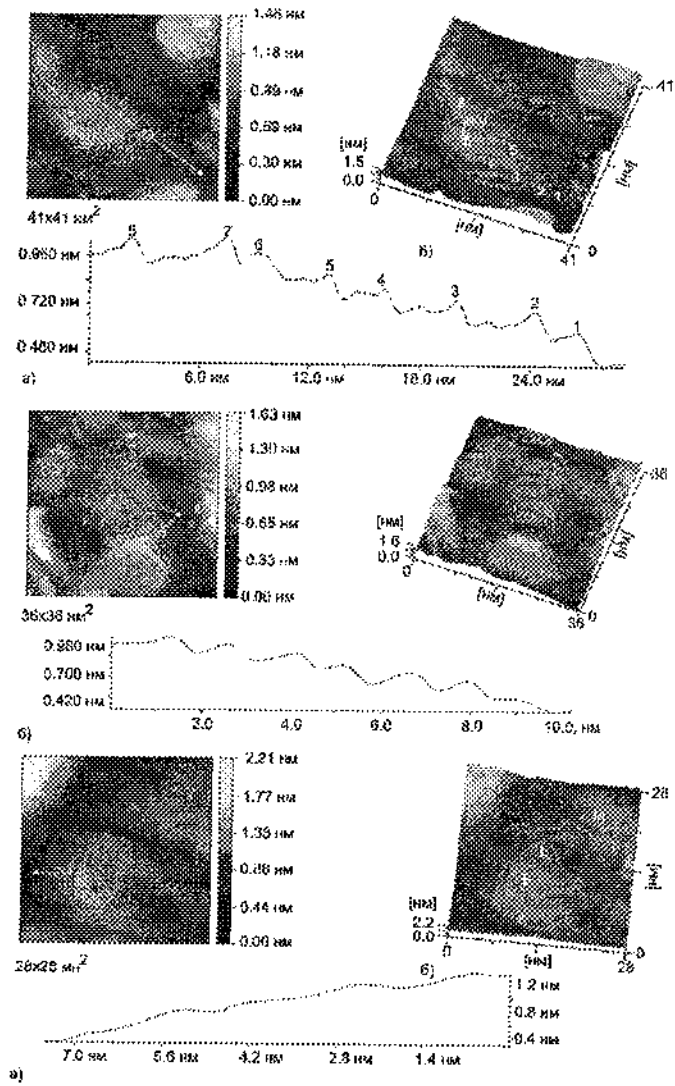


Рис. 3. STM снимок поверхности, пространственная визуализация и профиль поверхности фрагментов А, Б, С, выделенных на рис. 2, а) область А; б) область Б; в) область С

Для более детального анализа гексагонально-пирамидальных нанообразований рассмотрим выделенные области на рис. 2, а. Область А (рис. 2, а) содержит информацию об одном из таких образований, и ее визуализация приведена на рис. 3, а, где видно, что наклонная пирамида имеет высоту $\sim 0,6$ нм и состоит из 8 ступенек. Следовательно, средняя высота ступеньки роста составляет около 0,07 нм, что свидетельствует о толщине одного моноатомного слоя. В то же время боковая грань пирамиды имеет протяженность около 25 нм. Следовательно, пространственная визуализация указанных участков приводится с различным масштабом по X, Y и Z (рис. 3, а, б, в).

Правильная шестиугольная форма наблюдалась для всех чешуек. На вершине гексагонально-пирамидального образования расположена горизонтальная терраса. Характерной особенностью является сохранение одинаковой ориентации шестиугольных чешуек в пределах одной упаковки – стороны чешуек сохраняют параллельность. При этом вершины шестиугольников образуют ребро наклонной пирамиды.

Форма профиля боковой грани пирамиды отражает распределение плотности электронных состояний на краю всех монослоев золота пирамиды (рис. 3, а). За счет краевых эффектов атомы на краю шестиугольников находятся в более высоком энергетическом состоянии, чем внутренние атомы плоскости, что демонстрирует профиль (рис. 3, б). Начало каждой атомной плоскости, как видно из рисунка, характеризуется незначительным топологическим максимумом, который отражает увеличение плотности электронных состояний в предкраевой области. Продвижение внутрь плоскости сопровождается уменьшением высоты наблюдаемого пика до определенного значения, с которого начинается рост следующей ступеньки. Наиболее характерное расстояние от начала плоскости составило около 3 нм. Следовательно, рост

следующей плоскости начинается не с края, а с некоторого расстояния от края, что и определяет пирамидальную форму образований. Рост кристаллов золота при этом происходит только в плоскости XY, в то время как направление *c* остается блокированным за счет минимизации роста в латеральном направлении.

Как уже отмечалось, в некоторых случаях шестиугольные структуры напыленного золота имели одинаковые размеры и строгую упорядоченность на поверхности монокристалла кремния (соответствующие стороны всех трех фигур параллельны между собой) – области K, L и M на рис. 3, в. Упорядочение и форма образований, по всей видимости, объясняются влиянием подложки (рис. 1, а), которая задает приоритетные направления роста структуры и имеет подобные геометрические мотивы.

На рис. 4, а приведена область поверхности, на которой помимо пирамидальных образований наблюдаются кластеры золота со средним размером до 1,0 нм, преимущественно локализованные в начале моноатомных плоскостей. Известно, что наночастицы золота имеют преимущественно отрицательный заряд. Возможно, что зарядовые флуктуации на краях моноатомных плоскостей приводят к кулоновскому осаждению в этих точках.

Можно предположить, что формирование наночастиц золота размером от 0,5 до 1,5 нм может происходить за счет двух процессов в разных временных интервалах: во-первых, на завершающем этапе образования моноатомных чешуек за счет избытка атомов золота на краю роста монослоев, и во-вторых, при разогреве навески золота происходит образование нанокластеров золота именно такого характерного размера.

Иногда на топологическом изображении поверхности формируются области, приведенные на рис. 4, б, которые характеризуются наночастицами с характерным размером около 10 нм без видимой кристаллической организации. На некоторых

частицах наблюдаются области начального этапа зарождения кристаллических плоскостей – область L.

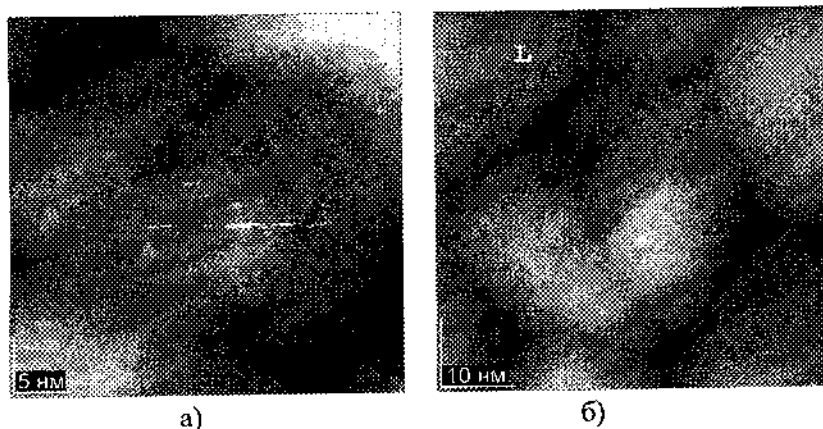


Рис. 4. а – Нанокластеры золота на поверхности Si(111), локализованные на первых атомах атомных плоскостей; б – области кластерной организации наноструктур золота на поверхности Si(111). L – область начала кристаллизации

Процесс образования пространственных структур золота на монокристаллической плоскости (110) кремния, как видно из рис. 2, б, имеет те же черты, хотя наблюдаются некоторые особенности. Нанорельеф характеризуется одиночными чешуйчатыми образованиями с тем же характерным размером, однако без самоорганизации в гексагонально-пирамидальные образования. Значительно чаще на поверхности наблюдаются кластеры, образованные из нанокластеров незначительных размеров – до 1 нм.

Это можно объяснить тем, что в процессе формирования наноструктур золота задействованы два основных механизма: влияние матрицы подложки и свойства самого золота. В случае монокристалла Si(111) симметрия реконструированной поверхности и нанообразований золота совпадает, и, как следствие, механизмы формирования усиливают друг друга

вследствие чего на поверхности наблюдаются гексагонально-пирамидальные островковые нанообразования, а в случае Si (110) – монослойные.

Выводы

Методом высокоразрешающей сканирующей туннельной микроскопии исследованы процессы нанообразования структур золота на поверхностях монокристаллов кремния Si (111) и Si (110) при термическом напылении. Установлено, что в случае Si (111) золото образует самоупорядоченные гексагонально-пирамидальные наноструктуры, тогда как для плоскости кремния (110) наблюдаются только монослойные гексагональные образования.

Описан механизм формирования гексагонально-пирамидальных образований на поверхности Si (111), который связан с особенностями поведения электронной плотности на краю каждого монослоя. Ввиду того, что крайние атомы плоскостей имеют более высокое энергетическое состояние, рост каждой следующей плоскости начинается не с края, а с расстояния ~ 3 нм от края, что обусловлено релаксацией неоднородности электронной плотности состояний на этом расстоянии и определяет пирамидальную форму образований.

Литература

1. Chiaravalloti, F. STM topography and manipulation of single Au atoms on Si(100) / F. Chiaravalloti [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79, № 24. – Id. 245431.
2. Zhou, Y. Au-induced charge redistribution on Si(111) - 7×7 surface / Y. Zhou [et al.] // *Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 602. – P. 638 – 643.
3. Mochizuki, I., Negishi, R. Shigeta, Y. Growth of metallic Au adsorbed islands on the Si(111) – (7×7) substrate / I. Mochizuki, R. Negishi, Y. Shigeta // *J. Phys.* – 2007. – Vol. 61, № 1. – P. 1056.

4. Kisiel, M. Band structure of Au monoatomic chains on Si(335) and Si(557) surfaces / M. Kisiel [et al.] // *Optica Applicata*. – 2005. – Vol. 35, № 3. – P. 449 – 455.
5. Зотов, А.В. Магические кластеры и другие атомные конструкции: Самоорганизация упорядоченных наноструктур на поверхности кремния / А.В. Зотов, А.А. Саранин // *Природа*. – 2006. – № 4. – С. 11 – 18.
6. Котляр, В.Г. Низкоразмерные структуры металлов на поверхности кремния / Котляр В.Г. [и др.] // *Вестн. ДВО РАН*. – 2005. – № 1. – С. 103. – 115.

**КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА
И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОСИСТЕМ
ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова НАН
Украины, г. Киев, Украина, e-mail: matveeva@isp.kiev.ua

Введение

Важными объектами фундаментальных и прикладных исследований являются гетеросистемы, на основе которых разрабатываются новые многофункциональные материалы с углерод-углеродными композитами [1]. Углеродные фуллерены представляют собой замкнутые каркасные кластеры C_n с четным количеством атомов и проявляют широкое разнообразие физико-химических свойств. Структура, состав, гибридизация атомов углерода в пленках определяются условиями получения гетеросистем. Структуру ближнего порядка можно трансформировать также внешними воздействиями: высоким давлением, температурным отжигом или радиационными обработками. Трансформация структуры ближнего порядка фуллеренов и наличие в пленках новых углеродных фаз хорошо проявляются в их оптических и электрических свойствах [2]. Настоящая работа посвящена исследованию структуры, состава и оптических свойств пленок в зависимости от условий изготовления гетеросистем методом термического осаждения молекулярного пучка фуллеренов C_{60} на разные подложки.

1. Получение гетеросистем и методика эксперимента

В твердом состоянии фуллерены C_{60} существуют в форме микрокристаллитов с низкой температурой сублимации (350°C). Этот факт существенно упрощает процесс изготовления фуллереносодержащих гетеросистем. Они получались методом термической сублимации порошка C_{60} с последующей конденсацией молекулярного пучка фуллеренов на непогреваемые подложки Si, GaAs, слюды, кварца. Фуллерены помещались в танталовую

эффузионную ячейку. Нагрев ячейки осуществлялся пропусканием через нее электрического тока, величина которого задавала температуру испарителя для сублимации фуллеренов. Скорость роста пленок задавали изменением температуры испарителя (650... 800 К) и расстояния между ним и подложками (3...10 см).

Наноморфология поверхности пленок исследовалась на атомно-силовом микроскопе «Nanoscop III-a». Измерения пропускания и отражения света проведены на двойном монохроматоре ДМР-4 в области края собственного поглощения фуллеренов. Для исследования оптических свойств в инфракрасной области спектра (400...5000 см⁻¹) использовался Фурье спектрометр IFS-48. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись на двойном монохроматоре ДФС-24 в геометрии на отражение, возбуждались излучением аргонового лазера (длина волны 514,5 нм или 488 нм) и регистрировались в режиме счета фотонов охлаждаемым ФЭУ-16. Все исследования проведены при 300 К.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В зависимости от условий осаждения фуллеренов на подложку были получены пленки двух типов: фуллеритовые или композитные, содержащие кроме фуллеренов другие углеродные формы. При температурах испарителя 650–700 К пленки состояли только из фуллеренов независимо от типа и расположения подложки. В инфракрасных спектрах пропускания или отражения в них регистрировались узкие линии при 527, 576, 1180 и 1427 см⁻¹, характерные для C₆₀. Изображение поверхности пленки толщиной 2 мкм на подложке GaAs показано на рис. 1, а. На рис. 1, б приведен спектр КРС гетеросистемы C₆₀/Si. Узкие полосы при 1425, 1470 и 1575 см⁻¹ отражают колебательные моды молекул C₆₀ с симметрией H_g, A_g и H_g соответственно [2]. Вид спектров КРС фуллеритовых пленок не зависел от длины волны возбуждающего света.

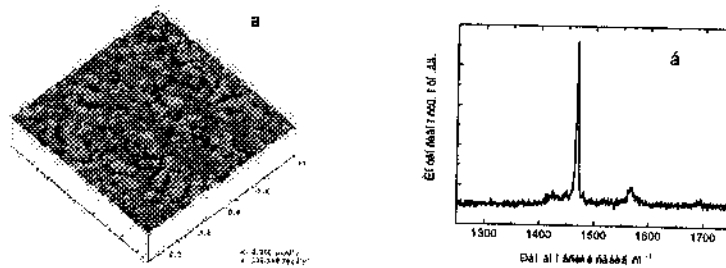


Рис. 1. а – АСМ изображение поверхности однофазной пленки C_{60} на подложке GaAs (толщина пленки 2 мкм); б – спектр КРС пленки C_{60} на Si. Толщина пленки 0,1 мкм

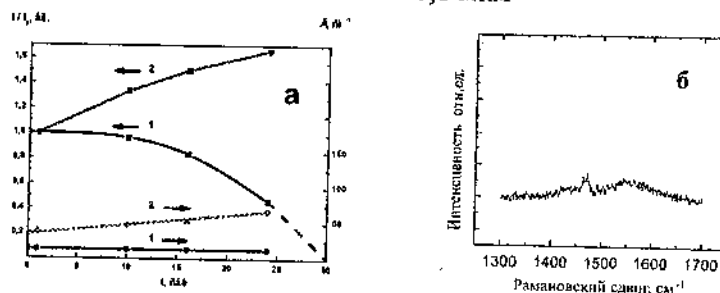


Рис. 2. а – Изменение интенсивности линий 1470 см^{-1} и 1575 см^{-1} (левая шкала), их полуширины (правая шкала) с увеличением времени плазменной обработки. I_0 – начальная интенсивность. Кривые 1 и 2 относятся к линиям 1470 см^{-1} и 1575 см^{-1} соответственно; б – спектр КРС пленки C_{60} после 24 мин. плазменной обработки

Ранее мы исследовали влияние γ -облучения [3] и гелиевой плазмы тлеющего разряда [4] на трансформацию структуры ближнего порядка пленок C_{60} . Показано, что при определенных условиях происходит радиационный распад молекул фуллеренов с образованием новых углеродных фаз. В данной работе мы обращаем внимание на возможность полимеризации фуллеренов в тонких фуллеритовых пленках под воздействием гелиевой плазмы. Рис. 2, а демонстрирует изменение интенсивности и полуширины полос в спектрах КРС 0,1 мкм пленок C_{60} на Si с увеличением длительности плазменной обработки. Кривые 1 на рис. 2, а относятся к полосе 1470 см^{-1} , кривые 2 – к 1575 см^{-1} . Видно, что

интенсивность полосы 1470 см^{-1} уменьшается, а полосы 1575 см^{-1} растет. При этом полуширина полосы 1470 см^{-1} остается постоянной, а для 1575 см^{-1} увеличивается, что свидетельствует об изменении углеродной фазы в пленке. На рис. 2, б приведен спектр КРС после 24 мин. облучения пленки. Полоса 1470 см^{-1} раздвоилась, второй пик появился при 1459 см^{-1} . Этот факт свидетельствует о полимеризации пленки с образованием орторомбической фазы [2]. После 30 мин обработки пленка полностью расплылась.

Известно [5], что тонкие пленки содержат более высокий уровень внутренних механических напряжений по сравнению с толстыми. Следовательно, полимеризации фуллеритовых пленок при плазменной обработке способствовал рост уровня механических напряжений в пленке при ее радиационном распылении.

Повышение температуры источника испарения позволило получать композитные фуллеренсодержащие гетеросистемы. Пленки имели шероховатую поверхность, величина которой зависела от соотношения углеродных фаз в ней. В Фурье спектрах фуллереновые полосы были менее интенсивны. Существенным отличием спектров КРС пленок, осажденных при более высоких скоростях роста, является уменьшение интенсивности полос, характерных для фуллеренов, и появление новых. Другие углеродные фазы образуются при распаде молекул C_{60} , интенсивность которого определяется энергией возбужденных молекул при конденсации их на подложки. На рис. 3 приведены спектры КРС композитной пленки на кварцевой подложке для разных возбуждающих длин волн: $514,5\text{ нм}$ (рис. 3, а) и 488 нм (рис. 3, б).

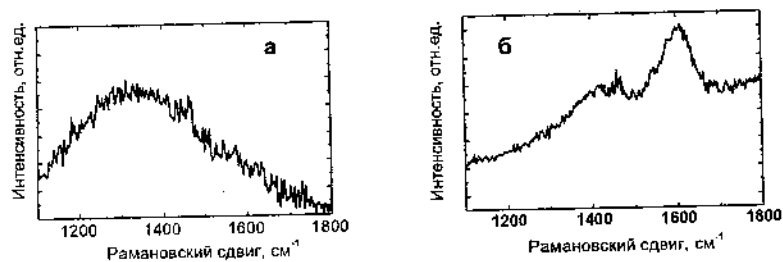


Рис. 3. Спектры КРС композитной пленки на кварцевой подложке при разной возбуждающей длине волны: а – $514,5\text{ нм}$; б – 488 нм

При $\lambda = 514,5$ нм видна широкая полоса в области $1100 \dots 1700$ см^{-1} с максимумом при 1360 см^{-1} , соответствующая разупорядоченному графиту (D-полоса) и наблюдаемая обычно в алмазоподобных углеродных пленках. При $\lambda = 488$ нм в спектре доминирует более узкая интенсивная полоса при 1590 см^{-1} . Она является проявлением моды с симметрией E_{2g} в графите (G-полоса). На фоне двух новых фаз видна слабая полоса фуллеренов C_{60} при 1470 см^{-1} . Сравнение рис. 3, а и рис. 3, б показывает существенное изменение спектров КРС при увеличении энергии возбуждающих фотонов. При более низкой энергии возбуждения ($\lambda = 514,5$ нм) D-полоса более интенсивна, чем G-полоса, а ее интенсивность уменьшается с увеличением энергии возбуждения спектра ($\lambda = 488$ нм). Такое поведение объясняется проявлением резонанса в КРС [6]. Обе полосы G и D представляют одну и ту же основную колебательную моду графита. Возбужденный электрон с большей энергией может вносить вклад в спектр КРС путем испускания фонона при поглощении света с таким же моментом, как и поглощаемый фотон.

В пленках обоих типов исследовались хвосты плотности состояний, которые появляются в запрещенной зоне при нарушении кристаллической структуры материала. Величина характеристической энергии в хвостах плотности состояний может служить мерой нарушения кристаллической структуры пленок. Ее величина для аморфных материалов не превышает 140 мэВ. Для однофазных фуллеритовых пленок на слюде она составляла 75 мэВ. Следовательно, они были поликристаллическими. Для композитных пленок она достигала 135 мэВ, что соответствует их аморфной структуре.

Выводы

1. Установлена корреляция структуры, состава и оптических свойств фуллеренсодержащих пленок с условиями их получения. Показано, что они определяются скоростью осаждения фуллеренов на подложки.
2. Объяснена и показана возможность полимеризации фуллеренов C_{60} гелиевой плазмой тлеющего разряда.
3. Обнаружено резонансное комбинационное рассеяние света фуллеренсодержащими композитными пленками.

Литература

1. Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные материалы // Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 165 – С.
2. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // ФТП. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257 – 293.
3. Матвеева, Л.А. Радиационная стойкость гетеросистем C_{60}/Si и $GeO_x/C_{60}/Si$ / Л.А. Матвеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск, 2006. – С. 232 – 244.
4. Васин, А.В. Структурная трансформация в пленках C_{60} под воздействием гелиевой плазмы тлеющего разряда / А.В. Васин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 21. – С. 65 – 70.
5. Hoffman, R.W. Mechanical properties of thin condensed films / R.W Hoffman // Physics of thin films / G. Hass, R.E. Thun. – New York; London: Academic Press, 1966. – P. 225 – 298.
6. Pocsik, I. Resonance phenomena in Raman spectroscopy of graphite / I. Pocsik [et al.] // Raman spectroscopy: proceedings of the Sixteen int. conf. on Raman spectroscopy. – Cape Town, South Africa, 1998. – P. 64 – 65.

**КОЛЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
АТОМОВ Sn, Fe, Ti И ДР. С ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀**

Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко, Н.П. Кулиш
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина, e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

Введение

Отличительной особенностью фуллеритов C₆₀ есть система множественных колебательных резонансов: Hg(1)+Hg(2)=Hg(3); Hg(1)+Ag(1)=Hg(4); 2Hg(3)=Hg(7),Fu(4); Hg(3)+Hg(4)=Ag(2),3Ag(1); 2Hg(4)=Hg(8), которые связывают низко- и высокочастотные моды [1,2]. Благодаря этому существенно усиливаются колебательно-электронные взаимодействия, что влияет на особенности химических связей (ХС) в молекулах C₆₀, силы межмолекулярных взаимодействий и изменение физико-химических свойств фуллеритов. Ранее нами экспериментально обнаружено значительное усиление в спектре комбинационного рассеяния (КР) фуллерита C₆₀ полосы Ag(2) и ее низкочастотное смещение 1469→1461 см⁻¹ при взаимодействии фуллерита C₆₀ с тонкой пленкой Sn [3]. Наблюдались также изменения спектров КР фуллеритов C₆₀ при облучении ионами Ti, Fe и контакте с Bi и In [3]. Эти результаты указывают на существенное изменение свойств фуллеритов при взаимодействии с атомами металлов, что нуждается в дополнительном теоретическом изучении.

1. Развитие представлений о коллективных свойствах химических связей

Впервые идея коллективных свойств ХС в конденсированном состоянии вещества высказана одним из авторов при анализе проблемы гидратации катионов металлов в водных растворах [4]. При этом было установлено восстановление катионов металлов, встроенных в сетку водородных связей, до нейтральных атомов в результате

переноса электронной плотности от воды. При этом заряд иона распределяется по значительному объему воды с созданием «зарядовой атмосферы». Коллективная природа большинства ХС в молекулярных, ковалентных и ионных средах, а также металлах и сплавах следует из общей концепции нелинейно-квантовой природы процессов плавления, кипения, а также растворимости [5]. Это обусловлено тем, что изменение электронных состояний при фазовых переходах (ФП) связано с неравновесным возбуждением высших колебательных состояний. А колебательные моды в конденсированных средах всегда делокализованы и имеют коллективные свойства, в частности, характеризуются волновым вектором. Поэтому и изменение ХС также является коллективным процессом.

2. Методика теоретического анализа

Относительно большие размеры молекул C_{60} , их высокая симметрия и делокализация нормальных колебаний позволяют теоретически рассчитать новые закономерности для ХС, что сложнее сделать для более простых молекул или кристаллов. С использованием программы Gaussian проведены детальные теоретические исследования ХС атомов металлов Sn, Fe, Ti с молекулами фуллеренов C_{60} , что представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для современного материаловедения. Изучались комплексы $C_{60}M$ и $C_{60}MC_{60}$, где M – атом металла. При этом для решения уравнения Шредингера использовался метод Хартри-Фока. В отличие от квантово-химических расчетов геометрических конфигураций комплексов и электронных энергий связи, которые делаются во многих работах, мы проводим расчеты колебательных частот и интенсивностей всех колебательных полос в спектрах ИК поглощения и КР света, а также детально изучаем перераспределение электрических зарядов. Это связано с сильной взаимосвязью атомно-колебательной и электронной подсистем, что будет продемонстрировано ниже.

3. Пространственное распределение зарядов

Показано, что дополнительные атомы М присоединяются к C_{60} путем использования одной из двойных связей между гексагонами C_{60} . При этом электронная плотность от М переносится не только к ближайшим атомам C_1 , а неравномерно распределяется по всей поверхности сферической молекулы, что иллюстрируется рис. 1, 2 и характеризует коллективные свойства ХС. Укажем, что все заряды мы нормируем на абсолютную величину заряда электрона ($\epsilon = q/|e|$). На рис. 1, а показаны зависимости зарядов, локализованных на атомах С, Ti, Fe и Sn, а также двух ближайших атомах C_1 , от порядкового номера присоединяемого атома Z. Из-за большой электрофильности молекулы C_{60} все атомы М заряжены положительно, а атомы C_1 – отрицательно. Здесь же показана разность абсолютных величин зарядов на атомах М и $2C_1$, что соответствует заряду Δq (12–57 % заряда атомов М), распределяемому по поверхности C_{60} .

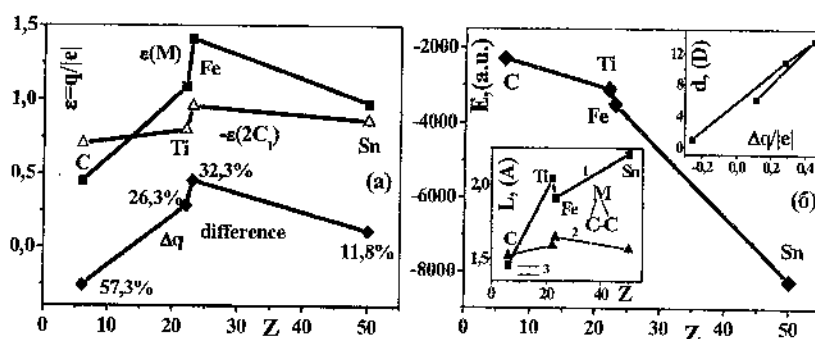


Рис. 1. Зависимости зарядов на атомах М и C_1 в комплексах $C_{60}M$ и распределенного по молекуле C_{60} заряда Δq (а), а также общих энергий связи E и длин связей С-М(1) и С-С (2) L от порядкового номера Z атома М и корреляция дипольного момента комплекса d и заряда Δq (вставки) (б)

Зависимость общей энергии связи комплекса $C_{60}M$ $E(Z)$ показана на рис. 1, б. Видно, что максимум E достигается для Sn, хотя в этом случае длина связи C-M максимальная (2,21 Å, кривая 1 на вставке). При этом длина связи C₁-C₁ (кривая 2) также заметно превышает стандартные одинарные (1,39 Å) и двойные (1,46 Å) связи в C_{60} (3 на нижней вставке). Отметим, что величины дипольных моментов комплексов d коррелируют с величинами зарядов Δq и $\epsilon(M)$, достигая для атомов металлов 10 дебая и больше (верхняя вставка). Более детально распределение электронной плотности от атомов Sn, Ti, Fe или C по поверхности C_{60} иллюстрируется рис. 2, а. Для комплекса $C_{60}C$ на атомы C₁ переносится заряд как с дополнительного атома C (-0,45|e|), так и с части C_{60} (-0,258|e|). От атомов металлов электронная плотность распределяется по всей молекуле C_{60} . Причем максимум распределения смещается в сторону больших отрицательных зарядов в ряду Sn, Ti, Fe. В частности, для комплекса $C_{60}Sn$ в максимуме распределения $p(\epsilon)$ 14 атомов C имеют нормированный заряд $\epsilon = -0,002$. Сравнение распределений зарядов $p(\epsilon)$ для комплексов $C_{60}MC_{60}$ и $C_{60}M$ ($M = Ti, Fe$) показано на рис. 2, б. Видно, что в комплексах $C_{60}MC_{60}$ максимумы повышаются и смещаются до значения $\epsilon = -0,001$.

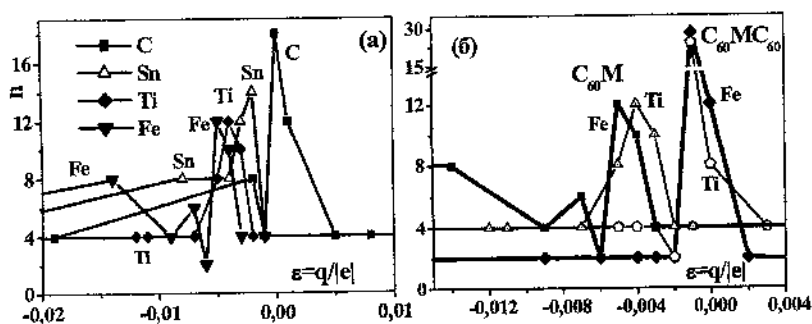


Рис. 2. Распределения количества атомов C комплексов $C_{60}M$ (а) и $C_{60}MC_{60}$ (б), на которых локализованы одинаковые заряды ϵ

4. Коллективные механизмы упрочнения химических связей

Для коллективных связей атомов металлов с молекулами C_{60} характерно сокращение длин большинства двойных связей в среднем на 1,3 %, а одиночных – на 0,75 %, несмотря на сильное отталкивание распределенных зарядов. Зависимости пяти кратчайших связей $C=C$ L_{\min} в $C_{60}M$ от величины Δq показаны на рис. 3, а. В комплексах $C_{60}Sn$ и $C_{60}C$ минимальные величины длин $C=C$ 1,357 Å сокращаются более чем на 2 %. Аналогичным образом сокращаются и одинарные связи $C-C$. В итоге присоединение дополнительных атомов к фуллеренам C_{60} приводит к аномально сильному квантово-химическому сжатию молекул C_{60} . Таким образом, коллективные ХС характеризуют не только локальные связи $C-M$, но и упрочнение всех связей в молекуле C_{60} , что должно повышать прочность фуллеритов.

Кроме делокализованных нормальных колебаний фуллерена C_{60} для комплексов $C_{60}M$ характерны и локальные деформационные $\nu_{1,2}$ и валентное ν_3 колебания с участием группы атомов C_2M . Зависимости частот этих колебаний от Z показаны на рис. 3, б. Видно, что для атомов Ti , Fe , Sn частоты $\nu_{1,2,3}$ заметно ниже частот мод $Hg(1,2)$, а для более легкого атома C частота ν_3 порядка $Hg(3,4)$. Согласно длине связи $C-M$ (1,52 Å) и высокой частоте ν_3 связь атома C с C_{60} является достаточно прочной, несмотря на малую энергию связи комплекса E (рис. 1, б). Наоборот, для комплекса $C_{60}Sn$ величина E максимальная, а длина связи $C-Sn$ большая и частоты колебаний достаточно низкие, что характеризует более слабые локальные связи. Эти кажущиеся противоречия связаны с коллективным характером ХС – более слабые связи атомов металлов с C_{60} приводят к существенному упрочнению многих других связей в результате перераспределения электронной плотности.

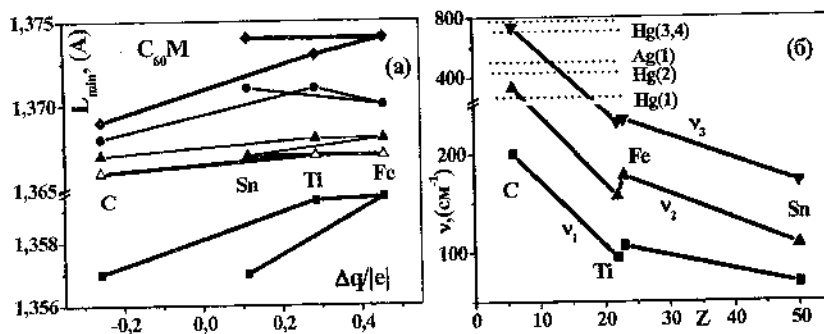


Рис. 3. Зависимости длин кратчайших связей C=C в комплексах C₆₀M от величины распределенного электронного заряда Δq (a) и частот локальных колебаний $\nu_{1,2,3}$ связей C-M-C от Z (б)

В конечном итоге коллективные свойства ХС в макромолекулах и конденсированных средах связаны с кооперативными свойствами большинства элементарных возбуждений (колебательных, электронных) и сильным колебательно-электронным взаимодействием (нарушение адиабатического приближения). В этих условиях более полная характеристика коллективных ХС неразрывно связана с детальным анализом совокупности колебательных мод, включая расщепления их частот и изменение интенсивностей колебательных полос. Последние характеризуют изменения электронных поляризуемостей и распределения зарядов. В частности, очень сильно возрастают интенсивности полос неактивных в C₆₀ мод. В связи с этим комплексы металлов с фуллеритами проявляют каталитические свойства.

Литература

1. Корниенко, Н.Е. Тонкая структура полос в колебательных спектрах фуллерита C_{60} и усиление межмолекулярного взаимодействия в его высокотемпературной фазе / Н.Е. Корниенко [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109, № 3. – С. 418 – 429.
2. Kornienko, M.E. Fine structure of bands in vibrational spectra of C_{60} fullerite / M.E. Kornienko [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2010. – Vol. 55, № 6. – P. 732 – 738.
3. Корниенко, Н.Е. Изменение структуры фуллеритов C_{60} под влиянием атомов металлов, электронном и лазерном облучении / Н.Е. Корниенко [и др.] // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2010. – Т. 15, вып. 3. – С. 951 – 952.
4. Корниенко, Н.Е. Квантовые закономерности в водных растворах электролитов. 1. Природа растворимости веществ в воде и гидратации ионов / Н.Е. Корниенко // Вестн. Киев. ун-та, Сер. Физ.-мат. науки. – 2006. – № 2. – С. 438 – 451.
5. Корниенко, Н.Е. О связи теплот плавления кристаллов с энергиями оптических фононов / Н.Е. Корниенко // Вестн. Киев. ун-та, Сер. Физ.-мат. науки. – 2004. – № 4. – С. 466 – 476.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ИСПАРЕНИИ В КАПИЛЛЯРНЫХ КАНАВКАХ С ПОРИСТЫМ ПОКРЫТИЕМ

Л.Л. Васильев, Л.П. Гракович, М.И. Рабецкий
Институт тепло-и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

Аннотация

Приводятся результаты экспериментальных исследований тепловых труб с аксиальными канавками различных профилей. Предлагаемый способ интенсификации процессов при испарении жидкости из капиллярных канавок испарителей заключается в увеличении площади поверхности, с которой происходит интенсивное испарение. Это достигается нанесением на поверхность капиллярной канавки тонкого пористого слоя из наночастиц. За счет этого коэффициенты теплообмена при испарении удалось увеличить в 1,5 – 2 раза.

Известно, что пористое покрытие поверхности испарения интенсифицирует теплообмен [3, 4]. В наибольшей степени это относится к испарению из тонких пленок жидкости. Одним из видов такого покрытия являются капиллярные канавки. Канавки не только равномерно распределяют жидкость по поверхности испарения, но и обеспечивают существенную интенсификацию процессов испарения и кипения. Наибольшее распространение структуры в виде капиллярных канавок различных профилей получили в тепловых трубах для систем обеспечения температурных режимов космических аппаратов. Гидродинамические и теплопередающие параметры этих структур и тепловых труб с их использованием достаточно хорошо изучены, их современное совершенствование состоит в оптимизации форм и размеров капиллярных канавок в зависимости от назначения и конкретных условий эксплуатации. В то же время, наряду с несомненными достоинствами, такие капиллярные структуры создают и определенные ограничения при испарении и кипении

жидкости, связанные со спецификой теплообмена в капиллярной канавке.

Одним из главных условий модели испарения жидкости в капиллярной канавке, применяемой в настоящее время [1-3], является то, что практически весь теплообмен происходит в ограниченной зоне боковой поверхности ребра канавки (рис. 1).

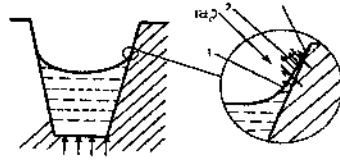


Рис. 1. Модель механизма испарения в гладкой капиллярной канавке

Согласно модели мениск жидкости в капиллярной канавке у поверхности ребра, как показано на рис. 1, имеет вытянутую форму и условно разделен на три зоны: 1 - основной мениск; 2 - переходная зона тонкой пленки; 3 - равновесная тонкая пленка.

Было показано [1-3], что основная роль при испарении жидкости в капиллярной канавке принадлежит зоне 2 - переходной зоне тонкой пленки. Именно на этом участке поверхности канавки происходит наиболее интенсивное испарение и образуется практически весь образующийся пар. При этом интенсивность испарения увеличивается с уменьшением толщины пленки в этой зоне. Однако, когда толщина пленки становится меньше определенной величины, интенсивность испарения резко уменьшается из-за взаимодействия между микропленкой жидкости и твердой поверхностью. В этой области (зона 3) жидкость практически не испаряется. В области основного мениска (зона 1) из-за достаточно большой толщины слоя жидкости и ее низкой теплопроводности интенсивность испарения также невысока.

Поскольку протяженность и площадь зоны тонкой пленки малы, несмотря на очень высокую интенсивность теплообмена в ней, величина общего коэффициента теплообмена, отнесенного ко всей поверхности теплообмена в канавке, ограничена.

Увеличение суммарной интенсивности испарения в капиллярной канавке может быть достигнуто за счет увеличения площади поверхности ребра канавки, на котором существует и постоянно поддерживается достаточно тонкая пленка жидкости. Увеличение этой площади наряду с равномерным распределением жидкости по ранее не смоченной поверхности канавки может быть достигнуто с помощью тонкого капиллярно-пористого покрытия поверхности канавки. Очевидно, что толщина покрытия должна быть существенно меньше характерных размеров капиллярных канавок, а его толщина и проницаемость должны обеспечивать необходимый расход жидкости. Впервые такой способ интенсификации теплообмена был предложен и экспериментально проверен в [4, 5]. Механизм испарения из канавки с капиллярно-пористым покрытием показан на рис. 2.

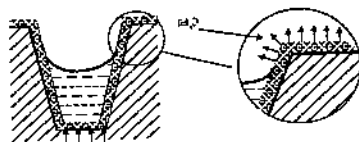


Рис. 2. Модель испарения из капиллярной канавки с пористым покрытием

Пористое покрытие распределяет жидкость. При этом оказывается равномерно смоченной не только боковая поверхность канавки, но вершина ребра, т. е. площадь эффективного испарения увеличивается во много раз (рис. 1 и 2).

Теплообмен в пористом слое может происходить в двух режимах. Первый – испарение с поверхности мениска жидкости. Второй – пар образуется на поверхности ребра и внутри пористого покрытия. В этом случае пар удаляется по каналам, формирующимся в порах покрытия. При этом пористое покрытие должно увеличивать средние коэффициенты теплообмена в ка-

навах не только в испарительном режиме, но и при кипении жидкости. Это происходит также из-за увеличения площади смоченной поверхности.

В данной работе представлены результаты исследований испарителей из алюминиевого сплава, имеющих капиллярные канавки различных форм и размеров и покрытых тонким (толщиной 50–100 мкм) пористым слоем из частиц окиси алюминия. Проведено сравнение коэффициентов теплообмена таких испарителей с параметрами классических испарителей с гладкими канавками. Теплоносителем служил аммиак.

Фотография пористого покрытия представлена на рис. 3.

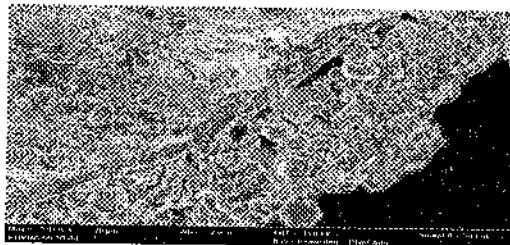


Рис. 3. Общий вид пористого покрытия

Для проведения сравнительных испытаний применялись цилиндрические образцы из алюминиевых сплавов с капиллярными канавками на ее внутренней стороне. Профили используемых типов канавок схематично показаны на рис. 4, а геометрические характеристики капиллярных канавок приведены в табл. 1. Испытывались поверхности с гладкими канавками и с пористым покрытием из частиц окиси алюминия. Эффективная теплопроводность насыщенного теплоносителем пористого покрытия оценивается на уровне 1,5–2 Вт/(мК). По условиям экспериментов испарение теплоносителя производилось в среде собственного насыщенного пара.

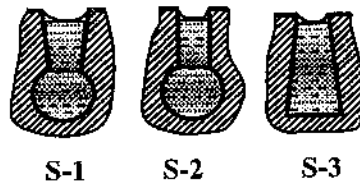


Рис. 4. Профили используемых канавок

Таблица 1

Основные геометрические параметры капиллярных канавок

| Обозн. структуры | Глуб. канавки, мм | Ширина ребра при вершине, мм | Ширина верха канавки, мм | Толщина пористого покрытия, μm |
|------------------|-------------------|------------------------------|--------------------------|---|
| S-1 | 2 | 0,54 | 0,7 | |
| S-1-1 | 2 | 0,54 | 0,7 | 50 |
| S-1-2 | 2 | 0,54 | 0,7 | 100 |
| S-2 | 2 | 1 | 0,75 | |
| S-2-1 | 2 | 1 | 0,75 | 50 |
| S-3 | 1,3 | 0,36 | 0,7 | |
| S-3-1 | 1,3 | 0,36 | 0,7 | 50 |

Уже указывалось, что при отсутствии кипения жидкости в капиллярной канавке испарение происходит только в узкой области ее поверхности. Со свободной поверхности мениска жидкость практически не испаряется (рис. 1). Если в канавках имеется капиллярное покрытие, то жидкость из зоны мениска под действием капиллярных сил постоянно поступает и распределяется по нагреваемой свободной поверхности ребра. Этим силам при течении жидкости в пористом теле противодействуют силы трения. Таким образом, мощность, которая может быть отведена испарением от капиллярной структуры, зависит от размеров частиц, т. е. капиллярного потенциала, проницаемости структуры, площади ее поперечного сечения и расстояния

транспорта жидкости (минимальное расстояние – полуширина вершины ребра). Выражение для определения этой мощности подобно выражению для расчета предельной мощности испарителя тепловой трубы, и его можно представить в следующем виде:

$$Q = \frac{\frac{2\sigma \cos \theta}{R_m} - \rho_l g L \sin \phi}{\frac{\mu_l}{\rho_l K A_w} \frac{L A_e}{2 h_{fg}}}$$

где σ , ρ_l , μ_l , h_{fg} – поверхностное натяжение, плотность, вязкость, скрытая теплота испарения теплоносителя, соответственно; R_m – радиус мениска; L – расстояние транспорта жидкости; K – коэффициент проницаемости пористого материала а A_w – площадь поперечного сечения.

Для тонких пористых слоев с мелкопористой структурой капиллярный транспорт жидкости в пористом покрытии может стать заметным ограничивающим фактором. При определенной ширине вершины ребра или при заглублении мениска жидкости в канавке требуемый для обеспечения необходимого расхода радиус мениска жидкости может стать соизмеримым с размером частиц в пористом покрытии и образуемыми ими порами. В этом случае часть поверхности ребра может осушиться. На рис.5 для разных поверхностей представлены расчетные зависимости максимальных радиусов менисков жидкости, необходимых для транспортировки и распределения аммиака по всей поверхности вершины ребра в зависимости от плотности подводимого теплового потока. Предполагается, что мениск жидкости расположен у вершины канавки.

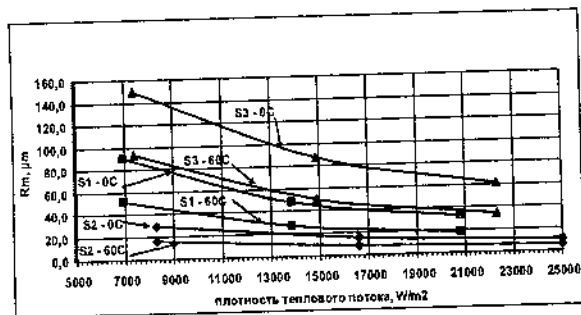


Рис. 5. Радиусы менисков жидкости в пористом теле для исследуемых поверхностей, которые обеспечивают необходимый транспорт жидкости при разных мощностях

Как видно из рис. 5, для поверхности типа S2 могут возникнуть ограничения из-за большой ширины вершины ребра и увеличения расстояния транспортировки жидкости.

Целью экспериментальных исследований являлось получение количественных зависимостей параметров теплообмена при испарении и кипении для поверхностей с капиллярными канавками различного профиля и определение степени влияния на эти параметры тонких капиллярных покрытий. Рассматриваются два коэффициента теплообмена – отнесенный к общей поверхности зоны испарения и отнесенный к площади вершин ребер, покрытых пористым слоем. Если предполагается, что испарение из пористого покрытия происходит на вершине ребра, то в этом случае учитывался и перепад температуры в ребре при передаче тепла к зоне испарения. На рис. 6 представлены коэффициенты теплообмена для общих поверхностей испарения в зависимости от температуры пара. Режим теплообмена – испарительный. Плотности теплового потока в испарителе в этом режиме не превышали $1,5 \text{ Вт/см}^2$.

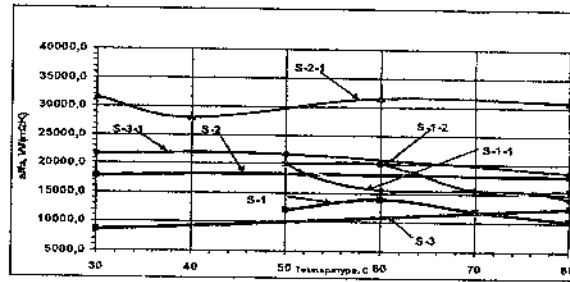


Рис. 6. Коэффициенты теплообмена различных поверхностей, отнесенные к общей площади поверхности испарения

Для поверхностей с гладкими канавками (S-1 и S-3) коэффициенты теплообмена близки друг к другу, для поверхности S2 он заметно выше. Объяснить это можно, исходя из следующих предположений. У поверхностей типа S-1 и S-3 верхняя часть канавок имеет трапециевидальную форму. Для S₂ профиль прямоугольный. В S₁ и S₂ мениск находится в верхней части канавки. В прямоугольной канавке несколько иначе. В этом случае мениск жидкости может заглубиться до границы цилиндрической зоны канавки. Расстояние для передачи тепла теплопроводностью по ребру до области испарения, также как и перепад температуры при этом существенно уменьшаются. Также увеличивается и смоченная площадь поверхности канавки. Как показывают расчеты, если учесть уменьшение расстояния транспорта и увеличение площади поверхности испарения, то средний коэффициент теплообмена для поверхности S-2 становится равным 10000–12000 Вт/(м²К), т. е. таким же как для S1 и S3.

Для канавок всех типов капиллярное покрытие позволило увеличить общие коэффициенты теплообмена в 1,5–2 раза. Наибольший эффект наблюдается для поверхности типа S-2. Это соответствует предположению о влиянии на интенсификацию увеличения поверхности испарения. Для поверхности типа S-2 доля общей площади, занятая вершинами ребер наибольшая и составляет около 0,6. Для поверхностей типа S-1 она равна 0,43, а для S-3 – 0,33. Кроме того, как уже указывалось ранее,

для поверхности S-2 возможно заглубление мениска, а это увеличивает поверхность испарения.

Далее, на рис. 7 – 9 приведены зависимости коэффициентов теплообмена для разных поверхностей, отнесенных к общей площади поверхности испарения, в зависимости от подводимой плотности теплового потока. Плотности теплового потока при этом для всех поверхностей изменялись от плотностей, обеспечивающих испарительный режим, до тех, при которых на поверхностях ребер возникало кипение теплоносителя [8]. Зависимости приведены для температуры пара 60 °С. Для других температур характер зависимостей подобен приведенным.

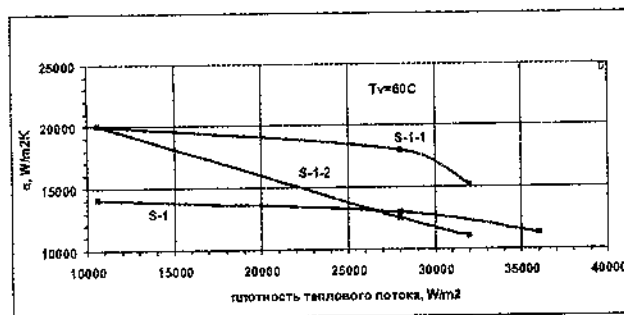


Рис. 7. Зависимости коэффициентов теплообмена от подводимой мощности для поверхностей типа S-1

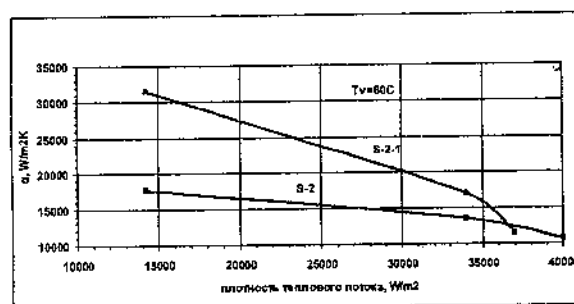


Рис. 8. Зависимости коэффициентов теплообмена от подводимой мощности для поверхностей типа S-2

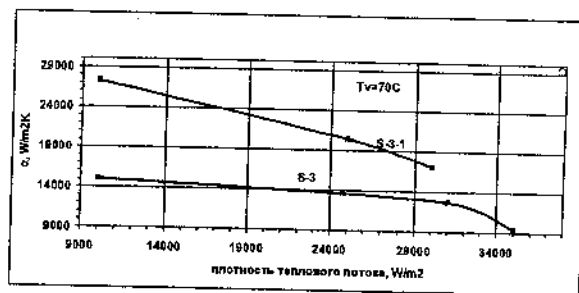


Рис. 9. Зависимости коэффициентов теплообмена от подводимой мощности для поверхностей типа S-3

Из всех зависимостей, приведенных на рис. 7 – 9 следует, что с увеличением мощности коэффициенты теплообмена на поверхностях с пористым покрытием уменьшались, оставаясь при этом более высокими, чем для поверхностей с гладкими капиллярными канавками.

Объяснением ухудшения теплообмена может служить возникновение кипения на поверхности нагрева и внутри пористого покрытия. При этом полости и каналы, занятые паром, блокируют часть поверхности. Предполагается, что у поверхностей с пористым покрытием паровые пузыри образуются в глубине пористого слоя. Кроме того, теплообмен может ограничиваться капиллярной подпиткой поверхности испарения. Предполагается, что это наблюдается для поверхностей S-2 при больших подводимых мощностях.

При переходе от испарительного режима к кипению изменяются соотношения в параметрах теплообмена поверхностей S-1-1 и S-1-2. При небольших тепловых потоках тепловые характеристики покрытий соизмеримы (рис. 7), а при увеличении подводимой энергии в более толстом пористом покрытии поверхности S-1-2 выход пара затруднен и значительная часть поверхности не участвует в теплообмене.

Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 10. На нем представлены зависимости коэффициентов теплообмена, отнесенные к площади поверхности, с которой происходит испарение, т.е. площади вершин ребер. Коэффициент k

соответствует доле площади поверхности испарения, занятой пароотводящими каналами.

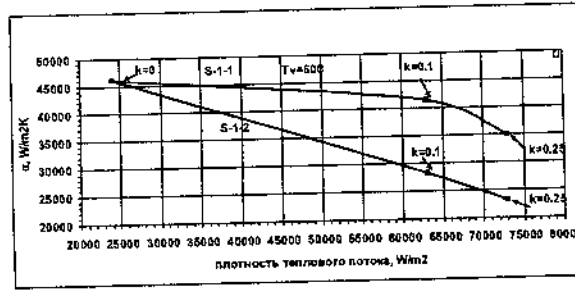


Рис. 10. Коэффициенты теплообмена для пористой поверхности типа S-1. Коэффициенты теплообмена отнесены к площади вершин ребер

Для определения величины k использовался подход, предложенный в [6, 7]. Хотя величины k при одинаковых отводимых мощностях близки друг к другу для обоих пористых покрытий, коэффициенты теплообмена отличаются значительно. Очевидно, это происходит из-за увеличенного сопротивления выходу пара через каналы в более толстом покрытии и увеличения в нем термического сопротивления (с учетом достаточно низкой теплопроводности материала).

Заключение

Проведены сравнительные исследования коэффициентов теплообмена испарителей с тремя типами капиллярных канавок. Сравнивались параметры испарителей с гладкими капиллярными канавками и такими же, но имеющими пористые покрытия стенок толщиной 100 и 50 мкм. В процессе экспериментов обеспечивались режимы как испарения, так и кипения теплоносителя (аммиака).

Во всем исследованном диапазоне температур и тепловых нагрузок коэффициенты теплообмена испарителей всех типов с нанесенным пористым покрытием в 1,3 – 1,8 раза выше, чем у аналогичных испарителей с гладкой поверхностью капиллярных канавок.

При определении требуемых параметров пористого покрытия необходимо наряду с его структурными характеристиками также учитывать геометрию и размеры капиллярных каналов, а также температуру работы испарителя.

Литература

1. Khrustalev, D. Heat transfer during evaporation on capillary grooved structures of heat pipes / D. Khrustalev, A.J. Faghri // *Heat Transf.* – 1995. – Vol. 117. – P. 740 – 747.
2. Ma, H.B. The interline heat transfer of evaporating thin film along a micro grooved surface / H.B. Ma, G.P. Peterson // *ASME J. Heat Transf.* – 1996. – Vol. 118. – P. 747 – 755.
3. Васильев, Л.Л. Тепловые трубы в системах с возобновляемыми источниками энергии / Л.Л. Васильев, Д.К. Хрусталеv, Л.П. Гракович. – Минск: Наука и техника, 1988.
4. Хрусталеv, Д.К. Теплопередача при испарении и конденсации в тепловой трубе с комбинированной капиллярно-пористой структурой. Тепловые трубы и теплообменники с капиллярно-пористыми структурами / Д.К. Хрусталеv, С.В. Денисевич. – Минск, 1986. – С. 39 – 50.
5. Васильев, Л.Л. Тепловая труба с комбинированной капиллярно-пористой структурой / Л.Л. Васильев [и др.] // *ИФЖ.* – 1987. – Т. 52, № 4. – С. 588 – 592.
6. Wang, J. Enhanced evaporation heat transfer in triangular grooves covered with a thin fine porous layer / J. Wang, I. Catton // *J. Applied Thermal Engineering.* – 2001. – Vol. 21. – P. 1721 – 1737.
7. Wang, J. Vaporization heat transfer in biporous wicks of heat pipe evaporators / J. Wang, I. Catton // *Heat Pipe Theory and Applications: proceedings of 13th International Heat Pipe Conference.* – 2004. – P. 96 – 104.
8. Riegler, R.L. Heat transfer optimization in grooved heat pipes: A Thesis presented to the faculty of the graduated school University of Missouri Columbia / R.L. Riegler. – 2004.

WHAT IS THE VERITABLE WINDING ANGLE VALUE OF THE DNA B-FORM DOUBLE HELIX?

V.V. Goncharenko¹, P.I. Loboda¹, M.V. Goncharenko¹,
A.O. Tkachenko¹, M.Heilmaier²

¹ National Technical university of Ukraine "Kiev polytechnic
institute", Kiev, Ukraine, e-mail: vvgonch@ukr.net

² Technical University of Darmstadt, Darmstadt, Germany

Literature evidence suggest that the regular double helix of DNA may be stretched to highly extended form with helical rise 0.7 nm per base pair [1]. Even if it is granted that this maximal helical rise, 0.7 nm per base pair, may be interpreted as the length, l_{bb} per base pair, of overstretched unwound double-stranded DNA (ds DNA), then we will gain insight into the origin of the intramolecular structure of the DNA double helix. In accordance with the general notion, diameter of the DNA B-form double helix is equal 2.0 nm. As the first reasonable idea, let us assume that this diameter, 2.0 nm, to be the external diameter, D_{ext} . It is well known that helical rise, $h=0.34$ nm per base pair corresponds, to the DNA B-form double helix. Helical pitch, $p=3.4$ nm, is determined as $h\gamma$, where $\gamma=10$ is helical repeat. The apparent assumption that the cross-section of backbone is approximate round looks quite acceptable. This cross-section may be characterized by effective diameter, d .

The particular interest is the concordance between backbone diameter and winding angle, α . It is easy to show that winding angle, α , may be expressed via DNA diameter as $\arctg[p(\pi D_0)^{-1}]$, where D_0 is diameter of the backbone centreline, which may be calculated as $D_{ext}-d$. It can be seen from pattern of calculation, that winding angle can be also expressed via the backbone arc length, l_{bb} per base pair, as $\arcsin(h/l_{bb})$. A backbone arc length $L_{bb}=l_{bb}\gamma$ per turn, may be expressed via pitch, p , and diameter D_0 , as $(\pi^2 D_0^2 + p)^{0.5}$ [2]. It is easy to show that diameter $D_0=1.95$ nm and backbone diameter, d , is equal 0.05 nm, when $L_{bb}=7.0$ nm [1]. A direct comparison of this value of the backbone diameter and diameter, 0.28 nm, of water molecule [3] indicates that maximum helical rise, 0.7nm, cannot be realistic. It is easy to show that value, 0.7 nm, corresponds to the

winding angle $\alpha=0.51$ that is also cannot be realistic. In this connection we establish the goal to determine the correct value of winding angle of the DNA B-form double helix.

Nowadays there are two possible methods of simple geometric arguments, which show that the value of effective diameter, d , of the hypothetically round backbone cross-section is approximately (0.5...0.54) nm. As the first step forward valuation of the effective backbone diameter, we calculated van der Waals volume, V_{bb} , of two backbone using volumetric group-contribution method [4]. In accordance to molecular formula, the two backbone molar volume, $V_{bbm}=175.1 \text{ sm}^3/\text{mol}$ per base pair, were approximately determined by method[4]. Furthermore, the van der Waals volume, $V_{bb}=0.291 \text{ nm}^3$ per base pair, of two backbones were calculated as V_{bbm}/A_v , where A_v is Avogadro's constant.

From the other hand, the van der Waals volume, V_{bb} , may be calculated as $0,5 \pi d^2 l_{bb}$, where $l_{bb}=0.571$ is the fixed arc length of backbone per base pair. In such situation, the effective diameter, $d=0.54 \text{ nm}$, may be calculated as $[2V_{bb}/\pi l_{bb}]^{0.5}$. The second approximate method is based on well known middle length, $l_{bp}=1.0 \text{ nm}$, of the rectangular block of base pair of B-DNA equals nearly a diameter D_{int} of cylindrical cavity inside helical backbone. In such case, the diameter, $d=0.5 \text{ nm}$, may be calculated as $0.5(D_{ext} - D_{int})$.

It is clear that veritable winding angle α equals 0.638 for the B-DNA. This value of α , which was calculated as $\text{arctg}[p(\pi D_0)^{-1}]$, is based on the diameter, $D_0=1.46 \text{ nm}$, of centreline of the helical backbone ($D_0 = D_{ext} - d$). This results differs greatly from previous published data, $\alpha=0.53$ [6]. It is worth mentioning that our value of winding angle of the B-DNA, in fact, equal nearly to twist angle $\theta=2\pi/\gamma$ [2,3]. That is why, the length, $L_{bb}=5.71$, based on the diameter $D_0=1.46 \text{ nm}$, was calculated as $(\pi^2 D_0^2 + p)^{0.5}$.

Over plateau on the experimental force-extension curve the overstretched DNA molecule is pulled to 1.7 times its B-form contour length[7]. In this case maximal helical rise, $l_{bb}=0.571 \text{ nm}$, of the overstretched DNA molecule may be calculated as $1.7 \times 0.34 \text{ nm}$, where 0.34 nm is helical rise of the B-DNA. This published data [7] may be considered as experimental confirmation of our calculation results.

References

1. Vologodskii, A.V. Topology and physics of circular DNA / A.V. Vologodskii. – Boca Raton: CRC Press, FL, 1992.
2. Lionnet, T. Wringing out DNA / T. Lionnet [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96. – P.178102.
3. Saenger, W. Principles of nucleic acid structure / W. Saenger. – New York: Springer-Verlag, 1987.
4. Van Krevelen, D. W. Properties of Polymers/ 3rd Edition / D. W. Van Krevelen. – Amsterdam: Elsevier, 1990.
5. Lu, X.-J. 3DNA: A Software Package for the Analysis, Rebuilding, and Visualization of Three-dimensional Nucleic Acid Structures / X.-J. Lu, W.K. Olson // *Nucleic Acid Research*. – 2003. – Vol. 31, № 17. – P. 5108 – 5121.
6. Gore, J. DNA overwinds when stretched / J. Gore [et al.] // *Nature*. – 2006. – Vol. 442, № 17. – P. 836 – 839.
7. Bustamante, C. Ten years of tension: single-molecule DNA mechanics / C. Bustamante, Z. Bryant, S.B. Smith // *Nature*. – 2003. – Vol. 421. – P. 423 – 427.

**КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ЭЛЕМЕНТОВ
ИНФОКОММУНИКАЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
МОДУЛИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В
УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

Н.Н. Гоблик, В.В. Гоблик, А.Н. Лиске

Национальный университет «Львовская политехника»,
г. Львов, Украина, e-mail: hoblyk@mail.ru

Разработке компьютерных моделей (КМ) элементов инфокоммуникационных систем (ИКС) на основе современных нанотехнологий для совершенствования учебного процесса в Национальном университете «Львовская политехника», имеющем статус исследовательского университета, придается особо важное значение [1]. Компьютерное моделирование, использующее визуализацию процессов, происходящих в наноразмерных структурах (НРС), в значительной мере способствует глубокому усвоению учебного материала, развитию творческих способностей студентов.

Однако, разработка КМ элементов ИКС на основе НРС, адекватных реальной физической ситуации, – непростая задача. Математические модели (ММ) как основа компьютерных моделей должны базироваться на строгих решениях соответствующих физических задач, которые описывают электромагнитные, инфокоммуникационные и другие свойства модулированных НРС. Кроме этого, ММ должны быть информативными, пройти калибровку на экспериментальных результатах, время на расчеты должно быть сведено к минимуму. Это означает, что ММ должны быть преобразованы к виду, наилучшим образом учитывающему особенности конкретной системы компьютерной математики (СКМ), которая кроме этого должна быть доступна студенческой аудитории. С учетом этих требований в данной работе выбор пал на СКМ

MATLAB [2]. Именно в этой системе в течение последних десяти лет на кафедре электронных средств информационно-компьютерных технологий университета исследуются ММ в виде ветвящихся цепных дробей, описывающих широкий класс излучающих и волноводных структур с N -кратной периодичностью, выполняются курсовые, дипломные, магистерские и фундаментальные научно-исследовательские работы [3]. Разработанные компьютерные модели широко используются при изучении курсов «Основы нанотехнологий», «Основы теории информации и информационных систем», «Основы материаловедения и материалов радиоэлектронных аппаратов».

При построении ММ модулированных наноразмерных структур сделаны следующие допущения:

1) наноразмерные элементы наноструктуры могут быть описаны импедансными граничными условиями [4]:

$$[\mathbf{n}, \mathbf{E}] = -Z[\mathbf{n}, [\mathbf{n}, \mathbf{H}]], \quad (1)$$

где \mathbf{E} и \mathbf{H} – напряженности электрического и магнитного поля соответственно на границе раздела двух сред; \mathbf{n} – нормаль к границе раздела сред; Z – величина поверхностного импеданса (ПИ), причем, поверхностный импеданс $Z(y)$ изменяется вдоль структуры по какому-либо заданному закону;

2) считается, что известно, как технологически обеспечить закон изменения поверхностного импеданса вдоль структуры;

3) распределение поля стороннего источника возбуждения импедансной структуры задано.

В случае, когда закон распределения поверхностного импеданса представляет собой наложение друг на друга N -кратных периодических последовательностей импульсных функций, получены строгие решения электродинамических задач возбуждения таких структур произвольным источником электромагнитного поля [5]. Для построения сложных законов распределения поверхностного импеданса предложена математическая модель (2):

$$Z(y) = Z_0 + \sum_{i=1}^N Z_i \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} f(y - nd_i) \quad (2)$$

где $d_i = \prod_{i=1}^{N-1} p_i d_1$, $N = 1, 2, \dots$, $f(y)$ – импульсные функции.

В данной работе разработаны алгоритмы для построения в среде MATLAB моделей НРС с распределением поверхностного импеданса, описываемого ММ (2). Примеры построения таких моделей приведены на рис. 1.

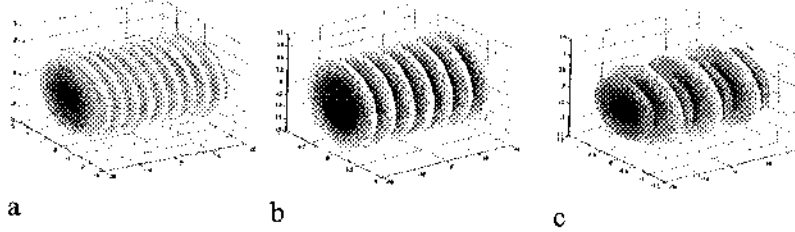


Рис. 1. Модели наноразмерных структур с однократной (а), двукратной (b) и трёхкратной (с) периодичностью

Для задач исследования электродинамических и инфокоммуникационных свойств широкого класса модулированных НРС и использования результатов исследования в учебном процессе, в среде MATLAB разработаны эффективные алгоритмы и программы [2]. Моделирование свойств плоской НРС с одномерной периодичностью (рис. 2), когда закон модуляции ПИ задается выражением (3), осуществляется на основе ММ (4).

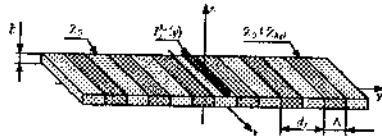


Рис. 2. Плоская наноразмерная структура

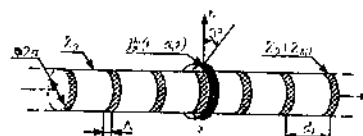


Рис. 3. Цилиндрическая наноразмерная структура

$$Z(y) = Z_0 + Z_1 \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \text{rect}\left(\frac{y - nd_1}{\Delta}\right); \quad (3)$$

где: Z_0 - величина постоянной составляющей ПИ; Z_1 - амплитуда модуляции ПИ; Δ - ширина прямоугольной функции.

$$E(\theta^0, j^0) = \Phi_0(j^0) \xi_0(\theta^0) \xi_1(\theta^0) \quad (4)$$

где: $\Phi_0(j^0) = |\text{sinc}(\sin(j^0))|$; ; $\xi_0(\theta^0) = \frac{\cos\theta^0}{\sqrt{(\sin\theta^0)^2 - 1} - Z_0}$

$$\xi_1(\theta^0) = 1 / (1 - Z_1 \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \frac{\text{sinc}(n\pi\Delta/d_1)}{\lambda \sqrt{(\sin\theta^0)^2 - n\lambda/d_1)^2 - 1} - Z_0})$$

λ - длина волны, θ^0 и j^0 - угловые координаты.

Статические модели. С помощью математической модели (4) в среде MATLAB построены статические модели распределения электромагнитного поля плоской НРС, возбуждаемой первичным источником поля в виде полуволнового вибратора, расположенного в плоскости xOz структуры (рис. 2). Несколько состояний пространственного распределения поля структуры представлены на рис.4(a,b,c).

Аналогично предыдущему случаю, с использованием ММ [5] выполнены расчёты распределения поля цилиндрической НРС, которая возбуждается кольцом магнитного тока (рис. 3, точка $z = 0$). На рис. 4(d, e, f) представлены соответствующие состояния распределения поля. Эти состояния соответствуют трем периодам модуляции: $d_1 = 0,35 \lambda$; $d_2 = 0,69 \lambda$; $d_3 = 2,58 \lambda$.

Динамические модели. Для исследования особенностей перехода поля из одного состояния в другое в точках его фазовых трансформаций предложено использовать в учебном

процессе динамические модели модулированных НРС. Для построения таких моделей рассчитывается множество состояний распределения электромагнитного поля НРС для дискретной последовательности одного из параметров: частоты, периода последовательности импульсных функций, величины поверхностного импеданса.

Затем из этих состояний создается динамическая модель.

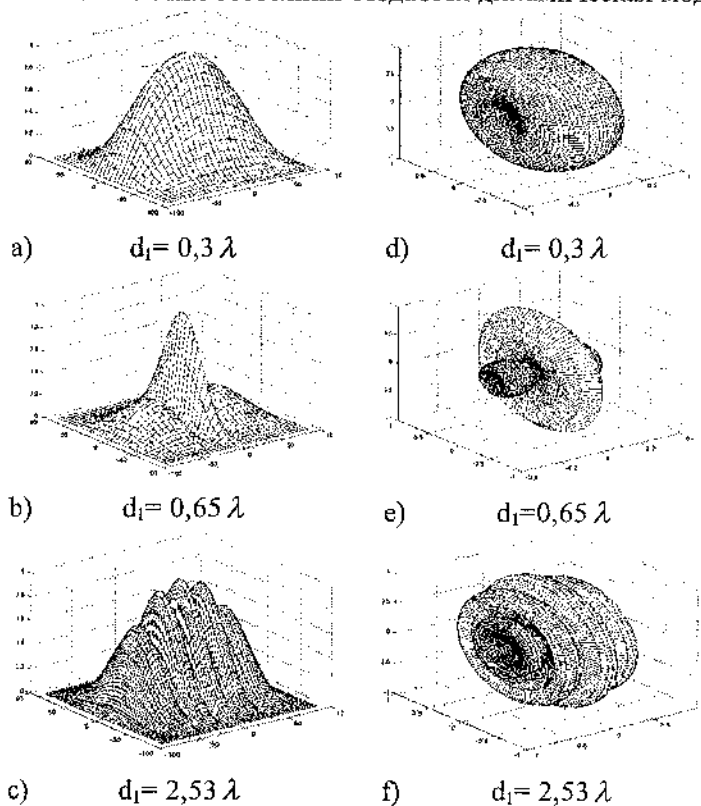


Рис. 4. Поле излучения плоской (a, b, c) и цилиндрической (d, e, f) наноразмерных структур

Выводы

1. Разработанные компьютерные модели модулированных наноразмерных структур являются эффективным средством

изучения инфокоммуникационных свойств таких структур, описывают широкий спектр эффектов взаимодействия полей в периодически-неоднородных наноструктурах, поэтому являются основой для построения функциональных элементов инфокоммуникационных систем, таких как наноантенны, фотонные кристаллы, пространственные фильтры и другие функциональные наноустройства. Применение компьютерных моделей в учебном процессе способствует глубокому усвоению учебного материала, развитию творческих способностей студентов, приобретению навыков создания новых элементов инфокоммуникационных систем.

2. Работа, направленная на пополнение банка данных об объектах, процессах, эффектах, математических моделях и опыте их применения, имеет важное значение для совершенствования учебного процесса в области преподавания знаний о наномире и его потенциальных возможностях.

Литература

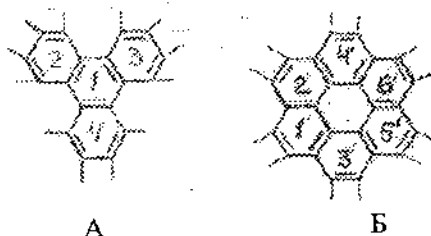
1. Від мікроелектроніки до наноелектроніки // Від КТРА до ЕЗІКТ. До 50-річчя заснування / упор. О.В. Шишка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2010. – С. 90–96.
2. Гоблик, Н.М. MATLAB в інженерних розрахунках. Комп'ютерний практикум: навч. посібник / Н.М. Гоблик, В.В. Гоблик. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
3. Дослідження модульованих нанорозмірних структур інфокомунікаційних систем з використанням нейромережевих технологій: звіт про НДР (заключн.) / НУ «ЛП», керівник В.А. Павлиш; виконавець: В.В. Гоблик [та ін.].— Львів. – 2009.— 192 с.— № ДР 0107U000826.
4. Миллер, М.А. Использование понятия поверхностного импеданса в теории поверхностных электромагнитных волн / М.А. Миллер, В.И. Таланов // Изв. ВУЗов. Радиофизика. – 1961. – Т. 4, № 5. – С. 795 – 830.

5. Гоблик, В.В. Математичні моделі періодично-неоднорідного діелектричного циліндра та їх аналіз / В.В. Гоблик, В.А. Павлич // Вісник Націон. ун-ту «Львівська політехніка». Сер. Радіоелектроніка та телекомунікації. – 2009. – № 645. – С. 197–204.

Г.Т. Ситкарёв

Профессор Международной Славянской Академии
Киев, *sitkarev@list.ru*

Анализ структур сложных органических веществ [1], образованных на основе нескольких шестиугольных «ядер» бензола как углеродных молекулярных шестиугольников, позволяет отметить, что образование этих веществ путем присоединения молекул других веществ (например, атомов водорода в молекуле бензола), молекулярных шестиугольников и блоков из них происходит через одновалентные связи, а путем наращивания молекулярных шестиугольников (ветвистого, например, молекулы трифелинена $C_{18}H_{12}$ на рис. А и кольцевого, например, молекулы коронена $C_{24}H_{12}$ на рис. Б) происходит со стороны двойных валентных связей на базе использования этих связей в уже созданных молекулярных шестиугольниках.



А

Б

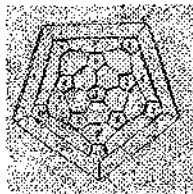
При кольцевом наращивании автоматически образуется «пустой» шестиугольник (т. е. без двойных связей), например, внутри молекулы коронена $C_{24}H_{12}$. Примеры образования молекул $C_{18}H_{12}$ и $C_{24}H_{12}$ особенно важны для понимания образования как слоев в графите, так и нанотрубок и фуллеренов и невозможности образования внутри молекулярного шестиугольника более трех двойных связей, что нарушают авторы других работ [2]. Физический смысл этого и автоматического образования в наноматериалах шестиугольной «пустоты» и пятиугольной «пустоты» (как оконтуренных только одновалентными связями) изложен в работах автора [3].

Важную роль молекулярных шестиугольников в образовании веществ отметил, например, японский ученый, доктор Масару Эмото, который считает, что эволюция в природе во многом основана на шестиугольных образованиях из атомов С, причиной чего, по его мнению, являются химические связи бензольного кольца (т. е. «ядра» бензола). Например, каждый слой графита состоит из структуры шестиугольных соединений атомов углерода.

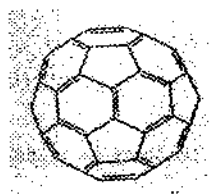
Образование слоев графита из графенов рассмотрено в работе [2]. Автором установлено, во-первых, что предложенный в этой работе процесс образования графенов основан на неверных исходных положениях, некоторые из которых указаны ниже. Во-вторых, в каждом слое графита количество молекулярных шестиугольников (т. е. с тремя двойными связями) почти в два раза больше «пустых» шестиугольников (т. е. с одновалентными связями), а не наоборот, как в работе [2]. В-третьих, для графита первичными графенами, взаимодополняющими друг друга, являются два: ветвистый (рис. А) и кольцевой (рис. Б), как проявляющие себя и в других веществах [1].

В углеродных нанотрубках соединения атомов углерода состоят из молекулярных шестиугольников (т. е. из «ядер» бензола) и шестиугольных «пустот» (как в свернутом слое графита). В фуллеренах для образования сфероподобной структуры возникают пятиугольные «пустоты». Так, российские ученые Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперин и далее Э.Г. Раков и другие установили, что устойчивой из возможных структур фуллерена C_{60} является его структура, когда все 12 пятиугольников в ней не содержат двойных связей. Геометрическую необходимость пятиугольников в сферах впервые обосновал Эйлер при их числе не менее 12. Он же обосновал возможность получения сфер из шестиугольников и пятиугольников. Физический смысл этого применительно к фуллеренам показан в вышеуказанных работах автора. Незнание этого приводит, во-первых, других исследователей (например, Ричарда Смолли) к ложному «пути пятиугольников», ибо, как показано автором, образуются углеродные нанотрубки и фуллерены на основе молекулярных шестиугольников, а пятиугольники при этом возникают как

побочный элемент при создании выпуклой структуры. В-вторых, Шлегеля – к неверной диаграмме для C_{60} (рис. В), на которой изображены все пятиугольники с двумя двойными связями (т. е. в C_{60} нет пятиугольных пустот), кроме того четыре шестиугольника (1', 2', 3', 4' на рис. В) – с одной, а остальные шестиугольники – с двумя двойными связями, что невозможно в «ядрах» бензола и противоречит установленной структуре C_{60} (рис. Г).



В



Г

С уменьшением числа атомов углерода в фуллерене его прочность падает, и при 32 атомах, как установлено, его устойчивость полностью нарушается и фуллерен перестает существовать. Почему? Пока только с позиции предложенной автором гипотезы строения атомов и образования химических связей эти вопросы получают физически понятное объяснение ([3, 4]). В шестиугольнике бензола все оси вращения ядер атомов углерода перпендикулярны плоскости шестиугольника (!) и поэтому параллельны между собой. В фуллерене с уменьшением общего числа атомов углерода шестиугольники всё больше относительно друг друга должны быть повернуты, чтобы образовать замкнутую сфероподобную фигуру, и соответственно в нем сильнее при этом должны отклоняться оси вращения ядер атомов углерода от параллельности друг другу, что вызывает перенапряжения в структуре и в полевом теле молекулы фуллерена. А это приводит при 32 атомах углерода уже к его разрушению. Эта же причина впервые объясняет, что фуллерены под внешними воздействиями легко разрушаются и потому очень незначительно могут встречаться в природе, сохраняясь преимущественно внутри породных образований (шунгитовых пород Карелии, метеоритов, алмазных трубок). Этой же причиной объясняется вывод из экспериментов, что

«твердые растворы фуллерита более устойчивы в сравнении со смесью фуллеренов C_{60} и C_{70} ». Этой же причиной может объясняться ограничение возможной наименьшей величины диаметра устойчивых углеродных нанотрубок.

Вышеуказанную причину разрушения фуллеренов при числе атомов углерода в фуллерене не более 32 не знали (а потому и не учитывали) многие исследователи. Так, российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин, которые предсказали возможность существования стабильных фуллереновых молекул C_{20} и C_{60} в 1973 г., т. е. задолго до экспериментального получения в США фуллеренов (в 1985 г.), когда были синтезированы молекулы C_{60} и C_{70} . Эти же учёные расчетным путем установили, что наиболее устойчивой из возможных структур C_{60} является структура, когда все 12 пятиугольников в ней не содержат двойных связей. Ибо эти пятиугольники автоматически образовались между молекулярными шестиугольниками в виде пятиугольной «пустоты» при формировании сферических молекул C_{60} и C_{70} . Поэтому, по нашему мнению, нельзя утверждать, как сделано в работе [2], что есть *«пятиатомные молекулы»* и *«пятиатомная молекула является структурной единицей молекулы C_{60} »*.

Незнание вышеуказанной причины (физического разрушения фуллерена при числе атомов углерода меньше 33) объясняет, почему другие ученые продолжают выполнять квантово-химические расчеты на основе орбитальной теории по установлению возможных структур предполагаемых малых фуллеренов. Если по фуллеренам C_{60} и C_{70} опубликованы тысячи статей в мировой науке, то по C_{20} несколько работ, в которых подчеркивается неустойчивость C_{20} . Автор полагает, что на самом деле получались не фуллерены C_{20} , а кластеры или осколки фуллеренов. Это подтверждается высказываниями других учёных: *«...в высоком вакууме в сильном электрическом поле от одно- и многостенных углеродных нанотрубок отрываются кластеры с магическим числом атомов 20»*.

Наличие пятиугольных «пустот» (например, в молекуле C_{60}) вызвано геометрической необходимостью при формировании сфероидов. Ведь и логически сомнительно, чтобы 12 пятиугольников в фуллеренах C_{60} и C_{70} могли являться основой

создания этих фуллеренов, так как они охватывают меньшую часть их поверхности. Кроме того, факт отсутствия в пятиугольниках фуллерена C_{60} двойных связей (рис. Г) также ставит под сомнение, что пятиугольники с двойными связями вообще могут существовать и что они оказались основой для образования пятиугольных «пустот» и значительно большего числа шестиугольников (в этом фуллерене) с двойными связями. Поэтому же пятиугольные «пустоты» (радиалены) сомнительно рассматривать как «пятиатомные молекулы». Но «путь пятиугольников» побуждает его сторонников предполагать, что «пятиатомные молекулы» объединяются в «бициклы» с помощью «двойных связей», а из последних («бициклов») образуются, например, молекулы C_{30} (?) [2]. Но в химии неизвестны присоединения молекул (а не атомов внутри молекул) с помощью двухвалентных связей, что допускается в [2].

Трудности в объяснении наноструктур и фуллеренов вызваны сейчас, по мнению автора, опорой ученых на орбитальную теорию строения атомов и образования молекул. Предложенная автором гипотеза строения атомов и образования молекул в вышеуказанных его работах позволяет многое объяснить более обоснованно.

Как атом углерода служит основой для образования молекулярных цепей (линейных, ветвистых и циклических), так и молекулярный шестиугольник (ядро бензола) служит основой для образования сложных молекулярных соединений (линейных, ветвистых и кольцевых). Аналогично поэтому молекулярной основой для образования углеродных нанотрубок и фуллеренов являются молекулярные шестиугольники в предлагаемом понимании с расположением между ними шестиугольных и пятиугольных «пустот», в которых нет двойных связей.

Литература

1. Свойства органических соединений: справочник /под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
2. Щур, Д.В. Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них: монография / Д.В. Щур, З.А. Матыгина, С.Ю. Загинайченко. – Днепропетровск: Наука и образование, 2007. – 680 с.
3. Ситкарёв, Г.Т. Новая гипотеза строения атомов и молекул / Г.Т. Ситкарёв //Актуальные проблемы современной науки. – М.: Спутник+. – 2009. – № 2. – С. 117 – 151.
4. Ситкарёв, Г.Т. Новая гипотеза о строении электронной оболочки атомов и образовании химических связей / Г.Т. Ситкарёв // Сучасні проблеми фізичної хімії: матеріали Міжпар. Конф. – Донецьк, 2004. – С. 87.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ СПЛАВОВ

В.И. Жорник, В.А. Кукареко, С.А. Ковалева

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь,
e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

Введение. К числу эффективных методов повышения свойств спеченных сплавов относится их модифицирование наноразмерными добавками [1–3]. При этом в качестве модифицирующих добавок могут выступать наноразмерные частицы металлов, оксидов, углеродных материалов и др. Введение наноразмерных добавок в состав шихты может осуществляться осаждением из коллоидных растворов, в процессе термического разложения химических соединений, гомогенизацией при атриторной обработке и др.

Целью данной работы является исследование влияния наноразмерных углеродных добавок на структурно-фазовое состояние и механические свойства порошковых сплавов на медной, железной и вольфрамо-кобальтовой основах, полученных методом электроконтактного спекания.

Методика исследования. Для исследования были выбраны широко применяемые на практике для изготовления правящего и отрезного алмазного инструмента порошковые сплавы Cu78,2-Sn21,8 (связка М2-01), WC66,6-Cu25,8-Co7,6 (связка М6-02), Fe34,0-Cu32,9-Sn13,7-Co9,8-Ni9,6 (связка М6-14). Консолидация сплавов осуществлялась методом электроконтактного спекания (плотность тока $I = 8 - 12 \text{ кА/см}^2$, продолжительность нагрева $t_n = 30 - 90 \text{ с}$, длительность импульсов и пауз $t_{\text{имп}}, t_{\text{пауз}} = 0,02 \text{ с}$, давление $p = 20 - 50 \text{ МПа}$) после смешивания исходных порошков в атриторе (длительность смешивания

$t_{\text{см}}=1$ ч, энергия активации порошковой композиции $E_a=4.6$ кДж/г). В качестве углеродной наноразмерной добавки использовалась алмазно-графитовая шихта АШ-А производства НП ЗАО «Синта». Концентрация шихты АШ-А варьировалась в пределах от 0 до 1,0 мас.%. Рентгеноструктурный анализ фазового состава выполнялся на дифрактометре ДРОН-3,0. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека PDF-2 [4]. Твердость сплавов по Виккерсу измерялась на приборе ТП при нагрузке 294 кН, микротвердость – на микротвердомере «Micromet-II» с нагрузкой 980 Н. Исследование элементного состава проводилось с помощью микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Исследование микроструктуры сплавов проводилось на сканирующем электронном микроскопе «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Механические свойства исследовались на гидравлической испытательной машине Instron Satec 300LX.

Результаты исследований и их обсуждение. Твердость спеченного сплава системы Cu-Sn без АШ-А составляет $HV = 2240 - 2260$ МПа, пористость менее 1 %. Сплав содержит медь ($a = 0,3615$ нм), матричную α -фазу твердого раствора олова в меди с гранецентрированной кубической решеткой ($a = 0,3699$ нм), а также фазы δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ($a = 1,798$ нм) и ξ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ($a = 0,733$ нм, $c = 0,787$ нм, $c/a = 1,0737$) (рис. 1, а). Введение в спекаемую шихту сплава системы Cu-Sn наноразмерных частиц АШ-А (1 мас.%) приводит к снижению твердости полученного сплава до $HV = 1780 - 1820$ МПа и возрастанию пористости сплава до 4 – 5 %. При этом поры частично заполнены графитосодержащими конгломератами, образовавшимися за счет вытеснения частиц АШ-А в области тройных стыков спекаемых металлических частиц и графитизации алмазной фазы шихты АШ-А в процессе спекания. В фазовом составе сплава Cu-Sn, модифицированного АШ-А, дополнительно регистрируется присутствие графита ($a = 0,2456$ нм, $c = 0,6696$ нм) (рис. 1, б). Кроме этого регистрируется некоторое увеличение количественного содержания

интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$. Параметр кристаллической решетки $\alpha\text{-Cu}$ при этом заметно снижается и составляет $a = 0,3684$ нм. Уменьшение значений параметра кристаллической решетки фазы $\alpha\text{-Cu}$ связано, очевидно, с выделением дополнительных количеств интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ и уходом атомов олова из матричной α -фазы.

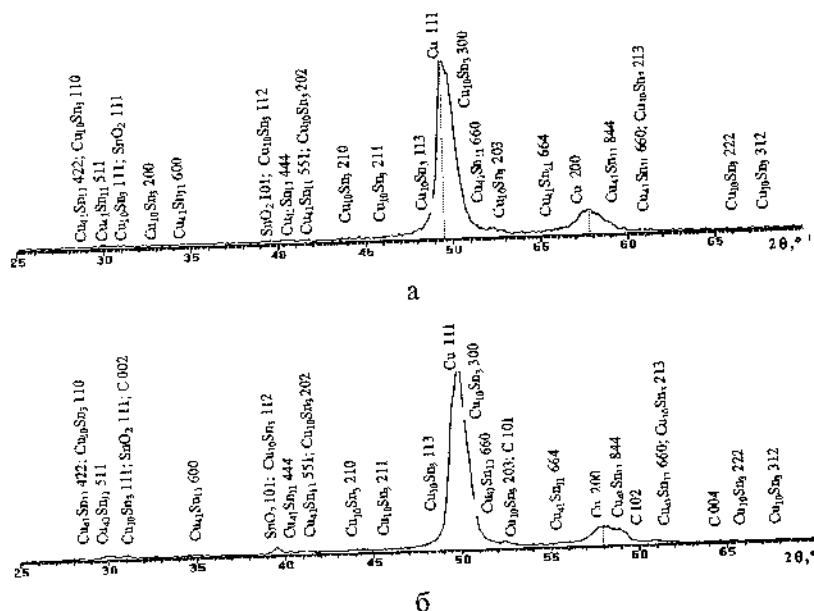


Рис.1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK α) сплава системы Cu-Sn: а – без АШ-А; б – 1,0 мас. % АШ-А

Твердость спеченного сплава Fe-Cu-Sn-Co-Ni без АШ-А составляет $HV = 2450 - 2470$ МПа, пористость 1,0 – 1,5 %. На рентгеновской дифрактограмме этого сплава (рис. 2, а) можно видеть, что спекание порошков сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni приводит к образованию следующих фаз: $\alpha\text{-Fe}$ ($a=0,2873$ нм), Cu ($a = 0,3665$ нм), Ni ($a=0,3575$ нм), $\epsilon\text{-Co}$ ($a = 0,2503$ нм, $c=0,406$ нм), $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ($a = 1,798$ нм). Добавление в состав шихты

спекаемого сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni частиц АШ-А в количестве 1,0 мас. % приводит к некоторым изменениям в фазовом составе сплава (рис. 2, б).

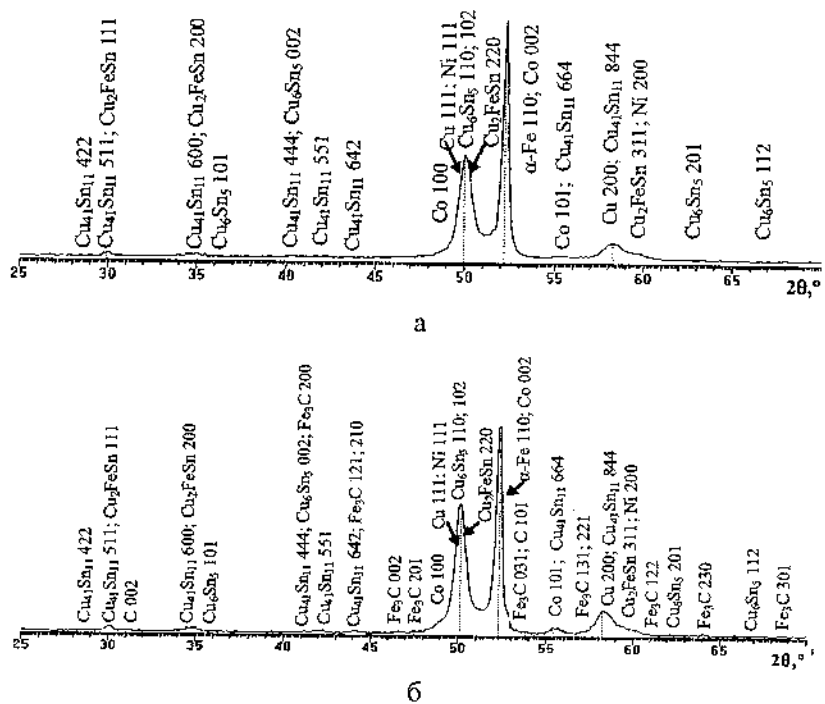


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α) сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni: а – без АШ-А; б – 1,0 мас. % АШ-А

В этом случае в спеканном сплаве системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni регистрируется появление небольшого количества частиц Fe_3C ($a = 0,5091$ нм, $b = 0,6743$ нм, $c = 0,4526$ нм) и углерода (графита). Образование цементита вызвано превращением ультрадисперсных алмазных частиц в графит при нагреве до температур спекания и взаимодействием углерода с $\alpha\text{-Fe}$ в процессе спекания сплава. Значения параметров кристаллической решетки фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Cu сохраняются на уровне

значений параметров решетки фаз для сплава без АШ-А. Некоторое снижение параметра решетки регистрируется для Ni ($a = 0,3562$ нм). Следует отметить также возрастание интенсивности дифракционных линий от интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (рис. 2, б). Указанная трансформация дифракционных линий может быть объяснена образованием относительно повышенного количества интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ в процессе спекания порошков с добавлением частиц АШ-А. Некоторое снижение значения параметра решетки Ni связано, по нашему мнению, с выделением в сплаве дополнительного количества интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$. Спеченный с добавками АШ-А сплав характеризуется более высоким уровнем твердости ($HV = 2510 - 2850$ МПа) при несколько возросшей пористости (2,5-3,0 %) по сравнению со сплавом без АШ-А. Некоторое повышение твердости модифицированного добавками шихты АШ-А сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni может быть обусловлено появлением в его составе частиц цементита. При этом, как в случае со сплавом системы Cu-Sn, часть пор заполнена графитосодержащими конгломератами, образовавшимися из нерастворившейся доли алмазно-графитовых частиц АШ-А.

Твердость спеченного сплава системы WC-Cu-Co без добавки АШ-А составляет $HV = 3260 - 3280$ МПа. Пористость в количестве 1,5 - 2,0 % представлена в виде отдельных пор, рассеянных по всему сечению образца. После спекания сплава системы WC-Cu-Co без добавки АШ-А образуются фазы: WC ($a = 0,2906$ нм и $c = 0,2837$ нм), Cu ($a_{\text{табл}} = 0,3615$ нм), M_6C ($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$) ($a = 1,128$ нм) и $M_{12}C$ ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) ($a = 1,089$ нм) (рис. 3, а). Спекание сплава системы WC-Cu-Co, модифицированного наноразмерными частицами АШ-А, приводит к существенным изменениям в фазовом составе спеченного сплава (рис. 3, б). В частности, в сплаве не обнаруживаются частицы фазы M_6C ($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$) и $M_{12}C$ ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$). Кроме этого в сплаве регистрируется присутствие графита. Твердость спеченного с

добавлением частиц АШ-А сплава системы WC-Cu-Co при этом существенно возрастает по сравнению немодифицированным сплавом и составляет $HV = 3910 - 4100$ МПа, а пористость спеченного модифицированного сплава несколько возрастает (2,0 – 2,5 %).

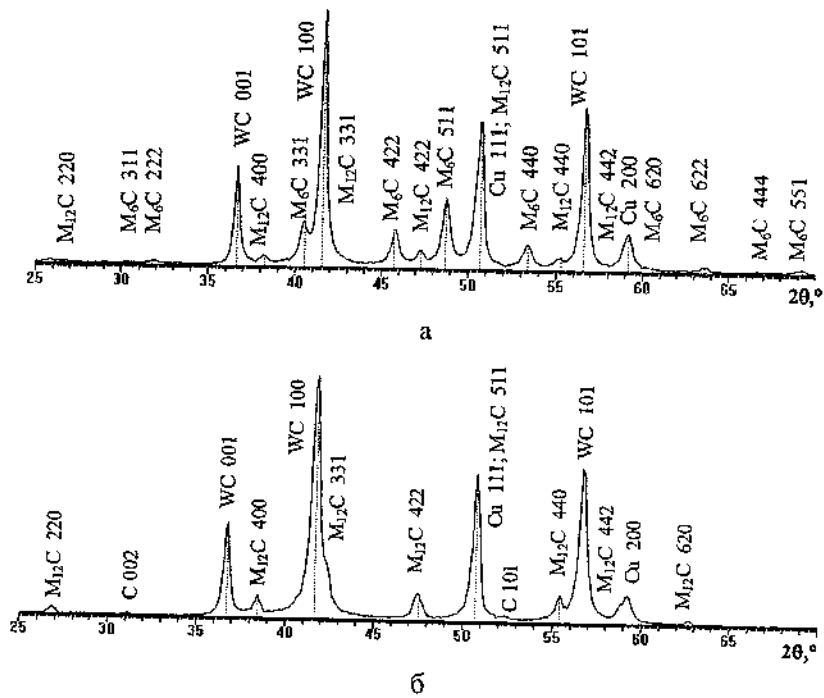


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_{α}) сплава системы WC-Cu-Co: а – без АШ-А; б – 1,0 мас. % АШ-А

Анализ морфологии элементов структуры для сплава системы Cu-Sn показал, что в немодифицированном сплаве частицы первичных кристаллов α -фазы твердого раствора олова в меди имеют размер 6 – 10 мкм, а вторичные игольчатые выделения в эвтектиде имеют длину игл до 8 мкм. При введении в сплав наноразмерного модификатора АШ-А размер первичных кристаллов твердого раствора уменьшается до 3–6

мкм. Более существенное влияние наноразмерный углеродный модификатор оказывает на размер вторичных кристаллов, длина игл которых уменьшается до 0,8–3,0 мкм, а часть вторичных кристаллов α -фазы твердого раствора приобретает глобулярную форму (рис. 4, а, б).

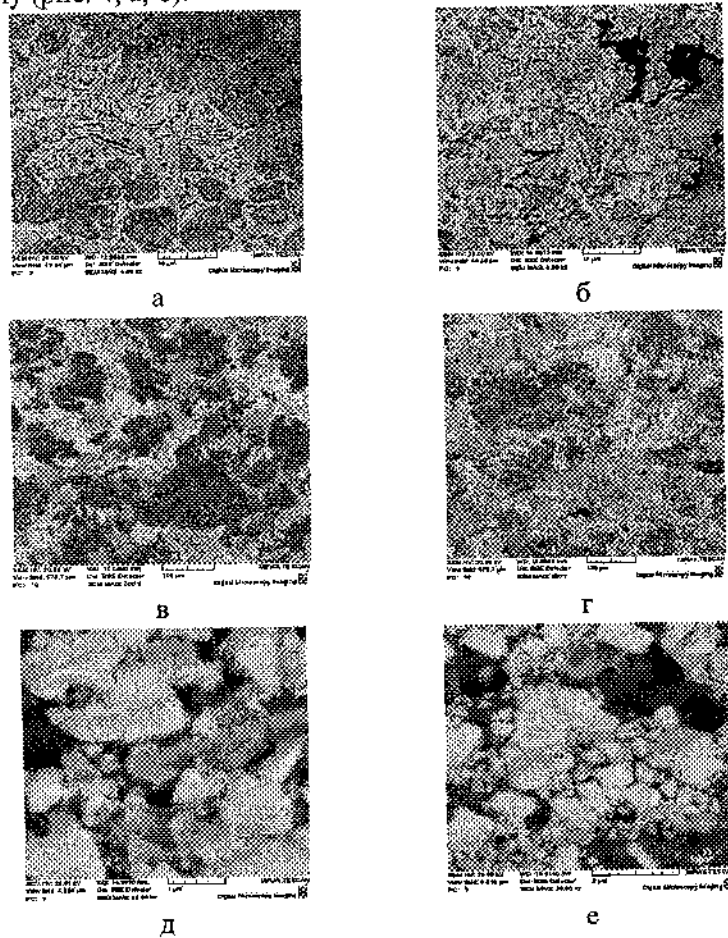


Рис. 4. Микроструктура сплавов систем Cu-Sn (а, б), Fe-Cu-Sn-Co-Ni (в, г), WC-Cu-Co (д, е) с различным содержанием добавки АШ-А: а, в, д – 0; б, г, е – 1,0 мас. % (СЭМ, в обратно отраженных электронах)

При введении модификатора АШ-А происходит изменение фазового состава сплава и количественного соотношения фаз, при этом наблюдается уменьшение количества эвтектоида на основе железа и увеличение концентрации фаз с высокой твердостью (интерметаллид $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ и цементит Fe_3C). Изменений в параметрах кристаллических решеток твердых растворов $\alpha\text{-Fe}$ и Cu не происходит, но наблюдается уменьшение параметра решетки Ni , обусловленное, вероятнее всего, уходом из решетки атомов Sn и Cu . По границам зерен происходит образование дисперсных включений на основе железа, предположительно карбидов, размером 0,2–0,5 мкм и остаточного углерода в виде графитосодержащих конгломератов размером до 1,2 мкм. Существенного изменения размера зерен не наблюдается, однако уменьшается размер локальных областей, обогащенных железом с 100–180 мкм (при $C_{\text{АШ-А}} = 0$) до 50–70 мкм (при $C_{\text{АШ-А}} = 1,0$ мас.%) (рис. 4, в, г).

В модифицированном сплаве системы WC-Cu-Co в расплавленной эвтектике, образуемой кобальтом с карбидом вольфрама, наряду с нерастворенными частицами WC присутствуют дисперсии углерода, которые выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации и способствуют измельчению формирующихся карбидных частиц. При этом повышенное количество углерода в модифицированном сплаве инициирует преимущественное образование более пластичного карбида $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. В результате структура модифицированного сплава системы WC-Cu-Co представляет собой крупные кристаллы карбида вольфрама, окруженные мелкими кристаллами WC в связке из твердого раствора кобальта в меди с отдельными частицами карбидов $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Размер частиц первичных WC с добавлением углеродного модификатора уменьшается в среднем от 2,0–3,0 мкм до 0,8–1,2 мкм. При этом размер вторичных кристаллов WC находится на уровне 0,13–0,19 мкм и практически не зависит от концентрации АШ-А. Размер двойных карбидных частиц

$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ при модифицировании сплава уменьшается в среднем с 1,2–2,3 мкм до 0,5–1,0 мкм при одновременном повышении их содержания в сплаве. Размер графитовых включений для с повышением концентрации модификатора АШ-А увеличивается и для $C_{\text{АШ-А}}=1,0$ мас.% составляет 0,5–1,2 мкм. (рис. 4, д, е).

Изучение влияния концентрации наноразмерной добавки на микротвердость модифицированных сплавов системы Cu-Sn показало, что при малом содержании АШ-А (до $C_{\text{АШ-А}} = 0,5$ мас.%) величина микротвердости возрастает за счет увеличения содержания твердой интерметаллической фазы $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ от $H_{\mu} = 2240$ МПа (для $C_{\text{АШ-А}}=0$) до $H_{\mu} = 2670$ МПа (для $C_{\text{АШ-А}} = 0,5$ мас.%), а при дальнейшем повышении концентрации добавки АШ-А ее уровень начинает падать до $H_{\mu} = 1780$ МПа (при $C_{\text{АШ-А}} = 1,0$ мас.%), что обусловлено, по-видимому, увеличением пористости сплава и формированием несплошностей. Твердость спеченного сплава Fe-Cu-Sn-Co-Ni без АШ-А составляет $HV = 2450\text{--}2470$ МПа, пористость 1,0–1,5 %. Спеченный с добавками АШ-А сплав характеризуется более высоким уровнем твердости ($HV=2510\text{--}2850$ МПа) при несколько возросшей пористости по сравнению со сплавом без АШ-А (2,5–3,0%). При этом максимальная твердость фиксируется для $C_{\text{АШ-А}} = 0,75$ мас.%. Некоторое повышение твердости сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni с добавкой АШ-А может быть обусловлено появлением в его составе частиц цементита. При этом, как в случае со сплавом системы Cu-Sn, часть пор заполнена графитосодержащими конгломератами, образовавшимися из нерастворившейся доли алмазно-графитовых частиц АШ-А. Твердость спеченного сплава системы WC-Cu-Co без добавки АШ-А составляет $HV = 3260\text{--}3280$ МПа. Пористость в количестве 1,5–2,0 % представлена в виде отдельных пор, рассеянных по всему сечению образца. Твердость сплава системы WC-Cu-Co, спеченного с добавлением частиц АШ-А, существенно возрастает по сравнению немодифицированным сплавом и составляет $HV = 3910\text{--}4100$ МПа, при этом максимальная

твердость соответствует сплаву с содержанием модификатора 0,75 мас.%. Для спекаемых сплавов, компоненты которых не образуют с углеродом фаз внедрения или химических соединений, введение наноразмерной алмазно-графитовой добавки повышает пористость спека и мало сказывается на повышении его твердости. Для сплавов, способных образовывать с углеродом твердые растворы или упрочняющие карбидные фазы, наноразмерная алмазно-графитовая добавка приводит к увеличению твердости спекаемых композитов на 15–25 % при практически не изменяющейся пористости.

Результаты механических испытаний образцов спеченных сплавов на сжатие, представленные в таблице 1, показывают, что в случае сплавов системы Cu-Sn добавление в спекаемую шихту добавок АШ-А приводит к некоторому снижению прочностных свойств, твердости и пластичности спеченного сплава. Причиной снижения механических свойств может являться возрастание пористости сплава и выделение в сплаве дополнительного количества интерметаллической фазы δ -Cu₄₁Sn₁₁, повышающей хрупкость сплава. Для сплава системы Fe-Cu-Sn-Co-Ni обнаруживается некоторое повышение прочностных свойств в случае его модифицирования добавками АШ-А (табл. 1).

Таблица 1

Результаты испытаний на сжатие спеченных сплавов

| Марка металлической связки | Предел текучести, МПа | Деформация, % | Предел прочности, МПа | Твердость HV, МПа |
|----------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-------------------|
| M2-01 | 527,9 | 21,49 | 889,36 | 2240-2260 |
| M2-01+1мас.%АШ-А | 511,9 | 12,88 | 685,26 | 1780-1820 |
| M6-02 | 621,2 | 18,86 | 1 075,54 | 2450-2470 |
| M6-02+1мас.%АШ-А | 747,5 | 20,79 | 1 317,61 | 2510-2530 |
| M6-14 | 833,6 | 13,27 | 1 097,03 | 3260-3280 |
| M6-14+1мас.%АШ-А | 1020,5 | 11,27 | 1 275,01 | 3910-3930 |

Вероятно, в данном случае повышение прочности модифицированного сплава за счет выделения частиц цементита превалирует над негативными с точки зрения прочностных свойств спеченного материала явлениями, связанными с возрастанием пористости. Повышение пластичности модифицированного сплава может быть обусловлено измельчением его зернистой структуры.

Спеченный сплав системы WC-Cu-Co имеет высокие механические характеристики, а модифицирование порошковой шихты WC-Cu-Co добавками АШ-А приводит к существенному увеличению количества содержащейся в спеченном сплаве фазы $M_{12}C$ (Co_6W_6C) при низком уровне пористости спека и сопровождается возрастанием прочностных характеристик и твердости этого сплава (см. табл. 1). Указанные особенности механических свойств сплава WC-Cu-Co при спекании порошковой шихты, содержащей добавки АШ-А, обусловлены активным взаимодействием наноразмерных углеродных частиц добавки с частицами WC и Co в процессе интенсивного деформационно-термического воздействия.

Заключение. Установлено, что введение в состав порошковой композиции наноразмерной алмазно-графитовой добавки при спекании способствует изменению фазового состава спекаемых сплавов и формированию более дисперсной и гомогенной структуры. При этом в сплавах, содержащих карбидообразующие элементы, формируются твердые растворы или карбидные фазы. Присутствие углерода наноразмерной добавки способно инициировать формирование в процессе спекания повышенного количества упрочняющих интерметаллических фаз. Показано, что при жидкофазном спекании в процессе кристаллизации порошковых композиций, содержащих наноразмерные алмазно-графитовые частицы, нерастворившаяся доля наноразмерной добавки в виде дисперсных углеродных частиц может выступать в качестве дополнительных центров зарождения кристаллов, что

способствует измельчению структуры. Показано, что для спекаемых сплавов, компоненты которых не образуют с углеродом фаз внедрения или химических соединений, введение наноразмерной алмазно-графитовой добавки повышает пористость спека и мало сказывается на повышении его твердости. Для сплавов, способных образовывать с углеродом твердые растворы или упрочняющие карбидные фазы, наноразмерная алмазно-графитовая добавка приводит к увеличению твердости спекаемых композитов при практически не изменяющейся пористости.

Литература

1. Витязь, П.А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 527 с.
2. Мейлах, А.Г., Рябова, Р.Ф. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 1. – С. 70 – 73.
3. Дьячкова, Л.Н., Лецко, И.Н. // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2007. – № 3. – С. 21–26.
4. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Sets 1-34. JCPDS. Swarthmore. Pennsylvania. USA1948-1984.

**НАНОСТРУКТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПВДФ+ ZnS**

**А.М. Магеррамов, М.А.Рамазанов, А.Х. Мустафаева,
К.Ш.Джаббарова**

Бакинский государственный университет, г.Баку, Азербайджан
e-mail: mamed_r50@mail.ru

В настоящее время проблема создания полимерных нанокомпозитов содержащие частицы полупроводника представляют собой весьма актуальную задачу. Анализируя возможность формирования наноструктур в полимерных системах, в первую очередь следует обратить внимание на особенности строения и структур полимерных молекул. Физико-механические свойства полимерных систем зависят в первую очередь от молекулярного строения, но передаются через надмолекулярные образования.

Традиционные подходы к проблеме получения нанокомпозитов можно условно разделить на методы введения готовых порошков неорганического вещества с различной степенью дисперсности в полимер и методы формирования дисперсий неорганического материала непосредственно в объеме полимерных матриц различной природы. В последнем случае решение проблемы создания полимерных нанокомпозитов с наночастицами полупроводника включает в себя два этапа: выбор полимерной матрицы и сам процесс формирования в матрице тонких дисперсий полупроводниковых частиц. Свойства конечного материала определяются как свойствами наночастиц и матрицы, так и природой взаимодействия между ними.

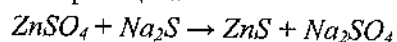
С прикладной точки зрения полупроводниковые наночастицы в полимерной матрице представляют собой перспективный класс новых материалов, обладающих

уникальными электронными, оптическими и каталитическими свойствами [1].

В последние годы появились эксперименты [2, 3], в которых наночастицы полупроводниковых соединений могут быть выращены в объеме полимерной матрицы, и их образование может быть непосредственно детектировано по спектрам оптического поглощения.

Методика эксперимента.

В работе для получения нанокomпозиционного материала использовался метод матричной изоляции: наночастицы ZnS формировались с помощью химических реакций в полимерной матрице. Для получения наночастиц были использованы обменные твердофазные реакции:



Такой способ получения полимерных нанокomпозитов весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ. Во-первых, это внедрения частиц в объем полимерной матрицы непосредственно в момент их образования, возможность направленно менять средний размер наночастиц в процессе выращивания в широких пределах от десятков до нескольких сотен нанометров. Во-вторых, полученные нанокomпозиты характеризуются высокой гомогенности структуры и оптической прозрачности, и, наконец, важное преимущество рассматриваемого способа синтеза заключается так же в том, что формирование наночастиц происходит без участия стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности наночастиц и экранируют их.

В качестве матрицы использовался порошок поливинилиденфторида (ПВДФ) с размером частиц 0.5-1мкм. Большой удельной поверхностью полимера позволяет использовать его без значительной обработки для иммобилизации наночастиц. Получения нанокomпозиции ПВДФ+ZnS в соответствии с методом матричной изоляции проводился в две стадии:

1. Приготовление растворов сульфата цинка и сульфида натрия с концентрацией – 0.1M, 0.5M и 1M.

2. Проведение обменные реакции в полимерной матрице.

В первую очередь к определенному количеству порошка ПВДФ было добавлено 50 мл раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0.1 M. Далее, колба помещалась в механическую мешалку на 30 мин. После чего порошок фильтровался и сушился в течение суток. На следующем этапе к полученному сухому порошку было добавлено 50 мл раствора Na_2S с концентрацией 0.1M., 0.5M. и 1M. После чего опять было помещено на 30 мин. в механическую мешалку. Фильтрация и сушка повторялось тем же образом. Порошкообразные продукты по внешнему отличались по цвету: от белого для малых концентраций ZnS до светло-серого для больших концентраций.

При воздействии γ облучении в полимерном материале происходит отделение атомов водорода от молекул, в месте отделения образуются функциональные окислительные центры. Эти центры в свою очередь обеспечивали эффективного и равномерного внедрение ионов металла по объему материала: ионы цинка - из раствора к окислительным группам в полимере, ионы серы - из раствора в объеме полимера к иону цинка. Формирования наночастиц ZnS непосредственно в полимерной матрице помогает в значительной мере избежать процесса их слипания.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ под давлением 15 МПа в течение 8-10 мин. из этих порошков были получены образцы нанокомпозиции ПВДФ+ ZnS в виде пленки, с дальнейшим охлаждением: медленном режиме (а), помещением изготовленных пленок в смеси лед-вода (б) и в жидкую азотную среду (в). Синтезированные нанокомпозиты ПВДФ+ ZnS при различных технологических режимах и с различным содержанием наночастиц полупроводника представляют собой тонкие

окрашенные пленки толщиной ~130нм. Цвет пленок меняется по мере увеличения концентрации наночастиц сульфида цинка: от светло-коричневого до коричневого.

Методом атомно-силовой микроскопии были определены размеры и распределение наночастиц ZnS в полимерной матрице ПВДФ. Также исследовались фотолуминесцентные свойства нанокompозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов и от технологического режима получения на приборе Cary Eclipse.

Результаты и их обсуждение.

Способ наноструктурирования позволяет комбинировать свойства полимерных и кристаллических веществ. Для оценки размеров наночастиц, образовавшихся в объеме полимерной матрицы, и их распределение применили метод атомно-силовой микроскопии [4]. Экспериментальные результаты показали, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилиденфториде увеличиваются, т.е. в процессе формирования кластеров происходит слияния наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыща. На рис.1 приведены АСМ изображения нанокompозиций ПВДФ+ZnS, полученных из 0,1М; 0,5М; и 1М растворов ZnSO₄ и Na₂S. Это по нашему мнению связано с тем, что с увеличением концентрации растворов большая часть ионов Zn²⁺ и S²⁻ расходуется не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц.

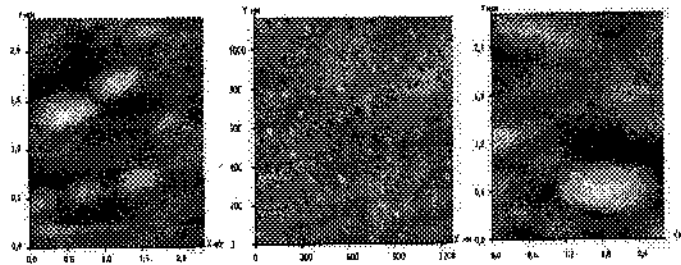


Рис.1 АСМ изображения нанокomпозиций ПВДФ+ZnS, полученных из растворов ZnSO₄ и Na₂S с концентрацией 0,1M; 0,5M; и 1M.

Размеры наночастиц ZnS в матрице ПВДФ приведены на рис.2. Из рисунка видно, что размеры наночастиц ZnS увеличивается с ростом концентрации. Необходимо отметить, что наночастицы ZnS распределены в полимерной матрице равномерно, что соответствует малой вероятности существования процесса агрегации наночастиц. Фотолюминесцентные свойства оптических нанокomпозиционных пленок ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации приведены на рис.3.

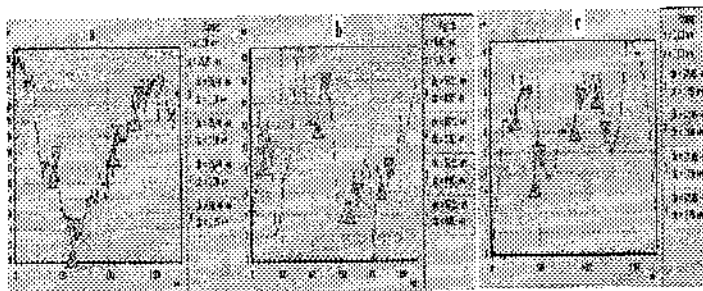


Рис.2. Размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице ПВДФ 0,1M(a); 0,5M(b); и 1M(c).

Более высокая интенсивность спектра поглощения от нанокomпозитов по сравнению со спектрами поглощения от

чистого ПВДФ свидетельствует об их гетерогенном строении и значительном фазовом контрасте (разности плотностей двух компонентов).

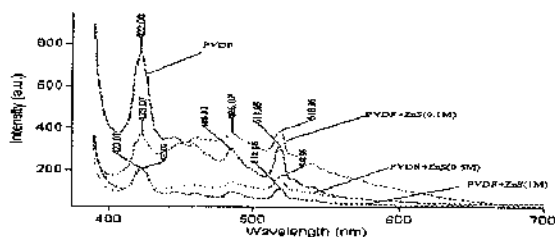


Рис.3. Спектры фотолюминесценции наноконпозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов.

Установлено, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдается изменение в спектрах люминесценции наноконпозиции ПВДФ+ZnS. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников [5] и связано с существованием так называемого кванторазмерного эффекта [6]. При увеличении концентрации и размера наночастиц в матрице приводит к уменьшению интенсивности спектров люминесценции по сравнению со спектрами пленок с малой концентрации наночастиц. Убывание интенсивности люминесценции значительно при высоких концентрациях возможно обусловлено явлением концентрационного тушения и увеличением удельного поверхности наночастиц в полимерной матрице.

Наноконпозиционные полимерные пленки на основе ПВДФ+ZnS были получены при различных технологических режимах: с дальнейшим медленным охлаждением, охлаждением в смеси лед-вода и в азотной среде. На рис. 4 приведены АСМ изображения (формат 3D) наноконпозиций ПВДФ+ZnS, полученных из 0,5M растворов $ZnSO_4$ и Na_2S при различных технологических режимах.

Как видно из рисунка рельеф поверхности образцов по мере шероховатости и по развитию существенно не отличаются.

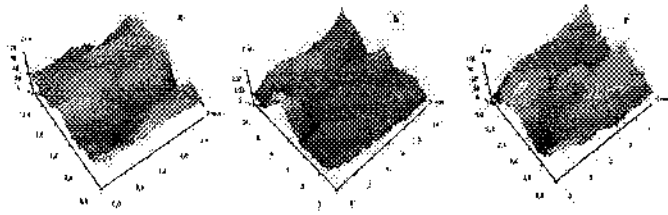


Рис.4 АСМ изображения нанокomпозиций ПВДФ+ZnS (0,5M), при различных технологических режимах: лед-вода (а); азот (b); и мед. (с).

На рис. 5 представлено данные по размерам наночастиц ZnS в матрице ПВДФ полученных при различных технологических режимах.

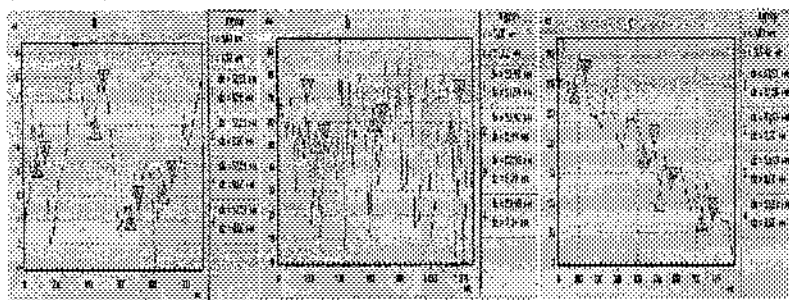


Рис.5.Размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице ПВДФ с концентрациях 0,5M, полученных при различных технологических режимах: лед-вода (а); азот (b); и мед.(с).

Было установлено, что средний размер наночастиц ZnS во всех образцах составляет ~53нм и их структура не зависит от режима их получения. Исследовались фотолюминесцентные свойства нанокomпозиционных пленок ПВДФ+ZnS (0.5M) в зависимости от условий их получение.

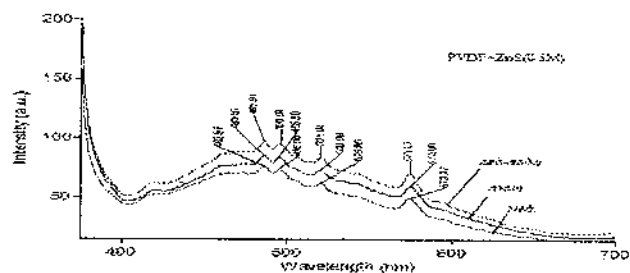


Рис.6. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПВДФ+ZnS (0.5M) в зависимости от технологического режима получения.

На приборе Cary Eclipse также исследовались фотолюминесцентные свойства оптических нанокomпозиционных пленок ПВДФ+ZnS (0.5M) в зависимости от условий их получение. Спектры регистрировались в диапазоне 350-700нм. Образцы возбуждались с длиной волны $\lambda=360$ нм и измерение проводились при комнатной температуре.

Из рисунка видно что, технологический режим синтеза полимерных нанокomпозиционных пленок существенно не влияет на спектральное распределение фотолюминесценции нанокристаллов. Сравнительно низкое различие интенсивностей спектров поглощения доказывает, что в нашем случае спектральные свойства наночастиц слабо зависят от способа получения нанокomпозитов.

Литература

1. Уваров, Н.Ф, Болдырев, В.В // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307 – 326.
2. Екимов, А.И. Оптические свойства полупроводниковых микрорекристаллов / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 40, № 8. – С. 337 – 340.

3. Ekimov, A.I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, ALL. Efros, A.A. Onushchenko // Solid State Communication. – 1995. – Vol. 56, № 11. – P. 921 – 924.
4. Magerramov, A.M., Ramazanov, M.A. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, no. 3. – P. 281.
5. Mittelman, D.M. [et al.] // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1994. – Vol. 49. – P. 14435.
6. Ролдугин, В.И. // Усп. химии. – 2000. – Vol. 69. – С. 899.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| <i>П.А. Витязь, Э.М. Шпилевский, В.С. Урбанович.</i> Наноматериалы: от научных разработок к широкомасштабным инновациям | 3 |
| <i>В.А.Лабунов, Ф.Ф.Комаров, В.А.Карпович, В.Н.Родионова, И. В. Комиссаров, В.Б.Карпович, П.Г. Становой, О.В. Танана, А.В Марковский.</i> Электромагнитные характеристики наноуглеродных композитных материалов в свч диапазоне | 14 |
| <i>И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, Г.М. Фазлеева, Т.А. Желонкина, К.Ш. Латыпов, А.Т. Губайдуллин, В.В. Япилкин, Н.П. Коновалова, Н.Б.Мельникова, О.Г.Синяшин.</i> Синтез новых производных фуллерена и перспективы их практического применения | 23 |
| <i>А.И. Комаров, В.И. Комарова, С.Д. Куц, В.М. Ойченко.</i> Синтез γ - Al_2O_3 -керамики и исследование трибоформируемой под воздействием фуллеренов субструктуры ее тонких поверхностных слоев | 33 |
| <i>Л. Дидух, Ю. Скоренький, О. Крамар, Ю. Довгопятый.</i> Мотт-хаббардовская локализация в модели электронной подсистемы легированных фуллеридов | 42 |
| <i>Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, Б.М. Гинзбург, Д. Шерматов, И. Махмудов, Ш. Акназарова, Л. Туйчиев, С.З. Хосейн Ободи.</i> Влияние добавок фуллерена и гамма-облучения на деформационно-термическое поведение структуры ски-3 | 49 |

| | |
|---|----|
| <i>Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин.</i> Квантово-химическое моделирование процесса образования цвиттер-ионов у эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов 1,2-(NH ₃)@C ₁₈₀ (HR), 1,2-(NH ₃)@C ₂₄₀ (HR) и 1,2-(NH ₃)@C ₅₄₀ (HR) | 56 |
| <i>М.А. Брич, К.В. Добрего, Л.И. Красовская.</i> Молекулярно-динамическое моделирование структурных изменений фуллерита при высоком давлении | 62 |
| <i>В.В. Филиппов, Б.Г. Шулицкий, И.А. Кашко, А.В. Агаишков.</i> Термическая сепарация фаз объемно-распределенного гетероперехода на основе фуллерена | 69 |
| <i>В.В. Ковалевский.</i> Шунгит — природный фуллереноподобный углерод: структура, свойства, модификация, новые направления использования | 74 |
| <i>Э.М. Шпилевский, М.Э. Шпилевский, Д.И. Елисеев, Л.Л. Сальников, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш.</i> Свойства пленок фуллерита C ₆₀ с примесью титана разной концентрации | 80 |
| <i>В.Ф. Королович, И.И. Адаменко, Ю.И. Прилуцкий, Э.М. Шпилевский.</i> Теплофизические свойства водных систем с одностенными углеродными нанотрубками | 86 |
| <i>Е.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В.А. Брусенцов, Н.Е. Корниенко, В.В. Стрельчук, Э.М. Шпилевский.</i> Полимеризация фуллеритов C ₆₀ при легировании атомами металлов | 92 |

| | |
|--|-----|
| <i>Ф. Опруненко, И.П. Глориозов, А.Ю. Васильков.</i> Изучение динамического поведения комплексов переходных металлов с фуллереном C_{60} методом DFT | 98 |
| <i>Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, С.А. Баскаков.</i> ИК и КР спектры фуллеритов $(CH_4)_{0,56}C_{60}$ и $(C_2H_2)_{0,23}C_{60}$ | 104 |
| <i>И.В. Воцула, В.А. Длугуневич, А.Ю. Жумарь, Э.М. Шпилевский, В.М. Елинсон.</i> Двухнаправленные коэффициенты пропускания пленок хитозана и композиции хитозан- C_{60} при освещении их бесселевым и многомодовым пучками линейно поляризованного излучения | 111 |
| <i>Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, С. Табаров, Ш. Акназарова, А. Мухамад, Д. Шерматов, Л. Туйчиев, С.З. Хосейн Ободи.</i> Кристаллосольваты фуллерена C_{60} в некоторых полимерах | 117 |
| <i>В.А. Бородуля, О.С. Рабинович, А.Н. Блинова, В.Л. Кузнецов, А.И. Делидович.</i> Моделирование каталитического синтеза углеродных нанотрубок в кипящем слое | 122 |
| <i>И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, Н.В. Богуш.</i> Влияние ультрадисперсного алмаза на начальные стадии электрокристаллизации серебряных покрытий | 129 |
| <i>А.Г. Колмаков, А.А. Зверев, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, М.Л. Хейфец, С.В. Кухта.</i> Описание структуры наноматериалов с использованием мультифрактального и вейвлет-анализа | 135 |

| | |
|---|-----|
| <i>Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий, Г.Д. Ильницкая, Г.К. Козина, Л.А. Фролова.</i> Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок | 141 |
| <i>В.П. Казаченко, И.В. Рязанов, Г.К. Жавнерко.</i> Электрофизические свойства полимерных покрытий фуллерена C ₆₀ , сформированных методом электроно-лучевого диспергирования | 147 |
| <i>Е.В. Полункин, Р.С. Жила, Т.М. Каменева, П.А. Трошин.</i> Кинетические исследования процессов окисления органических соединений в присутствии экзомодифицированных фуллеренов | 154 |
| <i>Л.В. Баран.</i> Влияние термического отжига на структурно-фазовое состояние пленок олово-фуллерит | 160 |
| <i>П.А. Борисова, С.С. Агафонов, В.П. Глазков, Н.П. Дьяконова, В.А. Соменков, Т.А. Свиридова.</i> Особенности механоактивации и исследование фазового перехода в аморфных фуллеритах C ₇₀ | 167 |
| <i>С.С. Агафонов, П.А. Борисова, В.П. Глазков, В.А. Соменков.</i> Фазовые переходы в аморфных фуллеритах | 174 |
| <i>L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, I.V. Blonskyu, I.M. Bolesta, M.R. Pavlyk.</i> Structure and luminescence properties of nanosystems based on carbon nanoparticles (C ₆₀ and CNT) embedded in porous silicon matrix | 178 |
| <i>O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, V.P. Dyakonov, V.V. Shapovalov, Yu.Yu. Horbenko.</i> Charge separation in polyphenylacetylene – fullerene nanostructures | 184 |

| | |
|--|-----|
| <i>О.В. Алексеева, Н.А. Багровская, А.В. Носков, А.С. Краев, А.В. Агафонов. Физико-химические свойства полистирольных пленок, модифицированных фуллеренами</i> | 190 |
| <i>Альтишулер Г.Н. Твёрдофазный нанореактор на основе каликсарена для фармации</i> | 196 |
| <i>Л.З. Богуславский, Н.С. Назарова, Д.В. Винниченко, А.Д. Рудь, И.М. Кирьян, Л.И. Иващук. Метод высокочастотного высоковольтного плазмохимического синтеза нанополноценного из газобразного углеводородного сырья</i> | 202 |
| <i>С.В. Алексеев, Д.Н. Игнатъев, А.А. Павлов, М.Л. Таубин, Д.Н. Шестых, А.А. Ясколко. Высокоэффективные источники рентгеновского излучения с катодами из наноматериалов</i> | 208 |
| <i>П.А. Борисова, С.С. Агафонов, В.П. Глазков, Н.П. Дьяконова, В.А. Соменков, Т.А. Свиридова. Особенности механоактивации и исследование фазового перехода в аморфных фуллеритах C₇₀</i> | 215 |
| <i>В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, И.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк, П.И. Колковский. Синтез и свойства нанокompозитных материалов на основе диоксида титана и оксидов переходных металлов</i> | 222 |
| <i>М.А. Рамазанов, М.С. Асланов. Модель Максвелла с учетом наночастиц</i> | 229 |

- Н.И. Сеидов, М.И. Рустамов, Х.Д. Ибрагимов, Э.Б. Зейналов, А.Д. Кулиев, Л.Г. Нуриев, А.З. Алиева, К.М. Касумова.* Синтез углеродных наноструктур из хлоруглеродородов и их применение в качестве катализаторов окисления средних нефтяных фракций 235
- Э.Г. Исмаилов, Ю.Г. Юсифов, У.Н. Керимова, С.М. Гаджизаде, Н.А. Алиев, А.А. Касимов.* Исследование наноструктурированного катализатора разложения воды на основе активированных оксидов алюминия, железа, никеля методами электронного магнитного резонанса, рентгеновской дифрактометрии и рентгенофлюоресцентной микроскопии 242
- Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.Я. Абдуллаева, О.А. Садыгов, Ю.Г. Юсифов, Г.С. Мартынова, Я.А. Аббасов, Р.И. Султанов, Э.Г. Исмаилов.* Структурированные молибденсодержащие углеродные материалы – катализаторы жидкофазного окисления непредельных углеводородов 248
- R.V. Bekarevich, S. Miura, D. Lu, A. Ogino, A.V. Rogachev, M. Nagatsu.* Low temperature growth of carbon nanomaterials using catalytic nanoparticles by microwave-excited surface wave plasma 257
- V.I. Grafutin, E.P. Prokopen, S.P. Timoshenkov.* Nanoobject sizes of defects in porous systems and defective materials according ADAP method 263
- Д.М. Споялэ, И.А. Евтодиев, П.Г. Лозовану.* Электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов слоистые полупроводники АШВ^{VI}/фуллерит C₆₀ 269

| | |
|--|-----|
| <i>Д.А. Андрусенко, Р.М. Бурбело, А.Г. Кузьмич, А.И. Титаренко.</i> Фотоакустическое преобразование в композитных системах на основе пористого кремния | 275 |
| <i>E.V. Sadanov, T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij, V.A. Ksenofontov, A.A. Mazilov.</i> Field-ion imaging of primary carbon nanotubes at far-subangstrom resolution | 281 |
| <i>A.P. Onanko, N.P. Kulish, O.V. Lyashenko, G.T. Prodayvoda, S.A. Vyzhva, Y.A. Onanko.</i> Elastic characteristics of nanocomposites based on polymers and multiwall carbon nanotubes | 287 |
| <i>И.Е. Калашиников, В.В. Ковалевский, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова.</i> Синтез и свойства металлматричных композиционных материалов, содержащих шунгиты с фуллереноподобной структурой | 295 |
| <i>Е.В. Остапова, Г.Ю. Шкуренко, Г.Н. Альтишулер.</i> Нанокompозиты на основе полиметациклофаноктолов как функциональные материалы в химических источниках тока | 309 |
| <i>С.С. Песецкий, С.А. Жданок, А.В. Крауклис, С.П. Богданович, И.Ф. Буяков, В.В. Голубович.</i> Получение и свойства полиэфирных материалов, содержащих добавки модифицированных углеродных наноаполнителей | 315 |
| <i>В.А. Орлович, Н.И. Мухуров, Г.Г. Горох, С.М. Качан, А.Ю. Панарин, И.А. Ходосевич, С.П. Жвавий, С.Н. Терехов.</i> Плазмонные структуры на основе нанопористых матриц для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния | 324 |

| | |
|--|-----|
| <i>А.Е. Перекос, А.С. Василенко, В.З. Войнаш, А.Г. Дубовой, Т.В. Ефимова, В.П. Залуцкий.</i> Фазовый состав и дисперсность нанодисперсных порошков, полученных электрическим взрывом железных проволочек в диэлектрических жидкостях | 331 |
| <i>Л. Баярчимэг, Э.М. Шпилевский, Ф.Ф. Комаров, В.Ф. Стельмах, С.В. Адашкевич, Г. Шилагарди, Ц. Хандмаа.</i> Магниторезонансные свойства углеродных нанотрубок | 338 |
| <i>Л.Е. Евсева, С.А. Танаева.</i> Удельная теплоемкость и температура стеклования полимерных нанокомпозитов | 345 |
| <i>П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, В.Т. Сенють, С.А. Ковалева, Э. Лхамсурен, Х. Цоохуу, В.К. Железняк.</i> Микроструктурный анализ шунгитового углерода после его обработки в условиях высоких давлений и температур | 354 |
| <i>В.Л. Карбовский, В.В. Вишняк, Н.А. Курган, В.Х. Касияненко, А.П. Шпак.</i> Наноструктуры золота на поверхности полупроводников | 361 |
| <i>Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба.</i> Корреляция структуры, состава и оптических свойств фуллереносодержащих гетеросистем при разных условиях их изготовления | 371 |
| <i>Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко, Н.П. Кулиш.</i> Коллективные свойства химических связей атомов Sn, Fe, Ti и др. с фуллеренами C ₆₀ | 377 |
| <i>Л.Л. Васильев, Л.П. Гракович, М.И. Рабецкий.</i> Исследование теплообмена при испарении в капиллярных канавках с пористым покрытием | 384 |

| | |
|--|-----|
| <i>V.V. Goncharenko, P.I. Loboda, M.V. Goncharenko, A.O. Tkachenko, M.Heilmaier.</i> What is the veritable winding angle value of the DNA b-form double helix? | 396 |
| <i>Н.Н.Гоблик, В.В.Гоблик, А.Н.Лиске.</i> Компьютерные модели элементов инфокоммуникационных систем на основе модулированных наноразмерных структур в учебном процессе | 399 |
| <i>Г.Т. Ситкарёв.</i> Структура графитов и фуллеренов | 406 |
| <i>В.И. Жорник, В.А. Кукареко, С.А. Ковалева.</i> Влияние наноразмерных углеродных добавок на структурно-фазовое состояние и механические свойства спеченных сплавов | 412 |
| <i>А.М. Магеррамов, М.А.Рамазанов, А.Х. Мустафаева, К.Ш.Джаббарова.</i> Наноструктурированные полимерные композиты на основе ПВДФ+ ZnS | 424 |

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*
Корректоры *В. М. Иванов, Н. Б. Кучмель, Т. И. Рыбакова*

Подписано в печать 14.06.2011. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 25,7. Уч.-изд. л. 21,5.
Тираж 200 экз. Заказ 288.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0494361 от 16.03.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.