

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И
ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ
В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**



Белорусский государственный университет

ФУЛЛЕРЕНЫ И
ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ

Сборник тезисов докладов

Минск
УП «Технопринт»
2002

УДК 531.4 : 541.1 : 621.3

Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл.— Мн.: УП «Технопринт», 2002.— 224 с. ISBN 985-464-218-6

Руководители группы рецензирования:

член-корр. НАН Б, доктор технических наук,
профессор *В. А. Пилипенко*;
доктор физико-математических наук, доцент *Н. А. Поклонский*

Редакционная коллегия:

академик НАНБ П. А. Витязь,
доктор хим. наук О. А. Ивашкевич,
кандидаты физ. - мат. наук В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский

Представлены тезисы докладов, представленных на II Международном симпозиуме «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (г. Минск, 4-8 июня 2002 г.). Сборник может быть полезен научным сотрудникам, преподавателям, а также аспирантам и студентам физических, химических, медицинских и технических факультетов университетов и других ВУЗов.

ISBN 985-464-218-6

© УП «Технопринт», 2002

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Витязь П. А., Штилевский Э. М., Шур Д. В.</i> Фуллеренсодержащие материалы и перспективы их применения.....	14
<i>Нуретдинов И. А., Губская В. П., Козырев С. В.</i> Биологическое действие препаратов на основе фуллерена.....	17
<i>Kornilov M. Yu., Plakhotnyk V. V., Mikhailenko O. V., Ljubchuk T. V., Reutov D. V., Isaev S. D.</i> A new approach to encoding nanotubes and 6-nanorings	18
<i>Пономарь В. Н., Стельмах В. Ф., Штилевский Э. М.</i> Фуллерены и фуллереноподобные структуры как элементы нанозлектроники.....	20
<i>Гордеев С. К., Корчагина С. Б.</i> Химическое модифицирование углеродных наноматериалов	22
<i>Тарасов Б. П., Мурадян В. Е., Шульга Ю. М., Кричинная Е. П., Куюнко Н. С.</i> Исследование одностенных нанотрубок, полученных электродуговым испарением графита с Co-Ni и YNi ₂	24
<i>Nechaev Yu. S., Alexeeva O. K.</i> The nature and capacity of hydrogen storage in carbon-based structures.....	26
<i>Попов А. П., Бажин И. В.</i> Новые конструкции на основе углеродных нанотрубок.....	29
<i>Poklonski N. A., Bubel' O. N., Kislyakov E. F., Vyrko S. A.</i> Bond alternation in carbon nanotubes	31
<i>Bondarev I. V., Slepyan G. Ya. and Maksimenko S. A.</i> Purcell effect in carbon nanotubes	33
<i>Штилевский М. Э., Штилевский Э. М., Островская Л. Ю., Перевертайло В. М., Матвеева Л. А., Литвин П. М.</i> Адгезия и когезия плёнок Cu-C ₆₀	35
<i>Норматов И. Ш., Мирсаидов У., Шерматов Н.</i> Влияние степени консервации на магнитные свойства наночастиц кобальта.....	36

<i>Штилевский Э. М., Баран Л. В., Штилевский М. Э., Чекан В. А., Окатова Г. П.</i> Внутренние механические напряжения в плёнках титан-фуллерен	38
<i>Объедков А. М., Домрачев Г. А., Титова С. Н., Кириллов А. И., Хоршев С. Я., Каверин Б. С., Калакутская Л. В.</i> Динамика изменения структуры углеродсодержащей оболочки на растущей поверхности нитевидных кристаллов германия при пиролизе $\text{p-В}_{14}\text{Ge}$ в стационарных условиях	39
<i>Штилевский М. Э., Штилевский Э. М., Матвеева Л. А., Литвин П. М., Богорош А. Т.</i> Зарождение и рост фуллеритовых плёнок при конденсации в вакууме	41
<i>Штилевский М. Э., Штилевский Э. М., Баран Л. В., Стельмах В. Ф., Сальников Л. И., Чигринов С. Е., Фоков Ю. Г., Хильманович А. М.</i> Ионная имплантация металл-фуллереновых плёнок	43
<i>Хмыль А. А., Сосновская Л. Б., Куинер Л. К., Малюш М. М.</i> Исследование процесса электрохимического осаждения никеля с фуллеренами	45
<i>Strelets V. V., Lobach A. S.</i> Linear relationship between reduction potentials and electron affinities of fullerenes and their derivatives	47
<i>Карасева И. П., Губская В. П., Сибгатуллина Ф. Г., Янлжик В. В., Морозов В. И., Нуретдинов И. А.</i> Новые производные фуллеренов с реакционноспособными группами	49
<i>Штилевский Э. М., Баран Л. В., Филипенко В. А., Ухов В. А.</i> Перераспределение элементного состава и изменение структуры в плёнках Si-C_{60} при отжиге	51
<i>Кудин В. Г., Макара В. А.</i> Полимерные покрытия, содержащие графит, фуллерен, карбиды металлов	53
<i>Ильющенко А. Ф., Пилинович Л. П., Шеко Г. А., Савич В. В.</i> Получение нанокристаллических порошков диспергацией отработанных керамических мишеней	54

<i>Объедков А. М., Домрачев Г. А., Титова С. Н., Кириллов А. И., Хоршев С. Я., Каверин Б. С., Барханов Е. В.</i> Получение прутков и капсулированных в графитизированные оболочки микрокристаллитов α -Fe при термическом разложении ферроцена	57
<i>Лиопо В. А., Сабуть А. В.</i> Построение моделей фуллереноподобных структур методом проецирования многомерных регулярных решеток	59
<i>Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Якимов В. И., Кузнецов Н. Т., Перепеченых В. И.</i> Применение золь-гель техники для получения допированных графитовых стержней-электродов	62
<i>Окотруб А. В., Дуда Т. А., Булушева Л. Г., Гусельников А. В., Юданов Н. Ф., Абросимов О. Г., Чувиллин А. Л.</i> Синтез и структура фторированных однослойных углеродных нанотруб	64
<i>Юсупова Г. Г., Мусина Э. И., Калинин В. В., Романова И. П., Синяшин О. Г.</i> Синтез фосфорилированных азагомо[60]фуллеренов.....	65
<i>Жданок С. А., Буяков И. Ф., Штилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Ефимов О. Н., Дрозд А. С., Матюшков В. Е., Протазанова Т. М.</i> Синтез фуллеренов и фуллереноподобных структур	67
<i>Дмитренко О. П., Кулиш Н. П., Прилуцкий Ю. И., Родионова Т. В., Матвеева Л. А., Варцемаха Я. И.</i> Структура отожженных вакуумных конденсатов фуллеренов	68
<i>Кабо А. Г., Блохин А. В., Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В.</i> Теплоёмкость кристаллических димеров фуллерена C_{60} в области 300 – 670 К.....	70
<i>Никитин Д. А., Никитин А. В., Лиопо В. А., Струк В. А.</i> Теплопроводность композиционных систем с фуллереноподобными структурами	71

<i>Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Окатова Г. П.</i> Фазовый состав плёнок Si-C ₆₀ , полученных совместной конденсацией в вакууме	73
<i>Шпилевский Э. М., Баран Л. В.</i> Фазовый состав плёнок Sn-C ₆₀ , полученных последовательной и совместной конденсацией в вакууме	75
<i>Сафонова А. М., Шпилевская Л. Е.</i> Формирование наноразмерных структур углерода при карбонизации гидратцеллюлозных волокон, содержащих металлы подгруппы железа	77
<i>Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н., Соловьева Л. В., Ксеневич В. К., Самуйлов В. А., Стельмах В. Ф.</i> Формирование упорядоченных углеродных сетчатых структур	79
<i>Бажин И. В., Попов А. П.</i> Электронная структура комплексов переходных металлов с фуллереном	80
<i>Кабо А. Г., Блохин А. В., Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В.</i> Энтальпии и температуры деполимеризации (C ₆₀) _n	82
<i>Likhtorovich S. P., Nishchenko M. M., Svechnikov V. T., Schur V. D., Dubovoi A. G.</i> Positron annihilation in C ₆₀ fullerenes, carbon nanotubes and graphite	83
<i>Рычков Ю. М., Зайкова С. А., Василевич А. Е.</i> Применение кластерных наномодификаторов в ионно-конвекционных преобразователях	85
<i>Карпушенкова Л. С., Дикий В. В., Павлечко Е. В., Кабо Г. Я.</i> Расчёты термодинамических свойств гидридов фуллеренов C ₆₀ H _{2n} в состоянии идеального газа	86
<i>Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклитский В. И., Байдакова М. В.</i> Структурная организация фуллереноподобного шунгитового углерода	87
<i>Ионов С. П., Кузнецов Н. Т., Севастьянов В. Г., Кецо В. А.</i> Энергетика гетерометаллокомплексов η ⁵ (η ⁶)-π-MS _{60-n} A _n (n=1-5, M=Li и d-элемент) в рамках	

структурно-термодинамической модели и квантово-химических приближений.....	89
<i>Ратникова О. В., Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н., Тарасова Э. В., Евлампиева Н. П.</i> Композиции фуллерена C ₆₀ с водорастворимыми полимерами	91
<i>Литвинов А. Л., Конорев Д. В., Любовская Р. Н., Неретин И. С.</i> Новые молекулярные комплексы фуллерена C ₆₀ с трифенилбензолом.....	93
<i>Редькин А. Н., Маляревич Л. В.</i> Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола.....	95
<i>Кареев И. Е., Бубнов В. П., Лаухина Е. Э., Федутин Д. Н., Кольтовер В. К., Ягубский Э. Б.</i> Проводящие свойства и чувствительность к кислороду эндометаллофуллеренов Y@C ₈₂ и La@C ₈₂	97
<i>Бульчев Б. М., Великодний Ю. А., Шпанченко Р. В., Кульбачинский В. А., Лукин Р. А., Привалов В. И.</i> Фуллериды лантанидов: гетерометаллические сверхпроводники состава M _{3-n} Ln _n C ₆₀ (M — K, Rb; n = 1-3)	100
<i>Кушнер Л. К., Хмыль А. А.</i> Влияние фуллеренов на состав и свойства композиционных покрытий на основе никеля	101
<i>Андреевский Г. В., Клочков В. К., Бордюг А. Б., Довбешко Г. И.</i> Изучение взаимодействия между ДНК и фуллеренами C ₆₀ методом усиленного поверхностью инфракрасного поглощения	103
<i>Мусина Э. И., Юсупова Г. Г., Калинин В. В., Яхваров Д. Г., Романова И. П., Сняшин О. Г.</i> Синтез и необычные редокс-свойства диэтоксифосфорил(фенил)метано[60]-фуллерена.....	105
<i>Шульга Ю. М., Тарасов Б. П., Мартыненко В. М., Мурадян В. Е., Образцова Е. Д., Шур Д. В.</i> Термодесорбция с углеродного наноматериала, обогащенного одностенными нанотрубками.....	107

<i>Байтмбетова Б. А., Бийсенбаев М. А., Мансуров З. А.</i> Физические свойства углеродных нанотрубок	108
<i>Окотруб А. В., Булушева Л. Г.</i> Экспериментальное и квантово-химическое исследование электронных взаимодействий в углеродных наноструктурах.....	110
<i>Шульга Ю. М., Мартыненко М. В., Бубнов В. П., Кареев И. Е., Ягубский Э. Б.</i> Масс-спектрометрическое исследова- ние состава газов, выделяющихся из эндометал- лофуллереновых экстрактов.....	111
<i>Шульга Ю. М., Мартыненко В. М., Скокан Е. В., Шур Д. В.</i> Получение хорошо закристаллизованных фуллеритов методом высаливания	112
<i>Бричка А. В., Приходько Г. П., Бричка С. Я., Огенько В. М.</i> Синтез азотсодержащих углеродных нанотрубок.....	113
<i>Obraztsova E., Bokova, S. N., Dovbeshko G.</i> Study of carbonaceous materials and their interaction with biological molecules.....	117
<i>Ostrovskaya L., Dub S., Milani P., Ralchenko V.</i> Wettability, surface energy and mechanical properties of nanostructured cluster-assembled carbon films.....	119
<i>Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Кириллов А. И.</i> Автомати- зированная установка для получения фуллерен- содержащей сажи	123
<i>Зорин В. П., Кравченко И. Е.</i> Взаимодействие C_{60} с унила- меллярными липидными везикулами.....	125
<i>Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Горюнов А. С., Сухано- ва Г. А., Борисова А. Г.</i> Влияние гидратированных фуллеренов на взаимодействие белок-белок, ведущее к образованию белковых кластеров.....	126
<i>Штилевский Э. М., Штилевский М. Э., Судацова В. С., Дрозд А. С., Матюшков В. Е.</i> Возможности исполь- зования композиционных материалов на основе аллотропных форм углерода	128

<i>Аникина Н. С., Загинайченко С. Ю., Щур Д. В., Батуревич А. Н., Пономаренко О. Г., Витенко Е. И., Матысина З. А.</i> Исследование оптических свойств растворов фуллеренов	130
<i>Ксенович В. К., Самуйлов В. А., Стельмах В. Ф., Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н., Соловьева Л. В.</i> Механизм транспорта заряда в низкоразмерных углеродных сетчатых структурах	133
<i>Джадан Муханнад, Саад Анис, Пальчик Г. В., Стельмах В. Ф.</i> Об использовании терминов и понятий в учебном процессе.....	135
<i>Адашкевич С. В., Акунец В. В., Киранов В. С., Стельмах В. Ф., Михнов С. А.</i> Особенности регистрации ЭПР в фуллереноподобных структурах.....	138
<i>Адашкевич С. В., Акунец В. В., Ерчак Д. П., Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В.</i> Особенности формы линии ЭПР проводящих фуллереноподобных систем	141
<i>Романова И. П., Калинин В. В., Юсупова Г. Г., Нафикова А. А., Яхваров Д. Г., Коваленко В. И., Зверев В. В., Синяшин О. Г., Плеханов П. В., Русинов Г. Л.</i> Пиримидино- и изоциануратозамещенные [60]фуллерены - новый тип органических акцепторов. Синтез, строение и редокс-свойства.....	143
<i>Сазонов М. И., Цыганов Д. Л.</i> Плазматрон с графитовым катодом для получения фуллеренов	145
<i>Perevertailo V. M., Ostrovskaya L. Yu., Matveeva L. A., Litvin O. S., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E.</i> Surface energy of metal-fullerene films	147
<i>Жданок С. А., Буюков И. Ф., Чернухо А. П., Крауклис А. В., Шашков А. Е., Солнцев А. П.</i> Получение углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления	151

<i>Шпак А. П., Карбовский В. Л., Кордубан А. М., Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Баран Л. В.</i> Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия металл-фуллереновых плёнок	153
<i>Адашкевич С. В., Башмаков И. А., Соловьёва Л. В., Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В., Смычник А. Д.</i> Сорбционно-активные фуллереноподобные материалы	154
<i>Помогаев В. А.</i> Спектрально-люминесцентные свойства фуллерена C ₆₀ и вероятности образования гидрофуллеренов	156
<i>Башмаков И. А., Капуцкий Ф. М., Тихонова Т. М., Доросинец В. А.</i> Стимулированное наночастицами металла формирование углеродных анионов	158
<i>Дмитренко О. П., Кулиш Н. П., Белый Н. М., Губанов В. А., Прилуцкий Ю. И., Матвеева Л. А., Варцемаха Я. И.</i> Структура и рамановские спектры плёнок C ₆₀ при отжиге	160
<i>Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Красницкий В. Я., Трубило А. М.</i> Структура и свойства плёнок C ₆₀ , имплантированных ионами бора	162
<i>Свидуневич Н. А., Никольская Н. А., Прудникова Е. И., Окатова Г. П.</i> Структурные изменения в полимерных материалах при микролегировании фуллереном C ₆₀	164
<i>Астапчик С. А., Бондаренко С. Н., Васильев И. И., Кирий Н. Г., Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Прокошин В. И., Цхоохуу Х., Шилагарди Г., Белянин А. Ф., Житковский В. Д.</i> Трибологические и механические свойства композитов с углеродным наполнителем и полимерным связующим	169
<i>Адашкевич С. В., Ивашкевич О. А., Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М., Шункевич Т. М., Солдатов А. Г.</i> Установка для экстракции фуллеренов	171

<i>Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Ветохин С. С., Макогон Ю. Н.</i> Физика углеродных материалов (Программа курса лекций)	173
<i>Лиопо В. А., Михайлова Л. В., Сабуть А. В., Струк В. А.</i> Формирование фуллереноподобных структур в композитах на основе полимеров	175
<i>Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Наумчик В. Н., Рудович Р. В., Петренко С. И.</i> Фуллерены и фуллереноподобные структуры: основные понятия и учебные иллюстрации.....	177
<i>Шпилевский М. Э., Васильев И. И., Хмыль А. А., Дворина Л. А.</i> Электропроводность металл-фуллереновых плёнок	179
<i>Янилкин В. В., Морозов В. И., Настапова Н. В., Губская В. П., Зверев В. В., Нуретдинов И. А.</i> Электрохимия и ЭПР фуллеропирролидинов и фосфорилированных метанофуллеренов	181
<i>Федорук Г. Г.</i> Высокоспиновые парамагнитные состояния в фуллеренсодержащих веществах.....	183
<i>Zverev V. V., Nuretdinov I. A.</i> Influences of addends on electronic and molecular structure of the fullerenes.....	184
<i>Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Мельниченко И. М., Смычник А. Д., Фролков Г. Д.</i> Динамические явления в фуллереноподобных структурах каменных углей.....	186
<i>Чижик С. А., Плескачевский Ю. М., Хмыль А. А.</i> Комплексные исследования наноразмерных структур и слоёв методом микрозондового электро-механического анализа	188
<i>Поклонский Н. А., Бубель О. Н., Кисляков Е. Ф., Вырко С. А.</i> О возможном пути образования фуллеренов и углеродных нанотрубок.....	190
<i>Кулак А. И., Самцов М. П., Кулак Т. И., Кондратюк А. В., Майснер Д.</i> Электрохимический синтез наноструктурированных углеродных материалов	192

<i>Дмитренко О. П., Кулиш Н. П., Поперенко Л. В., Прилуцкий Ю. И., Винниченко Н. В., Юргелевич И. В., Матвеева Л. А.</i> Оптическая проводимость пленок C_{60} при отжиге	195
<i>Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Джадан Муханнад, Жуковский П. В., Матюшков В. Е.</i> Адаптивное управление технологией синтеза фуллеренов	197
<i>Попова С. С., Астафьева Е. А., Поминова Т. В., Денисов А. В., Кулонко Н. С., Мурадян В. Е.</i> Влияние фуллеренов на электрохимические характеристики Li_xC_{60} электродов..	200
<i>Лашинева В. В., Ткаченко Ю. Г., Щур Д. В., Матвеева Л. А.</i> Возможности использования материалов с фуллереновым покрытием в эндопротезах суставов.....	202
<i>Щур Д. В., Боголепов В. А., Адеев В. М., Коваль А. Ю., Пишук В. К., Загинайченко С. Ю., Майстренко М. И., Власенко А. Ю., Матысина З. А., Помыткин А. П., Золотаренко А. Д., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Шпилевский Э. М.</i> Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена	204
<i>Щур Д. В., Каверина С. Н., Загинайченко С. Ю., Майстренко М. И., Власенко А. Ю., Боголепов В. А., Матысина З. А., Золотаренко А. Д., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Шпилевский Э. М.</i> Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами	208
<i>Мурадян В. Е., Криничная Е. П., Моравский А. П., Тарасов Б. П.</i> Электродуговая установка для синтеза углеродных нанотрубок	212
<i>Чеховский А. А., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю., Подсогонный В. И., Адеев В. М., Дубовой А. Г., Майстренко М. И., Власенко А. Ю., Матысина З. А., Золотаренко А. Д., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М.</i> Электросинтез фуллеритов.....	214

Губская В. П., Бережная Л. Ш., Фазлеева Г. М., Шиш-кина Н. И., Зверев В. В., Нуретдинов И. А. Синтез и строение новых бис- и поли-аддуктов фуллера C₆₀....219
Адашкевич С. В., Пальчик Г. В., Стельмах В. Ф., Федотов А. К., Пономарь В. Н. От микроэлектроники к нанотехнологии.....220

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Витязь П. А.

Национальная академия наук Беларуси,
г. Минск, Беларусь, vitiaz@presidium.bas-net.by

Шпилевский Э. М.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Шур Д. В.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
г. Киев, Украина, shurzag@materials.kiev.ua

Молекулы фуллеренов могут объединяться в кристаллы, называемые фуллеритами. Фуллериты являются полупроводниками. Фуллериты могут полимеризовываться, полимеризованные фуллериты обладают высокой твёрдостью. Допируя фуллериты различными примесями, можно получить полупроводниковые материалы с различными энергетическими уровнями примесей, а следовательно, с разными электрическими и оптическими свойствами. Твёрдые растворы различных элементов в фуллеритах могут быть не только полупроводниками, но и проводниками. Свойства твёрдых растворов фуллеренов в кристаллах металлов и полупроводников значительно отличаются от свойств «чистых» кристаллов.

Некоторые атомы и молекулы могут образовывать с фуллеренами химические соединения — фуллериды. Как особый вид химических соединений можно рассматривать молекулы фуллеренов с неуглеродными атомами внутри молекулы — эндофуллерены. Растворы фуллеренов и эндофуллеренов в жидких растворителях — ещё одна группа фуллереносодержащих материалов. На основе металлов и фуллеритов, полимеров и фуллеритов могут быть получены композиционные материалы.

Исследованные свойства фуллеренсодержащих материалов позволяют уже теперь определить перспективы их применения и предсказать новые разработки:

1. Механические свойства:

- тканые материалы специального назначения (ленты, полотна, паруса, канаты, сверхпрочные нити) на основе полимерных молекул, модифицированных фуллеренами;
- радиозащитные материалы на основе графитов, модифицированных фуллеренами;
- бетонополимеры повышенной прочности;
- лёгкие волокнистые графиты, модифицированные фуллеренами, как уплотняющие материалы;
- сверхпрочные (выше твёрдости алмаза) насадки и покрытия для специального инструмента;
- упрочненные и стабилизированные полимерные лакокрасочные материалы;
- полиэтилены с повышенным сроком эксплуатации и хранения;
- полиэтилены трубных марок с повышенной прочностью и эластичностью;
- шины повышенной проходимости.

2. Трибологические свойства:

- присадки к маслам и смазкам, резко повышающие износостойкость пар трения в машинах и механизмах;
- антизадирные составы для узлов, работающих в условиях повышенных нагрузок;
- композиты тормозных колодок скоростных транспортных средств наземного и воздушного транспорта с повышенной теплоотдачей и износостойкостью;
- износостойкие материалы в условиях сухого трения;
- смазочно-охлаждающие технологические составы, увеличивающие срок службы механизмов;
- эффективные добавки в масла;

- покрытия с увеличенным ресурсом на истирание.

3. Электрические свойства:

- сверхпроводники;
- субмикронные резисторы.

4. Сочетание электрических и трибологических свойств:

- композиционные материалы скользящих сильноточечных электрических контактов с повышенным ресурсом работы;
- материалы электродов химических источников тока;
- элементы сверхпроводящих конструкций на основе фуллереновых интеркаляторов.

5. Оптические и радиопоглощающие свойства:

- материалы защитных экранов;
- материалы для технологии «стелс»;
- материалы разветвителей в волоконно-оптических сетях;
- материалы для нелинейной оптики, модуляторы света;
- материалы для защиты от радиации, в том числе солнечной.

6. Сорбционные и каталитические свойства:

- высокоэффективные сорбенты медицинского назначения;
- высокоэффективные катализаторы крекинга и риформинга.

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА

Нуретдинов И. А., Губская В. П.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КНЦ РАН, Россия, in@iorg. kcn. ru

Козырев С. В.

Центр перспективных исследований СПбГТУ,
Санкт-Петербург, kozyrev@spbcas. ru

В обзоре приведены данные о биологической активности органических производных фуллерена, в том числе, впервые полученных авторами. Рассмотрены физические основы биологической активности, реакционная активность фуллерена и его производных по отношению к радикальным частицам, их способность генерировать синглетный кислород, химическая и фотодинамическая активность производных фуллерена по отношению к различным штаммам раковых заболеваний. Обсуждается роль заместителей на растворимость производных фуллерена и пути повышения их биодоступности. Даны сведения о препаратах, проявивших биологическую активность на различных тест-объектах и перспективных для углубленного исследования.

A NEW APPROACH TO ENCODING NANOTUBES AND 6-NANORINGS

Kornilov M. Yu., Plakhotnyk V. V., Mikhailenko O. V.,
Ljubchuk T. V., Reutov D. V.

Kyiv National Taras Shevchenko University
Kyiv, Ukraine, alexm@univ.kiev.ua

Isaev S. D.

The National University Kyiv Mohyla Academy

Toroidal carbon structures (*carbon nanorings*, NR) can be a consequent step to spherical *fullerenes* and cylindrical *nanotubes* (NT). Nanorings as well as two above-mentioned allotropes have also closed aromatic surfaces.

It follows from the Euler theorem that a torus surface can be covered merely with hexagons giving rise to 6-NRs (6 index will be omitted in the further text). In this communication from the unified position we consider structures of NTs and NRs and their encoding as well as determine the chirality and isomer numbers of NRs.

NRs can be constructed by bending, twisting and connecting both ends of NTs. Numbers of hexagons on the small (n) and large (m) NR cross-sections are connected with numbers of C-atoms (a), C-C bonds (b) and the total number of hexagons (h) on the NR surface by the following relationships: $h = nm$, $a = 2nm$, $b = 3nm$. Optimizing structures of NRs showed that owing to strain the small cross-section takes an oval shape. Strain decreases as m/n ratio increases. Real NR molecules must have rather large m/n ratio (20 or more) that is they must include hundreds or more of C-atoms.

Similar to polymer molecules NTs are composed of the same unit chains (UC). The encoding consists in finding and representing the UC that would be the NT or NR invariant, i. e. the reciprocation must take place between NT or NR structures and their codes.

Each UC consists of groupings – basic chains (BC) that have codes $(01)^p(10)^q$, where $p \geq q$. UCs are characterized by three parame-

ters (p, q, w), connected by the following relationships: $p \geq q \geq 0$ are mutually prime nonnegative integer numbers, $w \geq 1$ is an integer. In case of $q = 0$, p parameter can equal only 1. The UCh length equals $L = 2w(p + q)$.

The UCh formation from BCh proceeds according to the following rules: (1) BCh that corresponds to the fixed numbers p and q repeats w times; (2) free ends of the formed UCh are connected by one of the two ways designated by R or S similar to the stereochemical notations of enantiomer configurations. Symbols R and S correspond to enantiomers of the chiral NT, symbol RS corresponds to the achiral structure.

Each NR is unambiguously defined by the set ($p, q, w, \chi, \alpha, \beta, \gamma$) of 6 numeral parameters and one literal chirality index. Here p, q and w were defined above; χ is a literal index which indicates the presence of chirality of the initial NT (R or S) or, in case of $p = 1$, its absence (RS); α is an integer, $\alpha \geq 2$, which equals the number of UChs that NTs or NRs form; β is an integer, $0 \leq \beta \leq w-1$, and γ is any integer, that shows, at which angle NT should be bent when connecting the first and the last UCh. The bending angle is characterized by the $\beta + \gamma w$ number, where γ is the number of total bends, and β defines the bend in the positive direction around the w -fold axis. Bending results in the formation of chiral nanorings even when the initial NT is achiral. For example in case of $\beta = 0$ and $\gamma = 0$ the ends of NT are connected without bending, while in case of $\beta = 0, \gamma = 1$ connecting the NT ends takes place after its bending at 360° like in an example shown on Fig. 1.

The total number of theoretically possible NT isomers as well as of NRs formed by them, regardless of bending, is equal to $L/2$.

Fig. 1 represents an image of chiral carbon nanoring $C_{1344}(1,1,6, R,56,0,1)$ formed by achiral armchair nanotube $(1,1,6,56)$.

The report will be illustrated by coding rules applications, sets of theoretically possible parameters of NTs and NRs ($L \leq 18$) and various examples of corresponding NRs structures together with images of their unit chains.

ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ КАК ЭЛЕМЕНТЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Пономарь В. Н.

НИКТП «Белмикросистемы», г. Минск, Беларусь

Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Открытие фуллеренов и фуллереноподобных структур сокращает разрыв между микроэлектроникой и нанотехнологией. Фуллерены, эндофуллерены, углеродные нанотрубки являются перспективными компонентами для формирования оптоэлектронных систем и элементов, обладающих уникальными электрическими и оптическими свойствами. Такие структуры не только повысят быстродействие, плотность записи информации, уменьшат габариты приборов, снизят потребляемую мощность, но и позволят решить ряд принципиальных проблем (например, высокая устойчивость фуллеренов и фуллереноподобных образований решит проблему деградации свойств структур со временем, и позволит создать принципиально новые электро- и оптомеханические приборы). Фотоиндуцированная полимеризация C_{60} , приводящая к потере растворимости фуллерита в толуоле, открывает возможность использования плёнок фуллеренов для литографии. При использовании плёнки C_{60} в литографическом электронно-лучевом процессе экспериментально получено разрешение в 20 нм для структур на кремнии. Вкрапленные в металлическую или полимерные матрицу фуллерены и фуллереноподобные образования могут образовывать функциональные оптоэлектронные приборы нанометровых размеров, в том числе и со сверхпроводящими свойствами.

Углеродная нанотрубка представляет собой уникальный элемент электроники будущего, так как в зависимости от геометрии нанотрубки (хиральности) электрические свойства могут

меняться на 5 порядков (от полупроводниковых до металлических) без введения дополнительной примеси. В работе [1] сообщалось о структуре, состоящей из цепочки эндофуллеренов $Gd@C_{60}$, помещённой внутри углеродной нанотрубки. Электрические свойства такой структуры сильно отличаются от свойств полых нанотрубок. Это создаёт предпосылки для получения полупроводниковых гетероструктур с разными функциями. Исследование эмиссионных свойств нанотрубок указывает на возможность изготовления холодных катодов нового типа. Имеется даже сообщение о плоском дисплее, созданном на основе многослойных нанотрубок [2]. Матрица из нанотрубок может служить основой плоского дисплея с размером элементов изображения порядка 1 мкм. Углеродная нанотрубка может также служить устройством для записи и считывания информации. Эта идея уже реализована экспериментально. Плотность записи составила 250 Гбит/см².

Литература

1. Hirachara K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 5384.
2. Wang Q. H., Setlur A. A., Lauerhaas J. M., Dai J. Y., Seelig E. W., Chang R. P. H. // J. Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 2912.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гордеев С. К., Корчагина С. Б.

Центральный научно-исследовательский институт материалов,
Санкт-Петербург, Россия, carbid@pop3.rcom.ru

В последние годы проявляется большой интерес к разработкам и изучению углеродных наноматериалов. Активные исследования проводятся в области синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмазов и других типов наноразмерных углеродных материалов. В большинстве случаев разработанные наноматериалы существуют в виде высокодисперсных частиц (реже — в виде тонких плёнок). Это ограничивает практическое применение углеродных наноматериалов, и во многих случаях затрудняет изучение их свойств. Для практического использования очень важно получение наноматериалов требуемой формы и обладающих прочностью, теплопроводностью, электропроводностью и др. То есть, необходимы разработки изделий из наноматериалов различных размеров и форм.

Нами разработаны углеродные композиционные материалы на основе наноалмаза, получившие аббревиатуру NDC (nanodiamond composite) [1]. NDC представляет собой компактный, прочный материал, из которого могут быть изготовлены изделия различных форм. В NDC частицы наноалмаза с размером 4...5 нм связаны в единый композит углеродной графитоподобной матрицей, толщина слоя которой на поверхности частиц — менее 1 нм. Кроме того, в материале сохраняется большая открытая пористость: 45...60 %об. NDC имеют удельную поверхность от 250 до 300 м²/г. За счёт этого роль состояния поверхности материалов существенно сказывается на их свойствах. Поэтому дальнейшее управление свойствами материалов возможно за счёт модифицирования поверхности NDC.

В работе представлены результаты по химическому модифицированию поверхности NDC, созданию на ней оксифункциональных групп, что позволило синтезировать новые наноматериалы, получившие название o-NDC.

o-NDC получали обработкой углеродных нанокомпозитов азотной кислотой при повышенных температурах. Установлено, что o-NDC имеют высокую концентрацию оксифункциональных групп и обладают за счёт этого высокими ионообменными свойствами — 0,3...0,5 ммоль/г.

Наличие на поверхности оксифункциональных групп заметно повышает адсорбцию паров воды на образцах в области малых относительных давлений. Это связано с повышенной концентрацией первичных центров адсорбции у o-NDC, которыми являются оксифункциональные группы.

Химическое модифицирование нанокомпозитов приводит не только к изменению свойств поверхности материалов, но и существенно влияет на другие, объёмные характеристики материалов, например такие, как электрическое сопротивление. Так синтез оксифункциональных групп приводит к заметному увеличению (2...200 раз) электрического сопротивления наноматериала в сравнении с немодифицированными материалами с тем же содержанием графитоподобной фазы. Наблюдается увеличение зависит от типа материала: большее изменение сопротивления наблюдается на NDC с меньшим содержанием графитоподобной фазы.

В работе проиллюстрировано, что модифицирование поверхности углеродных наноматериалов является действенным инструментом для изменения их свойств в широком диапазоне с целью адаптации наноматериалов для различных применений.

Литература

1. Gordeev S. Nanoporous and nanofragmental composite materials // Benedek G. et al. Nanostructured Carbon for Advanced Applications.— Kluwer Acad. Publ., 2001.— P. 71—88.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК,
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ ИСПАРЕНИЕМ
ГРАФИТА С Co-Ni И YNi₂**

Тарасов Б. П., Мурадян В. Е., Шульга Ю. М.,
Криничная Е. П., Куюнко Н. С.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru

В сообщении представлены результаты исследования одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ), полученных электродуговым испарением графитовых стержней, содержащих 10...15 масс.% порошков 3Co/Ni или интерметаллида YNi₂. Содержание аморфного углерода, ОНТ, графитовых и металлических частиц в продуктах электродугового испарения металл-графитовых электродов оценивались методами электронной микроскопии и окислительной термогравиметрии. Диаметр ОНТ вычислялся из полос поглощения в области «дыхательной моды» КР-спектроскопии. Количество и состав металл-содержащих частиц определялись методами химического и рентгенофазового анализов. Содержание фуллеренов в саже определялось полной экстракцией толуолом. Процедура очистки ОНТ включала в себя стадию выделения фуллеренов из полученной сажи экстрагированием толуолом, чередование стадий кислотной обработки и термоокисления на воздухе с постепенным повышением температуры, дегазацию в вакууме при высоких температурах.

Результаты исследования продуктов электродугового испарения графитовых стержней с катализаторами 3Co/Ni и YNi₂ представлены в таблице. Из нее видно, что полученные сажи существенно отличаются по содержанию ОНТ и фуллеренов по среднему размеру ОНТ. Отличаются для использованных катализаторов массы «воротниковой» и «пристеночной» сажи и оптимальные условия синтеза ОНТ.

Таблица 1. Характеристики продуктов испарения.

Сравниваемые характеристики	Катализатор		Без катализатора
	Ni-Co	Ni-Y	
Содержание металлов, ат.% масс.%	0,64+1,9 11,2	1,9+0,95 14,4	—
Выход ОНТ (%) в 'воротнике' в пристеночной саже	15-20 2-3	30-50 10-15	—
Масса (г) 'воротника' пристеночной сажи	0,8-1 3-3,5	0,4-0,7 0,8-1	—
Диаметр ОНТ, нм	~1,2	1,3-1,5	—
Содержание фуллеренов, %	~10	< 1	20
Межэлектродное расстояние, мм	2,5-3	1-2	0,5
Время испарения электрода, мин	~50	12	45
Давление гелия, Торр	650	500	600
Сила тока, А	93	98	115
Скорость испарения, г/мин	~0,2	~0,8	~0,3

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Содержание ОНТ в продуктах электродугового испарения графитовых электродов с YNi_2 - катализатором существенно превышает таковое в случае $3Co/Ni$ - катализатора.

2. Применение YNi_2 - катализатора позволяет получить ОНТ с большим диаметром, чем при использовании $3Co/Ni$ - катализатора.

3. Содержание фуллеренов C_{60}/C_{70} в продуктах испарения графита с YNi_2 - катализатором существенно меньше, чем таковое при использовании $3Co/Ni$ - катализатора.

4. Предложенная методика выделения ОНТ из сажи, содержащей 10...30 % ОНТ, позволяет получать открытые ОНТ чистотой ~70 масс.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 02-03-32962 и 02-03-33226).

THE NATURE AND CAPACITY OF HYDROGEN STORAGE IN CARBON-BASED STRUCTURES

(A critical review of the current literature)

Nechaev Yu. S.

Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Kurdjumov
Institute of Metals Physics; Moscow, Russia; netchaev@online.ru

Alexeeva O. K.

RRC «Kurchatov Institute», Hydrogen Energy & Plasma Technology
Institute; Moscow, Russia; alex@hepti.kiae.ru

Comparing recent reviews [1-3] of experimental and theoretical data on hydrogen storage in carbon-based structures shows that the problem of the nature and capacity of hydrogen storage in these materials is still an open question. In this connection, some substantial aspects of the problem are formulated below, with the aim of further developments. 1) The effect of high stationary concentrations of deformation lattice defects under mechanical alloying [4] on hydrogen solubility (absorption) in graphite exhibits in [5, 6]. Such effect can promote the hydrogen storage capacity of graphite up to 7,4 mass % ($\text{CH}_{0.96}$) at $P_{\text{H}_2} = 1,0$ MPa and the milling temperature (≥ 300 K) [5, 6]. As is shown [6], more than one-half of the absorbed hydrogen atoms form a covalent bond with the carbon atoms (that is, the chemisorption capacity), and the rest absorbed atoms enter into the graphite interlayer and expand the lattice between the graphite layers (that is, an additional absorption capacity). These results are consistent with the data [7] on the storage capacity of fullerenes ($\text{C}_{60}\text{H}_{57}$) at $P_{\text{H}_2} = 7$ GPa and $T = 723$ K. The influence of lattice defects on characteristics of hydrogen sorption processes for multi-walled aligned carbon nanotubes is, particularly, shown in [8]. 2) As is noted in [2], the strong deformation is induced by chemisorbed hydrogen both in nanotubes and in graphite. This can be one of the main reasons of a negligible hydrogen solubility in monolithic or porous graphite, and a reason of the pore shrinking under hydro-

generation observed in a series of works [9]. 3) The physisorption capacity of the materials in question at room temperature and $P_{H_2} \approx 1 \dots 10$ MPa can achieve several mass % [1-3, 10, 11]. 4) In a plenty of works, the volumetric density (capacity) [1] of the structures is not considered. In this connection, the very recent data [12] on both the gravimetric and volumetric energy densities (capacities) of cold pressed (compacted) into tablets single-walled nanotubes are seems rather useful for technological developments.

References:

1. Dillion A. C., Heben M. J. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl. Phys. A* 72 (2001) 133.
2. Meregalli V., Parrinello M. Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon based-materials. *Ibid.* A72 (2001) 143.
3. Tibbetts G. G., Meisner G. P., Olk C. H. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon* 39 (2001) 2291.
4. Nechaev Yu. S. On the micromechanisms of amorphization of metallic materials. *Izvestija Akademii Nauk, Serija Fizicheskaja* 65 (2001) 1507.
5. Orimo S., Majer G., Fukunaga T. et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3093.
6. Fukunaga T., Itoh K., Orimo S. et al. Location of deuterium atoms in nanocrystalline graphite prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 327 (2001) 224.
7. Bashkin I. O., Abrosimova G. E., Antonov V. E. et al. Fullerenes under high hydrogen pressure. *Abstract Booklet of ICHMS'2001, Kiev: ADEF-Ukraine, 2001, p. 687.*
8. Lee H., Kang Y. S., Kim S. H. et al. Hydrogen desorption properties of multi-wall carbon nanotubes with close and open structure. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 577.

9. Cao A., Zhu H., Zhang X. et al. Hydrogen storage of dense-aligned carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 342 (2001) 510.
10. Züttel A., Sudan P., Mauron Ph. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Int. J. of Hydrogen Energy* 27 (2002) 203.
11. Lenardi C., Barborini E., Briois V. et al. NEXAFS characterization of nanostructured carbon thin-films exposed to hydrogen. *Diamond & Related Materials* 10 (2001) 1195.
12. Liu C., Yang Q. H., Tong Y. et al. Volumetric hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2389.

НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Попов А. П., Бажин И. В.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-
Дону, Россия, ib_gnd@mail.ru

Прогресс в химии углеродных нанотрубок привел к созданию наноразмерных, в частности, наноэлектронных устройств. Целью настоящей работы является теоретическое исследование энергетики реакций присоединения как отдельной молекулы бензола к различным нанотрубкам, так и присоединения нанотрубок к различным кристаллическим поверхностям. В качестве объектов исследования были выбраны конструкции, использование которых в наноэлектронике представляется наиболее перспективным.

Для предварительного определения равновесной геометрии использовался эмпирический метод молекулярной динамики – метод Терсоффа-Бреннера. Электронные и химические характеристики изучаемых объектов исследовались с помощью квантово-химических пакетов MOPAC и GAMESS в рамках полуэмпирического метода PM3, который позволяет за разумное время получать основные характеристики изучаемых объектов. Наши вычисления находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и выполненными ранее расчетами.

Результаты расчетов равновесной геометрии и энергии продуктов присоединения бензола к закрытым (5,5)-нанотрубкам показали возможность образования стандартных [2-2] и [2-4] продуктов. На этих данных основывалось тестирование выбранных нами расчетных методов. В отличие от присоединения бензола к фуллерену, присоединение бензола к закрывающей нанотрубку полусфере приводит к значительному искажению начальной геометрии.

Помимо этого, в работе исследуется адсорбция закрытых (5,5)-нанотрубок различной длины на (0001)-поверхности графита и (100)-поверхности кремния. Показано, что равновесное положение закрытой нанотрубки на поверхности графита или кремния получается, когда центр пятиугольной грани нанотрубки располагается строго над атомом углерода или кремния.

Для решения задачи жесткого крепления нанотрубки в направлении перпендикулярном кристаллической поверхности была предложена следующая конструкция: углеродная (6,6)-нанотрубка, растущая из (0001) поверхности графита и образующая с верхним монослоем графита единую конструкцию, подобную башне. Для создания этой конструкции из монослоя графита удалялись 24 атома углерода (три координационные сферы вокруг центра одного из шестиугольников). Оставшиеся на границе почти круглого отверстия 24 атома углерода из четвертой координационной сферы образуют прочные ковалентные связи с 24 атомами, расположенными по краю углеродной (6,6) – нанотрубки. Вблизи основания башни появляются шесть семичленных циклов, что не типично для каркасных углеродных структур, однако в целом конструкция оказывается чрезвычайно устойчивой: энергия связи в 10 – 20 раз превышает энергию адсорбции нанотрубок на поверхности графита.

Помимо этого исследована конструкция из двух рядом расположенных башен. Результат расчета плотности электронных состояний указывает на существенную роль взаимодействия электронных состояний в нанотрубках через подложку. Очевидно, что на графитовом монослое может расти множество нанотрубок, образуя в том числе, и упорядоченные структуры, например, квазидвумерную гексагональную решетку.

Изучена также возможность ветвления нанотрубок. Показано, что три (6,6) – нанотрубки, расположенные под углом 120° могут образовать достаточно прочную конструкцию, которую можно назвать симметричным ветвителем.

BOND ALTERNATION IN CARBON NANOTUBES

Poklonski N. A., Bubel' O. N., Kislyakov E. F., Vyrko S. A.
Belarusian State University, Minsk, Belarus, poklonski@bsu. by

The discovery [1] of superconductivity in 4 E single-walled carbon nanotubes raised a question about mechanism of this phenomenon. The knowledge of the precise atomic structure of carbon nanotubes of the smallest possible diameters is important in treating this question.

Contrary to the case of graphene sheet, where bond alternation is absent [2], one-dimensional structures are subject to Pierls distortions [3]. This phenomenon is well studied for the case of conducting polymers [4]. The possibility of Pierls distortions in carbon nanotubes was evident since very first work [5] predicting this new type of one-dimensional conductors, but quantitative estimate of this phenomenon is lacking till now.

We have performed semiempirical molecular orbital calculations of single-walled achiral carbon nanotubes with smallest possible diameters, namely zig-zag tubes $(n,0)$, where $n = 5 \dots 10$, and armchair $(3,3)$, $(4,4)$, $(5,5)$. We employed modification [6] of MNDO program for infinitely long one-dimensional periodic structures. In all cases bond alternation were essential. The pairs $(8,0)$, $(4,4)$ and $(10,0)$, $(5,5)$ consist of the same amount of carbon atoms, but zig-zag and armchair tubes have different diameters and translation vectors along tube axis. For the same amount of carbon atoms armchair tubes is more stable than zig-zag (energy difference for $(4,4)$, $(8,0)$ pair is 87 kcal/mole).

Bond alternation was found to be large, especially for zig-zag tubes. In the case of $(8,0)$ tube there are two types of bonds: double bond is 1,39 E, and single bond is 1,47 E. Along the circumference of the tube they are arranged in the same fashion as in the all *trans*-polyacetylene.

In the armchair tubes bond alternation along the tube circumference is analogous to the *cis*-polyacetylene, being less in magni-

tude (1,42 E and 1,45 E for (4,4) tube) than in zig-zag ones. Armchair tubes are arranged so, that there is no bond alternation in *trans*-polyacetylene chains along tube axis, contrary to zig-zag tubes, where strong dimerization in *cis*-polyacetylene chains along tube axis exists.

Nanotubes (6,0) and (5,0) show more complex atomic structure. In the case of (5,0) zig-zag nanotube there are short bond (1,40 E) and long bonds of different lengths, ranging from 1,43 E to 1,49 E. Short bonds are directed along tube axis.

In summary on the basis of semiempirical molecular orbital calculations we predict strong dimerization in single-walled carbon nanotubes in similar fashion, that is well known for polyacetylene. It may be essential for explanation of conductive and other properties of carbon nanotubes.

The work was supported by the Basic Research Foundation of Belarus grant F01-199.

References

1. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes / Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang et al. // *Science*.— 2001.— V.292, N.5526.— P.2462–2465.
2. Anno T., Coulson C. A. The structure of graphite // *Proc. Roy. Soc. (London)*.— 1961.— V. A264, N.1317.— P.165–175.
3. Pierls R. E. *Quantum Theory of Solids*.— New York: Oxford Univ. Press, 1955.— p.108.
4. Solitons in conducting polymers / A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. — P. Su // *Rev. Mod. Phys.*— 1988.— V.60, N.3.— P.781–850.
5. Mintmire J. W., Dunlap B. I., White C. T. Are the fullerene tubules metallic? // *Phys. Rev. Lett.*— 1992.— V.68, N.5.— P.631–634.
6. Stewart J. J. P. MNDO cluster model calculations on organic polymers // *New Polymeric Materials*.— 1987.— V.1, N.1 P.53–61.

PURCELL EFFECT IN CARBON NANOTUBES

Bondarev I. V., Slepyan G. Ya. and Maksimenko S. A.
Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University
Minsk, Belarus, bond@inp. minsk. by

Purcell effect, spontaneous decay rate variation of an atom located near media interfaces and/or optical inhomogeneities, was investigated for various types of microcavities, optical fibers, photonic crystals, etc.[1]. The effect took on special significance recently in view of rapid progress in physics of low-dimensional nanostructures. The latter ones possess various types of inhomogeneities which may cause considerable manifestations of the Purcell effect.

The present paper analyzes the Purcell effect for the excited atom placed inside or near the surface outside a single-wall carbon nanotube (CN). We model the excited atom by a two-level system with an electric dipole transition allowed. The atomic dipole moment is assumed to be directed along the CN axis. CN optical properties are described by effective boundary conditions of impedance type[2]. The impedance equation accounts for the direct interband transitions of π -electrons.

Atomic spontaneous decay rate variation factor $\xi(\omega_A) = \Gamma / \Gamma_0$ (Γ and Γ_0 are the spontaneous decay rates of the atom near CN and in vacuum, respectively, ω_A is the frequency of the atomic dipole transition) has been calculated for infinitely long achiral CNs of different radii. The effect of the nanotube surface has been demonstrated to dramatically increase the atomic spontaneous decay rate – by 6 to 7 orders of magnitude compared with that of the same atom in vacuum (see Figure). Such an increase is associated with the nonradiative decay via surface excitations in the nanotube.

The effect predicted can possess various physical consequences. For example, it may turn out to be of practical importance in problems of the laser control of atomic motion[3], yielding the drastic increase of the ponderomotive force acting on the atom moving inside or near the surface outside CN in a laser field.

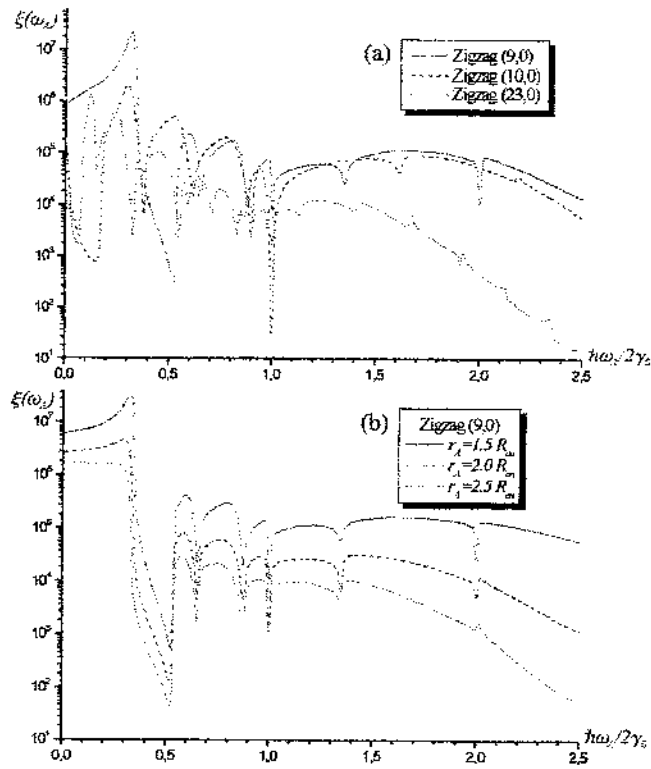


Figure. Factor $\xi(\omega_A)$ for the atom on the axis inside CN (a) and near the surface outside CN (b). Constant $\gamma_0 = 2,7$ eV is the carbon overlap integral.

References:

1. H. T. Dung, L. Knöll, D. — G. Welsh, Phys. Rev. A64, 013804 (2001).
2. G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. Yevtushenko, A. V. Gusakov, Phys. Rev. B60, 17136 (1999).
3. M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum Optics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001).

АДГЕЗИЯ И КОГЕЗИЯ ПЛЁНОК Си-C₆₀

Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Островская Л. Ю., Перевертайло В. М.
Институт сверхтвёрдых материалов имени Бакуля НАН
Украины, г. Киев, Украина, pol@ism.kiev.ua

Матвеева Л. А., Литвин П. М.
Институт физики полупроводников НАН Украины,
г. Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua

Проблемы создания новых композиционных материалов на основе фуллеренов, нанотрубок, других фуллереноподобных структур связаны с взаимодействием этих наноразмерных элементов между собой и со связующим компонентом. Большие значения энергии межфазного взаимодействия между матрицей и наполнителем обеспечивают высокую прочность композиционного материала, а малые значения — высокую пластичность и ударную прочность. Свойства композиционного материала определяется цепочкой «матрица – межфазная граница – наполнитель». Технологическими режимами получения или последующей обработкой можно проводить адсорбционноиндуцированную реконструкцию поверхности частиц наполнителя, понижающую или повышающую поверхностную энергию.

На плёнках фуллерита C₆₀ и композиционных материалов Си-C₆₀ экспериментально показано, что технологическими условиями получения можно изменять размер структурных элементов, изменяя тем самым их адгезионные и когезионные свойства.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КОНСЕРВАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Нормагов И. Ш., Мирсаидов У., Шерматов Н.
Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики
Таджикистан, г. Душанбе, inom@ac.tajik.net

Высокая реакционная способность металлических наночастиц, их большая склонность к взаимодействию даже со средой своего формирования, а также их стремление к самопроизвольному компактированию в обычных условиях стимулируют поиск новых и эффективных методов их консервации и пассивации.

В основе разрабатываемого в данной работе метода лежит принцип, согласно которого при непрерывной бомбардировке низкотемпературной подложки атомами водорода и кобальта на ней происходит формирование гидридных фаз кобальта. При контролируемом отогреве подложки протекает процесс разложения гидридной фазы и в результате образуются металлические частицы кобальта.

Для этого была использована вакуумная установка, основной частью которой является реактор, охлаждаемый жидким азотом (77К). Энергия к устройствам для испарения металла и атомизация водорода в реакторе доставляется с помощью специальных вводов. Скорость испарения металла регистрируется и управляется с помощью электронных весов, вакуумно – соединенных с реактором.

Было обнаружено, что при заметной скорости испарения даже в условиях глубокого вакуума существует возможность взаимных столкновений испаренных атомов кобальта. Такие столкновения могут сопровождаться объединением отдельных частиц и, следовательно, изменением состава паровой фазы.

При наличии атомарного водорода испарение металла осуществляется по механизму, связанному с рекомбинацией атомов водорода на поверхности испаряемого металла, так как при каждом таком акте выделяется 434 кДж/моль энергии.

Было установлено, что в среде атомизированного водорода затрата энергий на испарение кобальта почти 3 раза меньше, чем в вакууме.

В процессе испарения кобальта наблюдалась симбатное уменьшение массы навески и давления водорода в реакторе. Это свидетельствовало о формировании гидридной фазы кобальта на поверхности охлаждаемой подложки.

При отогреве реактора до комнатных температур было обнаружено, что гидридная фаза независимо от степени насыщения водородом разлагается.

Структура полученных частиц исследовалась на электронном микроскопе JEM-1100 CX.

При этом исследовались структуры два типа образцов. Первый тип образцов представлял собой частицы кобальта, полученных после распада гидридной фазы в отсутствие магнитного поля. Второй тип – такого же типа, но формировавшиеся и разлагавшиеся при наличии магнитного поля.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре.

Зависимость размера и магнитных свойств частиц кобальта от степени гидрирования (консервации) представлены в таблице.

Таблица. Влияние степени гидрирования на средний размер и магнитные характеристики частиц кобальта

	Степень гидрирования	Коррелятивная сила, Э	Остаточная намагниченность	Размер частиц,
	1,30	5,7	0,33	120
	0,9	140	0,54	142
	0,65	222	0,54	240
	0,50	249	0,53	290
	0,10	264	0,38	334

ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛЁНКАХ ТИТАН-ФУЛЛЕРЕН

Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Шпилевский М. Э.
Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,
shpilevsky@bsu.by

Чекан В. А., Окатова Г. П.
НИИ порошковой металлургии с ОП,
г. Минск, Беларусь, gpro@mail.ru

Адгезионная и структурная устойчивость тонких плёнок во многом определяется внутренними механическими напряжениями, возникающими на границе раздела фаз.

Плёнки осаждались в вакууме на холодную ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и подогретую ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) окисленную кремниевую пластину Si(111). Исследовались образцы двух типов: трёхслойные Ti-C₆₀-Ti, и однослойные, приготовленные одновременным осаждением титана и C₆₀.

Установлено, что при осаждении трёхслойных плёнок титан-фуллерен-титан на холодную подложку возникают механические напряжения на границе раздела слоёв, приводящие к отслаиванию плёнки. При осаждении плёнок на подогретую подложку формируются адгезионно устойчивые слои. Несмотря на значительное различие коэффициентов линейного расширения титана и фуллерита ($\alpha_{\text{Ti}} = 8,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{C}_{60}} = 40 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) отслаивание не происходит, что может быть объяснено более равномерным распределением механических напряжений по толщине плёнки за счёт диффузионных процессов. В однослойных плёнках титан-фуллерен значения внутренних механических напряжений и адгезионной прочности зависят от молярных долей компонентов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф01-116).

**ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ОБОЛОЧКИ НА РАСТУЩЕЙ
ПОВЕРХНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ГЕРМАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ $n\text{-Bu}_4\text{Ge}$ В
СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Объедков А. М., Домрачев Г. А., Титова С. Н., Кириллов А. И.,
Хоршев С. Я., Каверин Б. С., Калакутская Л. В.
Институт Металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия, ato@imoc.snp.ru

В процессе термического разложения (MOCVD) тетрабутилгермания ($n\text{-Bu}_4\text{Ge}$) ранее [1, 2] наблюдалось образование различных морфологических форм аморфного и кристаллического германия (купола, ленты, волоски, нитевидные кристаллы (НК)), покрытых сплошной углеродсодержащей плёнкой в виде оболочки. До настоящего времени строение тонкой углеродсодержащей оболочки, окружающей НК Ge являлось предметом обсуждения. В настоящей работе проведено исследование последовательного превращения промежуточных углеродсодержащих продуктов тонкой оболочки, окружающей НК Ge в зависимости от температуры и времени пиролиза $n\text{-Bu}_4\text{Ge}$. С помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) показано, что при проведении пиролиза $n\text{-Bu}_4\text{Ge}$ при 400°C в течение двух часов в твердой фазе углеродсодержащей оболочки обнаружены алифатические углеводороды ($1350, 1370, 1430, 1470, 2865, 2930\text{ см}^{-1}$), являющиеся продуктами превращения $n\text{-Bu}$ -радикала. При пиролизе при 400°C в течение четырех часов происходит распад алифатических углеводородных фрагментов с последующим дегидрированием их на поверхности металлического германия как катализатора гидрирования-дегидрирования до ацетилена и, вполне возможно, ароматических моно- и поликонденсированных углеводородов (1550 см^{-1}). После пяти часов пиролиза в твердой фазе продуктов разложения $n\text{-Bu}_4\text{Ge}$ наблюдается образование аморфного углерода ($900,$

980, 1070, 1160 и 1300 cm^{-1}). Это соответствует литературным данным [3], согласно которым полиароматические углеводороды являются предшественниками аморфного углерода при пиролизе углеводородов. РФА образцов нитевидных кристаллов германия, полученных при пиролизе $n\text{-Bi}_4\text{Ge}$ при 600°C в течение пяти часов и протравленных в растворе плавиковой кислоты, также показал наличие кристаллического германия и аморфного углерода. Таким образом, нами показано, что в результате MOCVD процесса разложения $n\text{-Bi}_4\text{Ge}$ рост нитевидных кристаллов германия сопровождается образованием углеродсодержащих оболочек, состав которых претерпевает последовательные превращения. А так как германий не образует устойчивых карбидов германия, то процесс разложения германийорганических соединений протекает путем разделения германия и углерода, что, в конечном счете, приводит к формированию оболочки из аморфного углерода.

Литература:

1. Разуваев Г. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Кочетихина К. Г., Нестеров Б. А. Исследование процесса термораспада германийорганических соединений. // Докл. АН СССР. 1969. Т.188, № 3. С.607-608.
2. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. — М.: Наука, 2000. — 496 с.
3. Wang H. And Frenklach M. Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinilic and aromatic radicals. // J. Phys. Chem. 1994. V.98, N.44. P.11465-11489.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-15-97439), а также по Комплексной Программе РАН "Наноматериалы и супрамолекулярные системы" (проект «Структура и получение наноматериалов») и НИР («Синтез и исследование свойств фуллеренсодержащих металлоорганических структур»).

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЁНОК ПРИ КОНДЕНСАЦИИ В ВАКУУМЕ

Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Матвеева Л. А., Литвин П. М.

Институт физики полупроводников НАН Украины,
г. Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua

Богорощ А. Т.

Министерство образования и науки Украины, г. Киев, Украина

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и атомно-силовой микроскопии изучены процессы зарождения и роста твёрдой фазы фуллерена C_{60} на кремниевых и стеклянных подложках при осаждении в вакууме.

Зарождение плёнок происходит на пересечении линейных дефектов поверхности подложек, что говорит о том, что до конденсации молекулы C_{60} мигрируют по поверхности. Затем зародыши появляются и в других местах линейных дефектов поверхности. Первые зародыши имеют форму бугорков. По мере поступления молекул C_{60} на подложку формируются системы зародышей: звездообразные и цветкоподобные (рис.). Некоторые цветкоподобные образования имеют огранку. Системы зародышей выстраиваются на подложке в прямолинейные цепочки, повторяя расположение линейных дефектов поверхности подложки. Каждую цепочку образуют системы зародышей преимущественно одного типа. Близкорасположенные цепочки с малыми углами между собой образуют колонии.

На начальной стадии конденсация фуллереновых островков контролируется диффузионной подвижностью молекул C_{60} на поверхности подложки и временем их жизни в адсорбционном состоянии. Повышение температуры подложки уменьшает время жизни молекул в адсорбционном состоянии, увеличи-

васт их диффузионную подвижность и тем самым изменяет условия конденсации.

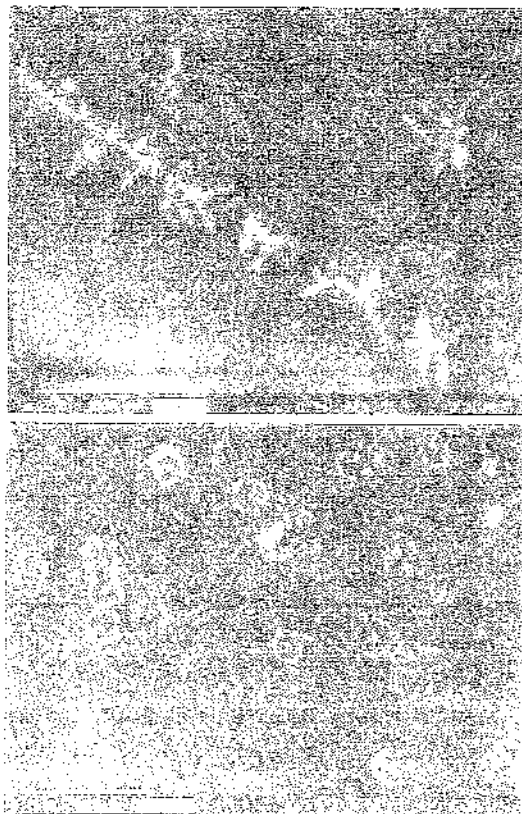


Рис. Системы зародышей C_{60} на кремниевой подложке:
а — звездообразные; б — цветкоподобные.

При дальнейшем поступлении молекул C_{60} на подложку плёнка перестаёт быть островковой и становится сплошной с малой шероховатостью и малой дисперсией размеров зёрен. Зёрна плёнок C_{60} на кремниевой подложке имеют размер около 40 нм и выстроены преимущественно вдоль одного направления (рис.). Плёнки C_{60} на стекле характеризуются менее упорядоченным расположением зёрен.

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Баран Л. В.,
Стельмах В. Ф.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Сальников Л. И., Чигринов С. Е., Фоков Ю. Г.
Институт радиационных физико-химических проблем НАНБ,
г. Минск, Беларусь

Хильманович А. М.
Институт физики НАНБ, г. Минск, Беларусь

Рассмотрены процессы, происходящие при имплантации ионов бора и дейтронов в однослойные и двухслойные плёнки $Cu-C_{60}$, $Ti-C_{60}$, $Sn-C_{60}$. До имплантации в однослойных плёнках компоненты были распределены равномерно. В двухслойных плёнках с подложкой контактировал фуллереновый слой, который был покрыт металлическим слоем.

1. При имплантации ионов бора (энергия 80 кэВ) в плёнки металл-фуллерен с равномерным распределением компонентов происходит образование боридов углерода B_4C и $B_{25}C$, что обусловлено разрушением молекул C_{60} и взаимодействием бора с атомами углерода. При имплантации бора в слоистые плёнки фуллереновые молекулы не разрушаются. Ионы бора теряют большую часть своей энергии во внешнем (металлическом) слое, в результате чего при торможении в фуллереновом слое передаваемая энергия меньше пороговой.

Как в однослойных, так и в двухслойных металл-фуллереновых плёнках имплантация ионов бора приводит к укрупнению зёрен.

2. При воздействии дейтронов с титанфуллереновым слоем происходят следующие процессы:

- 1) накопление дейтерия;
- 2) накопление гелия и испускание нейтронов в результате реакций ${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \text{n}$;
- 3) накопление трития в результате реакций ${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$;
- 4) распад трития;
- 5) накопление изотопа титана в результате реакций ${}^{46}_{22}\text{Ti} + \text{n} \rightarrow {}^{47}_{22}\text{Ti}$;
- 6) образование эндофуллеренов $\text{D}_x@C_{60}$;
- 7) диффузия дейтерия к поверхности и испарение;
- 8) распад фуллеренов;
- 9) возникновение в слое внутренних механических напряжений.

Поскольку объём эндополости C_{60} более чем в 50 раз превышает объём атома дейтерия (34 \AA^3 и $0,6 \text{ \AA}^3$ соответственно), то можно ожидать аккумулирующую способность фуллеренов по отношению к дейтерию. По мере замедления дейтрона при движении в фуллеренсодержащем слое его кинетическая энергия может уменьшиться до значения, достаточного для проникновения в внутреннюю область молекулы C_{60} и недостаточного для выхода из неё.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ С ФУЛЛЕРЕНАМИ

Хмыль А. А., Сосновская Л. Б., Кушнер Л. К., Малюш М. М.
Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»,
Минск, Беларусь, alesvsh@bsuir.unibel.by

Разработка технологии получения новых материалов с заданными составом, структурой и свойствами требует детального изучения механизма включения каждого из компонентов в сплав. Исходя из этого, основная цель настоящей работы заключалась во всестороннем исследовании механизма влияния фуллеренов на кинетику электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля. Осаждение проводили в сульфатно-хлоридном электролите никелирования, в который добавлялась диспергированная в ультразвуковой ванне суспензия фуллеренов. Концентрация фуллеренов составляла 0,05; 0,1; 0,5; 1 г/л.

Для выполнения поставленной задачи были получены потенциодинамические поляризационные кривые зависимости катодной поляризации от плотности тока ($\varphi-i$) и времени осаждения ($\varphi-t$) с помощью потенциостата П-5827М в электрохимической ячейке ЯСЭ-2.

Нами установлено, что введение фуллеренов в электролит незначительно изменяет поляризацию катода. При концентрации дисперсной фазы 0,1 г/л поляризационная кривая $\varphi-i$ смещается в сторону отрицательных значений на 0,02 В, при $C = 0,5$ г/л наблюдается деполяризация катодного процесса, при этом потенциал изменяется на 0,03 В, а дальнейшее увеличение концентрации фуллеренов до 1 г/л вновь приводит к сверхполяризации процесса относительно поляризационной кривой осаждения чистого никеля. Такое поведение катодных кривых объясняется одновременным деполяризующим (вследствие движе-

ния частиц, уноса пузырьков водорода и обновления электролита в прикатодном пространстве) и сверхполяризующим (из-за адсорбции чужеродных частиц, диффузионных ограничений, повышения вязкости электролита) воздействием полидисперсных фуллеренов.

В работе показано, что с увеличением pH раствора процесс идет со сверхполяризацией на 0,07...0,08 В. Такое изменение поляризации обусловлено изменением заряда частиц в результате избытка ионов OH⁻ и повышением количества адсорбированных гидроксидов и частиц фуллеренов на катоде и, следовательно, снижением активной поверхности никеля. Увеличение температуры от 25 до 60 °С приводит к деполяризации катодного процесса на 0,2 В, что можно объяснить увеличением активной поверхности катода за счет абразивного действия частиц фуллеренов. Такое действие частиц способствует десорбции чужеродных веществ с поверхности металла и обуславливает сильное уменьшение перенапряжения и увеличение тока обмена. Это приводит к тому, что никель в присутствии частиц фуллеренов при повышении температуры выделяется при более положительных потенциалах по водороду, хотя перенапряжение выделения водорода на этих металлах невелико.

Анализ поляризационных кривых $\varphi-t$ показал, что покрытие никель-фуллерен осаждается с химической поляризацией, т. е. ни подвод частиц к поверхности катода, ни задержка частицы электростатическими, адгезионными или гравитационными силами на поверхности катода не могут лимитировать процесс образования композиционного покрытия. Самой медленной стадией, определяющей катодную поляризацию, является восстановление ионов никеля и заравнивание частиц фуллеренов металлом.

LINEAR RELATIONSHIP BETWEEN REDUCTION POTENTIALS AND ELECTRON AFFINITIES OF FULLERENES AND THEIR DERIVATIVES

Strelets V. V. and Lobach A. S.

Institute of Problems of Chemical Physics RAS Chernogolovka,
Moscow Region, Russia, strelets@icp. ac. ru

A linear relationship was found between the first reduction potentials (E_{red}^0) and electron affinities (EA) for fullerenes C_{60} and C_{70} , their hydro- ($C_{60}H_{36}$, $C_{70}H_{36}$, $C_{70}H_{44-46}$) and fluoro- derivatives ($C_{60}F_x$, where $x = 18, 36, 46$ and 48 ; $C_{70}F_{54}$) and aromatic hydrocarbons.

$$E_{\text{red}}^0 = -3,04 + 0,81 * EA \quad (1)$$

We assume that the main reason for the existence of a unified linear relationship (1) is the fact that the main contribution to LUMO of fullerenes and their derivatives (MO on which electron is transferred to upon reduction) is the most probably made by MO of the fullerene skeleton.

Equation (1) was used to estimate the unknown values of EA and E_{red}^0 for hydrofullerenes $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$, and $C_{70}H_{44-46}$. Experimental values of E_{red}^0 and EA were taken. The value of E_{red}^0 for $C_{60}H_2$ varies within $-(1,02 - 1,11)$ V (vs. $Fc^{0/+}$, where Fc is ferrocene) depending on the reaction medium, while the unknown value of EA $\cong 2,45$ eV. The value of EA is $1,4 - 1,6$ eV for $C_{60}H_{18}$ (the experimental value was determined using mass-spectrometry of negative ions) and the unknown value $E_{\text{red}}^0 \cong -1,83$ V for this hydrofullerene.

Considering these data and those reported in publications one can conclude that with the increase of a number of H atoms in hydrofullerenes, the values of E_{red}^0 are shifted to negative potentials (reduction is hindered) and the values of EA decrease.

Thus, the E_{red}^0 — LUMO energy level correlation and the unified linear relationship between the E_{red}^0 and EA values for fullerenes and their derivatives found in the present work allow one to use

Eq.(1) to predict one of these values provided the known experimental value of the other one.

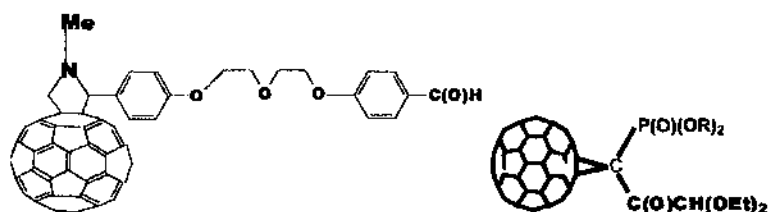
The work was supported by RFBR (grants Nos. 99-03-32260 and 00-03-32086) and the State Scientific Technical Program «Urgent Direction in Condensed Matter Physics» (Direction «Fullerenes and Atomic Clusters»).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

Карасева И. П., Губская В. П., Сибгатуллина Ф. Г.,
Янилкин В. В., Морозов В. И., Нуретдинов И. А.
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КНЦ РАН, Россия, ip@iorg.kcn.ru

При получении производных фуллерена часто происходит нарушение электронной оболочки фуллерена, обусловленное изменением пирамидализации атомов фуллереновой оболочки, электронным влиянием заместителей и другими факторами.

В поисках путей функционализации с наименьшим нарушением электронной структуры исходного фуллерена нами проведены синтезы новых производных фуллерена, содержащих реакционно-способные группы. В данной работе описываются производные метанофуллеренового и пирролидинофуллеренового типа, содержащие карбонильные группы. При этом выбор реакционно-способной группы был обусловлен богатой химией карбонильных соединений.



Соединение пирролидинофуллеренового типа получено по реакции при взаимодействии соответствующего бис-альдегида и саркозина с фуллереном. Производные метанофуллеренового типа получены при взаимодействии соответствующих фосфорилированных кетонов, содержащих различные заместители. В аналогичных условиях фуллерен реагирует с карбанионами бензилхлоркетонов, содержащими карбалкоксигрупп-

пу или алкилкетогруппу, с образованием соответствующих замещенных метанофуллеренов.

Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами (ИК, УФ, ЯМР, ЭПР и ЦВА). Чистота всех полученных веществ контролировалась ВЭЖХ.

**ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ В ПЛЁНКАХ
Cu-C₆₀ ПРИ ОТЖИГЕ**

Шпилевский Э. М., Баран Л. В.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Пилипенко В. А., Ухов В. А.
НИКТИ «Белмикросистемы», г. Минск, Беларусь

Металл-фуллереновые плёнки являются перспективными объектами, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники.

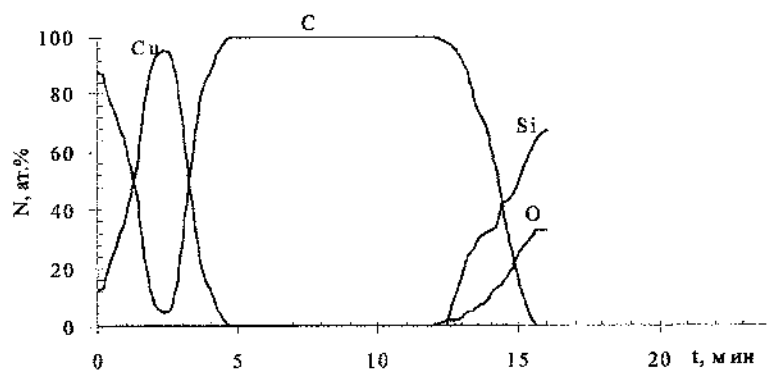
Целью настоящей работы является изучение элементного состава и структурно-фазовых превращений в двухслойных плёнках Cu-C₆₀ при термическом отжиге в вакууме.

Медь-фуллереновые плёнки были получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. На окисленную монокристаллическую кремниевую пластину сначала осаждалась фуллеритовая плёнка толщиной 150 нм путём сублимации фуллеренового порошка C₆₀ чистоты 99,9 % при температуре испарителя 773 К, затем — медная плёнка толщиной 100 нм. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3.0. Определение элементного состава плёнок в виде функции от глубины осуществлялось методом оже-анализа на электронном сканирующем спектрометре «РН-660» фирмы Perkin Elmer (США).

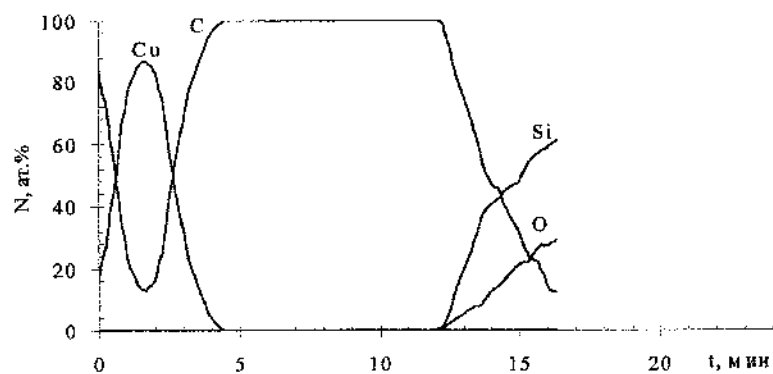
Установлено, что при послойном напылении меди и фуллеренов формируется мелкодисперсная поликристаллическая структура меди и гексагонального плотноупакованного фуллерита, на границе раздела плёнок образуется твёрдый раствор (рис.).

При термическом отжиге двухслойных плёнок ($T = 673$ К, $t = 7$ ч) происходит укрупнение зёрен меди и увеличение кон-

центрации углеродной фазы в меди от 4 % в исходной плёнке до 12 % в отожжённой.



а)



б)

Рис. Оже-спектры послойного распыления тонкоплёночной структуры $\text{Cu}-\text{C}_{60}$, осажденной на окисленную кремниевую подложку: а — исходная плёнка; б — плёнка после отжига при $T=673 \text{ K}$, $t=7 \text{ ч}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф01-116).

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРАФИТ, ФУЛЛЕРЕН, КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

Кудин В. Г., Макара В. А.

Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

kudin@unicyb.kiev.ua

Для получения коррозионноустойчивых, но недорогих покрытий, эксплуатируемых при 300...650 К, часто используют наполненные полимеры. Полимеры должны иметь высокую адгезию к покрываемому изделию, а наполнители обеспечивать стойкость к износу, к действию нагрузок, приводящих к возникновению напряжений и даже трещин. Для получения высококачественных покрытий необходимо создавать композиты, состоящие из различных полимеров и наполнителей.

Использовали такие полимеры: полиуретан, кремнийполиуретан, тефлон. Наполнителями служили порошки графита, фуллерена С-С₆₀, карбиды IVb; Vb; VIb металлов. Размер порошков определяли седиментационным анализом.

Для создания покрытий смешивали определенный полимер с одним из перечисленных порошков и получали «пасту», которую наносили на хорошо очищенную и обезжиренную стальную поверхность. Полученное покрытие высушивали 1...2 суток на воздухе, а покрытия на основе тефлона после высушивания отжигали на воздухе при 350 °С в течение 30 мин. В результате получали твердые покрытия, которые проверяли на устойчивость в дистиллированной воде, насыщенном растворе борной кислоты, в 20 % растворе NaOH и H₂SO₄. Установили, что очень устойчивыми на протяжении более 10 суток были покрытия, содержащие фуллерен и WC.

Установлено, что наибольшую твердость имеют покрытия из Si-полиуретана и WC.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИСПЕРГАЦИЕЙ ОТРАБОТАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

Ильющенко А. Ф., Пилиневич Л. П., Шеко Г. А., Савич В. В.
Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь,
Alexil@srpmi.minsk.by

Рециклинг сырья и расходных материалов в современном производстве занимает важное место. В технологии нанесения тонкопленочных покрытий вакуумными методами, при которых покрытие формируется из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или ионизированном состоянии, наиболее дорогим и расходуемым элементом является мишень. К ней предъявляются высокие требования: она должна строго соответствовать по химическому составу наносимому покрытию; содержать минимально возможное количество примесей и загрязнений, в том числе и адсорбированных газов, а, самое главное, иметь, по возможности однородный размер кристаллов наименьшего размера. В этой связи получение мишеней с нанокристаллической структурой позволит обеспечить наиболее высокое качество покрытий. На размер кристаллов, при прочих равных условиях, наибольшее влияние оказывает размер частиц исходных порошков. Как правило, порошки в наноразмерном диапазоне получают синтезом, например, «золь-гель»-технологией. Однако процессы синтеза длительны, дорогостоящи, а коэффициент использования мишеней в процессах напыления не превышает 30...40 %. Поэтому весьма перспективной является разработка технологии получения из отработанных мишеней нанодисперсных порошков, из которых, при добавлении определенного количества синтетического порошка, станет возможным производство мишеней, пригодных для нанесения качественных покрытий.

Исследования проводили на отработанных мишенях на основе In_2O_3 с добавкой 10 % Sn_2O , предоставленных фирмой Samsung Electronics, Корея.

Предварительный анализ показал, что поверхности мишенной имеют загрязнения – следы металлического припоя. Основной состав загрязнений, помимо металлических In и Sn — Ni и Cu. Для очистки поверхностей разработан процесс, включающий механическое удаление и отмывку в 20 %-ном растворе соляной кислоты при температуре 35...40°C в течение 30 минут. Затем куски мишеней трижды промывались дистиллированной водой и сушились в вакуумном сушильном шкафу.

Дезинтеграция очищенных мишеней проводилась в 3 этапа. Предварительное измельчение в специальном приспособлении на гидравлическом прессе Д2238 при усилии 100...120 т. На этом этапе размер кусков составлял 1...5 мм. Грубое измельчение проводили на инерционно-конусной дробилке МКИ-100. Размер частиц на этой операции достигался 60...1000 мкм. Окончательное измельчение проводили на двух типах струйно-вихревых мельниц – SM-3 и SM-4, отличающихся количеством сопел и углами воздействия газовых потоков на частицы в процессе размола. На мельнице SM-4 до 78 % частиц после помола находилось в диапазоне размеров 300...1500 нм. Причем в этом диапазоне распределение частиц по размерам было практически одинаковым в более узких диапазонах. На мельнице SM-3 удалось получить более мелкие частицы в более узком диапазоне размеров: до 42...46 % — размером 200...300 нм, до 29...33 % — размером 100-200 нм, а лишь остальные 21...29 % частиц в диапазоне размеров 300...1500 нм. Форма частиц, полученная в обоих типах мельниц – преимущественно округлая (не менее 85...90 %). Удельная поверхность измельченного порошка, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет 1,567...1,600 м²/г. Разность в количестве загрязнений в исходном и конечном продуктах не

превышает 1,5 % и связана, главным образом, с абсорбцией газов и паров.

Нерешенной проблемой остается сепарация частиц размерами менее 300 нм от остальной массы продукта размола. Для ее решения необходимо проведение дополнительных исследований, разработка способов, реализующих физические методы разделения. Тем не менее, результаты исследований могут быть использованы при получении нанодисперсных порошков из компактных материалов любого состава и достаточно высокой степени чистоты при использовании для размола осушенных и очищенных инертных газов – аргона, азота и т. п.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРУТКОВ И КАПСУЛИРОВАННЫХ В
ГРАФИТИЗИРОВАННЫЕ ОБОЛОЧКИ
МИКРОКРИСТАЛЛИТОВ α -Fe ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
РАЗЛОЖЕНИИ ФЕРРОЦЕНА**

Объедков А. М., Домрачев Г. А., Титова С. Н., Кириллов А. И.,
Хоршев С. Я., Каверин Б. С., Баранов Е. В.
Институт Металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия, amo@imoc.sinn.ru

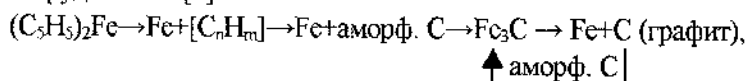
Микрокристаллиты α -Fe с примесью Fe_3C , покрытые графитизированными оболочками и прутки α -Fe с примесью Fe_3C (диаметром 2 ± 20 мкм, длиной 10 ± 20 мм), также покрытые графитизированными оболочками получены при термическом разложении ферроцена (Cp_2Fe) в замкнутом объеме при $600^\circ C$. Обнаружено, что роста прутков α -Fe ниже $600^\circ C$ не происходит. С помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии изучены начальные стадии и динамика превращений в системе Fe-C-H при термическом разложении Cp_2Fe . Основными продуктами термического разложения Cp_2Fe в газовой фазе являются CH_4 и H_2 . Проанализировав продукты пиролиза Cp_2Fe в зависимости от времени проведения процесса и температуры, мы обнаружили, что вначале происходит отрыв одного циклопентадиенильного лиганда от молекулы ферроцена



Из циклопентадиенильного фрагмента формируются алифатические углеводороды ($1033, 1050, 1310, 1460, 2850, 2960 \text{ см}^{-1}$), которые далее, в присутствии железосодержащего катализатора, довольно быстро дегидрируются и распадаются, по-видимому, до ацетилена, который по реакции Зелинского приводит к образованию бензола и конденсированных ароматических углеводородов (1560 см^{-1}). Конденсированные ароматические углеводороды, в свою очередь, являются предшественниками аморфного углерода ($980, 1070, 1155, 1260, 1310 \text{ см}^{-1}$). Образование $[CpFe]$ фрагмента, по-видимому, присоединенного к ароматическим углеводородам, мы

допускаем, исходя из того, что в ИК-спектре продуктов распада полосы поглощения 805, 1025 и 1420 см⁻¹, смещены относительно полос поглощения чистого ферроцена 820, 1010 и 1410 см⁻¹. Далее, очевидно, вследствие неравновесности процесса распада [CrFe] фрагмента, стабилизируется образование карбида железа Fe₃C, термодинамически неустойчивого в наших условиях, который, как мы обнаружили, образуется уже при 460°C. Разложение карбидной фазы с образованием α-Fe и графита происходит медленно уже при 550°C – это минимальная температура графитации в наших условиях эксперимента, а при 600°C процесс разложения карбидной фазы железа проходит более интенсивно с образованием микрокристаллитов α-Fe с примесью Fe₃C, покрытых графитизированными оболочками. Оптимальные условия роста прутков α-Fe с примесью Fe₃C, покрытых графитизированной оболочкой, в наших условиях, осуществляются при пиролизе ферроцена при этой же температуре в течение не менее четырех часов и последующем медленном охлаждении.

Результаты исследования твердой фазы, проведенные с помощью РФА, хорошо согласуются со схемой образования углеродистых отложений по механизму неравновесного образования и распада Fe₃C (карбидного цикла), предложенной В. В. Чесноковым и сотрудниками [1]



где [C_nH_m] – продукты превращения циклопентадиенильного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-15-97439), а также по Комплексной Программе РАН "Наноматериалы и супрамолекулярные системы" (проект «Структура и получение наноматериалов») и НИР («Синтез и исследование свойств фуллеренсодержащих металлоорганических структур»).

Литература:

1. Буянов Р. Я., Чесноков В. В., Афанасьев А. Д., Бабенко В. С. Карбидный механизм образования углеродистых отложений и их свойства на железохромовых катализаторах дегидрирования // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, Вып. 4, С. 1021-1028.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ПРОЕКТИРОВАНИЯ МНОГОМЕРНЫХ РЕГУЛЯРНЫХ РЕШЕТОК

Лиопо В. А., Сабуть А. В.

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
г. Гродно, Беларусь liopo@grsu.grodno.by

Группа точечной симметрии n -мерной регулярной решетки Ω изоморфна группе $GL_n(\mathbb{Z}, G)$ целочисленных унимодулярных матриц N , удовлетворяющих соотношению:

$$N^T G N = G, \quad (1)$$

где G – матрица Грама решетки Ω [1]. Любая матрица $N \in GL_n(\mathbb{Z}, G)$ диагонализуема, и ее характеристический многочлен равен произведению многочленов деления круга [2]:

$$\Delta(\lambda) = \det(\lambda E - N) = \Phi_{m_1}^{\gamma_1}(\lambda) \cdot \Phi_{m_2}^{\gamma_2}(\lambda) \cdot \dots \cdot \Phi_{m_\xi}^{\gamma_\xi}(\lambda), \quad (2)$$

где $\gamma_1 \varphi(m_1) + \gamma_2 \varphi(m_2) + \dots + \gamma_\xi \varphi(m_\xi) = n$; φ – функция Эйлера.

Каждая циклическая подгруппа $\{N, N^2, \dots, N^{m-1}, N^m$ соответствующую некоторому элементу симметрии (ЭС) решетки Ω . В зависимости от корней многочлена (2) этот ЭС будем относить к определенному классу, который обозначим символом:

$$\langle m_1^{\gamma_1} m_2^{\gamma_2} \dots m_\xi^{\gamma_\xi} \rangle \quad (3)$$

Порядок ЭС класса (3) равен наименьшему общему кратному чисел m_1, m_2, \dots, m_ξ . Из многочленов деления круга $\Phi_s(\lambda)$, таких, что $\varphi(s) \leq n$, мы можем составить характеристические многочлены (2) степени n , тем самым будут определены все классы ЭС в n -мерном евклидовом пространстве.

Для нахождения матрицы Грама G_0 регулярной решётки Ω_0 , имеющей ЭС класса (3), многочлен (2) запишем в виде:

$$\Delta(\lambda) = \Psi_1(\lambda) \cdot \Psi_2(\lambda) \cdot \dots \cdot \Psi_\tau(\lambda), \quad (4)$$

где каждый из множителей равен произведению попарно различных многочленов деления круга. В соответствии с разделением (4) составим квазидиагональную матрицу

$$N_0 = \text{diag}\{J_1, J_2, \dots, J_\tau\},$$

клетки J_k которой – сопровождающие матрицы для множителей $\Psi_k(\lambda)$, $k = 1, 2, \dots, \tau$; а также квазидиагональную матрицу

$$R = \text{diag}\{R_1, R_2, \dots, R_\tau\},$$

где клетки R_k – составлены из собственных векторов матриц J_k , $k = 1, 2, \dots, \tau$. Тогда матрица Грама решетки Ω_0 имеет вид:

$$G_0 = \tilde{R}^* H \tilde{R}, \quad (5)$$

где $\tilde{R} = \det(R) \cdot R^{-1}$; H – невырожденная матрица, перестановочная с $L = \text{diag}\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – корни многочлена (2). Поскольку $N_0^T G_0 N_0 = G_0$, и характеристический многочлен матрицы N_0 совпадает с (2), то решетка Ω_0 имеет ЭС класса (3).

Таким образом, по формуле (5) мы можем находить матрицы Грама n -мерных регулярных решеток с заданными ЭС. Например, для четырехмерных регулярных решеток, имеющих ЭС 5-го порядка, матрица Грама следующая:

$$G_0 = \begin{pmatrix} 2v & v+u & u & -u \\ v+u & 2v & v+u & u \\ u & v+u & 2v & v+u \\ -u & u & v+u & 2v \end{pmatrix},$$

где u, v – произвольные числа, удовлетворяющие неравенствам:

$$v > \frac{\sqrt{5}+1}{2} u, \quad v > -\frac{\sqrt{5}-1}{2} u$$

Нами были исследованы трехмерные проекции правильных систем точек относительно групп точечной симметрии многомерных решеток с ЭС пятого и других некристаллографических порядков. Некоторые из полученных проекций являются полиэдрами с некристаллографической симметрией граней, что позволяет их считать моделями фуллереноподобных структур.

Литература:

1. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы: В 2-х т. – М.: Мир, 1990. – 791 с.
2. Лиопо В. А., Сабуть А. В. Кристаллографические классы и формула симметрии регулярных решеток в многомерных евклидовых пространствах // Вестник ГрГУ. – 2001. – Сер. 2. – № 1(5). – С.3-15.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНИКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ СТЕРЖНЕЙ-ЭЛЕКТРОДОВ

Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Якимов В. И.,
Н. Т. Кузнецов

Московская Государственная Академия тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
ep_simonenko@mail.ru

Перепеченых В. И.

ФГУП «Научно-исследовательский и проектно-технологический
институт электроугольных изделий», г. Электроугли, Россия
npei@dio.ru

Изготовление модифицированных углеродных материалов и продуктов для синтеза фуллеренов и фуллереноподобных кластеров является самостоятельной научно-технической задачей [1].

Для получения эндоздральных фуллеренов в процессе их образования при электродуговом испарении графитовых стержней к допированным электродам применяются ряд требований: прочность, материал – графит, а также максимально однородное распределение допирующих добавок по объему. Наилучшим образом последнее требование выполняется при использовании нанокпозиционных материалов.

Нами использован общий подход к получению гидролитически активных форм – составов – элементов IVB-группы, представляющих собой водно-спиртовые растворы алкоксоацетилацетонатов вида $Me(C_5H_7O_2)_x(OR)_{4-x}$, где $x=1-3$, а -OR: -OAmⁱ, -ORⁱ, -OBuⁿ, -OBu^t.

Изучены ряды вышеназванных соединений с целью выявления зависимости их гидролитической активности от степени экранирования центрального атома соответствующими заместителями (алкоксо-группами). Для этого использован развиваемый

нами структурно-термохимический подход [2], который в данной работе включает применение оригинальных программ «Сфера» и «Контакт». Программа «Сфера» позволяет исследовать степень заполнения координационной сферы центрального атома. Программа «Контакт» определяет число и типы межмолекулярных взаимодействий между молекулами.

Гелеобразование полученных форм после добавления гидролизующего состава и пропитки происходит непосредственно в углеродной матрице. В результате термообработки образуется композит на основе графита, допированного карбидами целевых металлов. Для получения борсодержащих композиций использовался дисперсный нитрид бора BN.

Финальная стадия – нарезка стержней электродов квадратным сечением 50...100 мм², длиной 80...150 мм. Выход фуллеренов, выделенных из сажи, образовавшейся после сжигания композитов, соответствует таковому для случая сжигания стандартных графитовых стержней.

Литература:

1. V. G. Sevastyanov, P. N. Kolotilov, E. P. Simonenko, B. S. Kaverin, N. T. Kuznetsov, D. V. Sevastyanov, V. I. Matveev, V. I. Perechnick, Production of modified carbon materials and products, made of them, for synthesis of fullerene – like clusters. // Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Разуваевские чтения), Н. Новгород, 2000, с. 173
2. D. V. Sevast'yanov, V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, T. Kemmitt, G. J. Gainsford, N. T. Kuznetsov, Vaporization of molecular titanium coordination compounds – a structural-thermochemical approach. // *Thermochimica Acta*. 2002. V.381. № 2. P.173.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФТОРИРОВАННЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

Окотруб А. В., Дуда Т. А., Булушева Л. Г., Гусельников А. В.,
Юданов Н. Ф.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

Абросимов О. Г., Чувилин А. Л.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия,
spectrum@che.nsk.su

Однослойные углеродные нанотрубы (SWNT) были синтезированы в установке электродугового испарения графита и Ni/Co дисперсного порошка. Было обнаружено, что содержание нанотруб в саже зависит от давления буферного газа и от температуры подложки. Максимальное содержание SWNT в саже собранной с никелевого экрана составляет 20 %. Очистка нанотруб осуществлялась путем кипячения сажи в азотной кислоте, фильтрации и центрифугирования. Полученный материал был профторирован при комнатной температуре в парах BrF_3 . Элементный состав фторированных нанотруб определен методом фотоэлектронной спектроскопии составляет $\text{C}_2\text{F}_{0.7}$. Электронно-микроскопическое исследование фторированных нанотруб показало расщепление связок на индивидуальные трубы. Обработка полученного материала гидразином ведет к удалению фтора и синтезу материала состоящего из индивидуальных нанотруб. Проводимость исходных, фторированных и дефторированных нанотруб была измерена четырехконтактным методом. Обнаружено понижение проводимости для фторированных образцов в 10^4 раз. Температурная зависимость проводимости фторированных SWNTs также соответствует проводимости узкозонных полупроводников. Дефторированные образцы демонстрируют значительное увеличение свойств полевой эмиссии в низковольтной области вольтамперной характеристики по сравнению с исходным материалом.

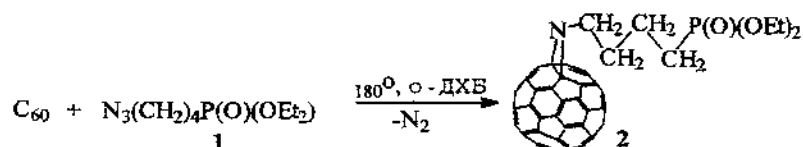
СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЗАГОМО[60]ФУЛЛЕРЕНОВ

Юсулова Г. Г., Мусина Э. И., Калинин В. В., Романова И. П.,
Свяшин О. Г.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, romanova@iorgc.knc.ru

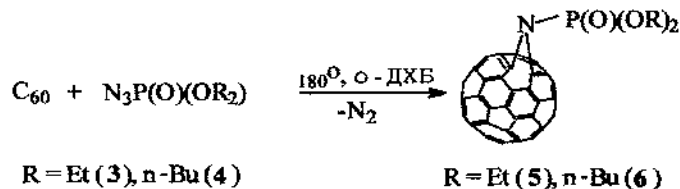
Фосфорилированные азагомофуллерены интересны для биологических исследований и изучения процессов, связанных с электронными переносами. Азагомо[60]фуллерены образуются в результате реакций C_{60} с органическими азидами, конкурируя с аддуктами по 5,6- и 6,6-закрытым связям фуллерена и ациклическими производными последнего.

Ранее [1] нами было показано, что в результате реакции фуллерена с азидом дифенилфосфиновой кислоты в основном образуются ациклические аддукты по 6,6-закрытой связи C_{60} . Настоящим исследованием показано, что реакция 1-азидо-4-дизтоксифосфорилбутана **1** с C_{60} в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) при 180°C приводит к образованию *N*-[(4-дизтоксифосфорил)бутил][60]фуллерео[1,2-*b*]азиридина **2**, являющимся также аддуктом по 6,6-закрытой связи фуллерена.



Фосфорилированные азагомо[60]фуллерены удалось получить, изменив строение исходного азида – максимально сблизив азидо- и диалкоксифосфорильную группы. Реакции C_{60} с азидами диалкилфосфорных кислот (**3**, **4**) проводились в двух температурных режимах в *o*-дихлорбензоле. При 180°C после 3 ч нагревания по данным методов масс-спектрометрии и ВЭЖХ кроме азагомо[60]фуллеренов **5**, **6** в реакционных смесях

содержались только полиаддукты (от бис- до тетракисаддуктов) и непрореагировавший фуллерен. Реакционные массы разделялись методом колоночной хроматографии. Азагомофуллерены **5** и **6** были получены в индивидуальном виде и идентифицированы методом масс-спектрометрии, ЯМР ^{13}C , ^1H , ^{31}P , УФ и ИК-спектроскопии. Из полиаддуктов хроматографически выделялись только диаддукты в виде неразделяемых смесей региоизомеров.



Понижение температуры реакций до 130°C привело к образованию уже двух типов моноаддуктов. Азагомо[60]фуллерены **5** и **6** в обеих реакциях являлись основными продуктами, при этом в качестве побочных были выделены моноаддукты по 6,6-закрытым связям C_{60} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32-932, 02-03-06-076 МАС), Министерства промышленности, науки и технологии РФ (договор № 41.002.1.1.405) и АНТ (грант № 07-7.1-13/2001 (Ф)).

Литература:

1. И. П. Романова, О. Г. Синяпин, Г. Г. Юсупова, В. И. Коваленко, Ю. Я. Ефремов, Ю. В. Бадеев, И. И. Вандюкова, И. А. Аракелян. Изв. АН., Сер. хим., 1999. № 11, с. 2168.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Жданок С. А., Буяков И. Ф.

Институт тепло- и массообмена НАНБ,
г. Минск, Беларусь, zhdanok@itmo.by

Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Щур Д. В., Загинайченко С. Ю.

Институт проблем материаловедения НАНУ,
г. Киев, Украина, shurzag@materials.kiev.ua

Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Ефимов О. Н.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru,
shulga@icp.ac.ru, efimov@icp.ac.ru

Дрозд А. С., Матюшков В. Е., Протазанова Т. М.

УП «КБТЭМ-ОМО», г. Минск, Беларусь

Проведён анализ различных способов получения фуллеренов и фуллереноподобных структур. Рассмотрены механизмы образования фуллереновых молекул и фуллереноподобных структур: углеродных нанотрубок, луковичных образований, эндофуллеренов. Проанализированы факторы, влияющие на долю фуллеренов в фуллереносодержащем продукте, пути снижения энергозатрат и стоимости. Обсуждено влияние технологических параметров на процессы синтеза фуллеренов и фуллереноподобных структур. Проанализированы различные схемы получения фуллеренов и фуллереноподобных структур и способы их реализации при использовании графита, углеводородов, оксидов углерода в качестве исходного вещества. Проведён сравнительный анализ эффективности использования различных газовых сред и катализаторов. Сделан прогноз масштабов производства и применения фуллеренов и фуллереноподобных структур.

СТРУКТУРА ОТОЖЖЕННЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

Дмитренко О. П.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, o_dmytrenko@ua.fm

Кулиш Н. П., Прилуцкий Ю. И., Родионова Т. В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

Матвеева Л. А.

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина

Варцемаха Я. И.

Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

Известно, что при определенных условиях, в частности, вследствие облучения, возможна трансформация межмолекулярных взаимодействий в ГЦК молекулярных кристаллах фуллеренов, обусловленная зарождением ковалентных связей, что приводит к полимеризации фуллеренов [1]. Естественно при этом ожидать изменений структуры и, соответственно, оптических и электронных свойств.

В работе проведено исследование кристаллической структуры, морфологии образования, предпочтительной ориентации зерен различных фаз электронно- и рентгено-дифракционным, электронно-микроскопическим и атомно-силовым методами пленочных образцов фуллерита, отожженных при различных температурах. Фуллеритовые пленки наносились на атомно-чистые поверхности слюды (1000), кремния (100), поваренной соли (100), аморфного кварца при рабочей температуре сублимационного источника 400...450°C.

В исходном состоянии, как следует из результатов атомно-силовой и электроннооптической микроскопии, вакуумные

конденсаты представляют собой хаотически распределенные поликристаллы, размеры которых составляют около 30,0 нм с вкраплениями монокристаллов, размеры которых превышают 100,0 нм. Электронограммы и дифрактограммы указывают на наличие ГЦК структуры, параметр решетки которой $a=1,413$ нм, ГПУ структуры с параметрами $a=0,9895$ нм и $c=1,674$ нм, а также малых областей аморфной фазы.

При толщинах фуллеритовых пленок < 2 мкм поликристаллы сильно напряжены.

Отжиг при 200°C в течение 2 часов привел к заметному изменению морфологии и кристаллической структуры фуллеритов. В образцах наблюдается резкое уменьшение объема исходной ГЦК фазы, которое сопровождается появлением новой фазы, отдельные кристаллы которой реализуются в виде шестигранных пирамид и пластинчатой формы с габитусом (110) относительно поверхности подложки (100)NaCl.

Наличие указанной фазы приводит к заметному изменению электронной структуры, проявляющейся в изменении характера межзонного поглощения и, соответственно, оптической проводимости, а также, связанному с изменениями внутримолекулярных и кристаллических мод колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. ФТП, 2001, 35, вып. 3, 257-293.

ТЕПЛОЁМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ОБЛАСТИ 300...670 К

Кабо А. Г., Блохин А. В.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,
kabo@bsu.by

Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В.

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского
государственного университета, г. Нижний Новгород, Россия,
lebedevb@ichem.unn.ru

В работе впервые изучены температурные зависимости теплоемкостей кристаллических димеров фуллерена C₆₀ в дифференциальном сканирующем калориметре типа «теплового моста» [1] в интервале температур 300...670 К со средней скоростью нагрева 0,83 К·мин⁻¹. Изученные димеры получены обработкой исходного фуллерита C₆₀ давлением 1,5 ГПа при 423 К (образец D₁) и 8 ГПа при 290 К (образец D₂), время обработки 2000 с.

На зависимостях $C_p = f(T)$ исследуемых образцов D₁ и D₂ в интервале 380...490 К проявились эндотермические эффекты. Температура их принята соответствующей максимальному значению эффективной теплоемкости в этом интервале, T_γ = 438 К. Энтальпия эндо-эффекта для D₁ равна Δ_γH = 8,65 ± 0,17 кДж моль⁻¹, для D₂ — существенно меньше (Δ_γH = 1,26 ± 0,03 кДж моль⁻¹). Наблюдавшиеся эндо-эффекты обусловлены, по-видимому, деполимеризацией димеров, поскольку при повторном измерении теплоемкости образцов они исчезают.

Авторы благодарны за финансирование проекта INTAS 22-807.

Литература:

1. Kabo A. G., Diky V. V. Details of calibration of a scanning calorimeter of the triple heat bridge type. // *Thermochim. Acta.* — 2000. — V. 347. — Pp. 79-84.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ С ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Никитин Д. А., Никитин А. В., Лиопо В. А., Струк В. А.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
Гродно, Беларусь, nik@grsu.unibel.by

Состав композиционной системы в общем случае может характеризоваться концентрациями компонентов ρ_i , где $i=1..N$, N — число компонентов. Средний коэффициент теплопроводности такой системы может быть рассчитан по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lambda_i \rho_i \quad (1)$$

Формула (1) удовлетворительно работает, когда значения концентраций ρ_i различных компонентов приблизительно одинаковы. Такое же ограничение накладывается и на значения коэффициентов теплопроводности компонентов λ_i . Более того, когда разница в значениях этих параметров компонентов существенна, могут возникать фазовые переходы (проводник-изолятор), обусловленные образованием компонентами перколяционных кластеров. Таким образом, формула (1) в большинстве случаев не может быть использована даже для качественной оценки. Применение наполнителя — частиц с фуллереноподобной структурой, кластеризация этих частиц еще более усложняют анализ процессов переноса.

Нами предлагается метод расчета коэффициента теплопроводности композиционной системы, реализованный в виде компьютерной модели. Структура композита генерируется на объемной решетке в соответствии с концентрациями компонентов. Стационарное уравнение теплопроводности для такой системы может быть записано в виде:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (2)$$

Представим (2) в конечноразностном виде:

$$\begin{aligned}
 T_{ijk} = & \left\{ \left[T_{i-1,jk} \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i-1,jk}}{\Delta x^2} + T_{i,j-1,k} \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} + \right. \right. \\
 & T_{i,j,k-1} \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i,j,k-1}}{\Delta z^2} \left. \right] - \lambda_{ijk} \left[-\frac{T_{i-1,jk} - T_{i+1,jk}}{\Delta x^2} + \right. \\
 & \left. \frac{T_{i,j-1,k} + T_{i,j+1,k}}{\Delta y^2} + \frac{T_{i,j,k-1} + T_{i,j,k+1}}{\Delta z^2} \right] \left. \right\} \left\{ \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i-1,jk}}{\Delta x^2} + \right. \\
 & \left. \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} + \frac{\lambda_{ijk} - \lambda_{i,j,k-1}}{\Delta z^2} \right] - 6\lambda_{ijk} \left[\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right] \left. \right\}^{-1}
 \end{aligned} \quad (3)$$

i, j, k – индексы ячеек решетки, соответственно по осям x, y, z .

Граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned}
 T &= T_b, x=0; Y > y > 0, Z > z > 0; \\
 T &= T_e, x=X; Y > y > 0, Y > y > 0 \\
 \frac{\partial T}{\partial y} &= 0; X > x > 0; y=0, Y; Z > z > 0; \\
 \frac{\partial T}{\partial z} &= 0; X > x > 0; > Y > y > 0, Y; z=0, Z
 \end{aligned} \quad (4)$$

Задача (3)-(4) нами решена методом релаксаций. В результате по температурному полю на границе $x=0$ или $x=X$ рассчитывался тепловой поток q и далее средний коэффициент теплопроводности композита:

$$\lambda_c = \left| \frac{qX}{(T_e - T_b)} \right|$$

В качестве объекта исследования взят композиционный материал на основе полимера с наполнителем, имеющим фуллереноподобную структуру. Коэффициент теплопроводности ядра и самой фуллереноподобной структуры частиц могут быть заданы функциями $\lambda(r)$ различного вида.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЁНОК Cu-C₆₀, ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕСТНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ В ВАКУУМЕ

Шпилевский Э. М., Баран Л. В.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,
shpilevsky@bsu.by

Окатова Г. П.

НИИ порошковой металлургии с ОП, г. Минск, Беларусь,
gppo@mail.ru

Металл-фуллереновые плёнки привлекают внимание исследователей возможностью получения новых фаз и структур, обладающих уникальными свойствами, перспективой использования в различных областях науки и техники [1, 2].

Целью настоящей работы являлось определение фазового состава тонких плёнок Cu-C₆₀ с разной концентрацией компонентов.

Плёнки были получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. Подложками служили окисленные пластины кремния с ориентацией поверхности (111). Испарение металла и сублимации фуллеренов происходили одновременно из двух источников. Образцы разной концентрации приготавливались путём изменения скорости испарения металла. Количество атомов меди на молекулу фуллерена менялось от 1 до 12. Исследования фазового состава выполнялись на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном K_α-излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при совместном осаждении атомов меди и молекул C₆₀ в зависимости от концентрации компонентов формируется гетерофазная плёнка, состоящая из фуллерита с ГПУ решёткой и медной фазы, либо интеркалированная структура. При этом с повышением количества атомов меди на одну молекулу C₆₀ от 1 до 12 параметры решётки фуллеритовой фазы линейно увеличиваются от $a = 0,9950$ нм,

$c = 1,5776$ нм до $a = 1,0136$ нм, $c = 1,6671$ нм. На дифрактограммах двухкомпонентных плёнок наблюдаются искажения разного вида: уширение брэгговских линий со сложной формой их профилей, обусловленное дефектами упаковки, то есть сочетанием трёхслойной кубической и двухслойной гексагональной; расщепление пиков; появление дополнительных сверхструктурных линий вследствие упорядоченного чередования атомов меди и молекул фуллерена. При среднем количестве атомов меди на молекулу фуллерена равном 7 образуется новая фаза, идентифицировать которую пока не удалось. Эти данные подтверждают полученные ранее [3] результаты. Предварительные расчёты показали, что при этой концентрации компонентов энергетически выгодно формирование Cu_6C_{60} . При среднем количестве атомов меди на молекулу фуллерена равном 9 образуются политипные модификации со сложными многослойными упаковками. При среднем количестве атомов меди на молекулу фуллерена равном 12 формируется гетерофазная плёнка, состоящая из фуллерита, меди с ярко выраженной текстурой $\langle 111 \rangle$ и включений новой фазы.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований РБ (грант Ф01-116).

Литература

1. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов // Инженерно-физический журнал. 2001. Т. 74, № 6. С. 106—112.
2. Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Коньков О. И., Теруков Е. И., Дашкус Л. З. Температурные аномалии наносекундного электрического транспорта в Cu_6C_{60} // ФТТ. 1996. Т. 38. № 5. С. 1401—1406.
3. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. New phases formation by vacuum condensation of metal and fullerene // European Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000): Final book of abstracts. – P-9.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЁНОК Sn-C₆₀ ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ В ВАКУУМЕ

Шпилевский Э. М., Баран Л. В.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,
shpilevsky@bsu.by

Молекулы фуллерена являются окислителями, способными образовывать с металлами химические соединения. Ранее [1] были получены неизвестные фазы в плёнках Sn-C₆₀. Целью настоящей работы являлось определение фазового состава плёнок олово-фуллерен, приготовленных в вакууме.

Плёнки были получены методом термического испарения и конденсации в вакууме на установке ВУП-5М. Подложками служили окисленные пластины кремния с ориентацией поверхности (111). Испарение металла и сублимация фуллеренов происходили из разных источников при температурах 1470 К и 770 К соответственно. Исследовались образцы двух типов: однослойные, приготовленные одновременным осаждением олова и фуллеренов, и двухслойные, полученные послойным напылением сначала фуллереновой плёнки, затем металлической. Количество атомов олова на одну молекулу фуллерена в однослойных плёнках было равно 24. После получения плёнки отжигались в вакууме при температуре 470 К в течение 2 ч. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном K_α-излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром. Сбор, обработка и анализ полученных данных проведен с помощью пакета программ [1].

Методом рентгенофазового анализа установлено, что плёнки Sn-C₆₀, полученные совместным осаждением, представляют собой гетерофазную структуру, состоящую из фуллерита гексагональной сингонии, микрокристаллического олова тетрагональ-

ной сингонии и отдельных молекул C_{60} , включённых в матрицу олова. Дифракционные пики олова упирены и смещены в сторону меньших углов по сравнению с соответствующими линиями, полученными в результате дифракции рентгеновского излучения на плёнке Sn- C_{60} , приготовленной послойным напылением. Появление на дифрактограммах новых пиков может быть связано с образованием гиперструктур (упорядоченным чередованием слоёв олова и фуллеренов) или интеркалированных фаз. На дифрактограммах плёнок, полученных послойным напылением, также присутствуют некоторые из этих не индцированных линий, но меньшей интенсивности.

Отжиг плёнок привёл к значительным структурно-фазовым изменениям. В плёнках, полученных как совместным, так и послойным осаждением Sn и C_{60} , уменьшилось количество фуллерита гексагональной сингонии и тетрагонального олова, и образовались новые фазы в результате взаимодействия между атомами Sn и молекулами C_{60} . Об этом свидетельствует появление на дифрактограммах новых линий, наиболее интенсивные из которых соответствуют межплоскостным расстояниям 2,698, 1,922, 1,791, 1,615 Å в случае однослойных образцов и 2,429, 1,573 Å в случае двухслойных.

Авторы выражают благодарность Г. П. Окатовой за проведение дифрактометрических исследований образцов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф01-116).

Литература

1. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. New phases formation by vacuum condensation of metal and fullerene // European Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000); Final book of abstracts.— P-9.
2. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-ray, версия 2-я.— М.: МГУ, 1995.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР
УГЛЕРОДА ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ
ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН,
СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА**

Сафонова А. М., Шпилевская Л. Е.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, safonova@igic.bas-net.by

В последнее время для получения нанотрубок (НТ) и графитовых нановолокон (ГНВ) все более широкое распространение приобретает метод каталитического пиролиза углеводородов, который отличается высокой производительностью. Катализаторами данного процесса являются металлы подгруппы железа и их сплавы.

Близким вариантом этого метода является процесс получения металлоуглеродных волокон (Me-УВ) путем карбонизации полимерных волокон, импрегнированных солями металлов подгруппы железа. В процессе пиролиза таких систем происходит восстановление этих солей до свободного металла, который может затем катализировать процессы структурирования углерода при разложении полимера с образованием различных фаз упорядоченного углерода, в том числе и углеродных наноструктур.

С целью изучения возможности образования нанометрических форм углерода в процессе карбонизации систем полимерное волокно – соль металла подгруппы железа проведены исследования структурнофазовых преобразований углеродных волокон, полученных на основе гидратцеллюлозы (ГЦ) с добавками солей Fe, Co, Ni, в интервале температур 400...900 °С.

Установлено, что структурирование углеродных волокон без металла (УВ) происходит гомогенно с образованием фазы структурноупорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием d_{002} равным 0,386 нм, которое не изменяется после обработки во всем исследованном интервале температур. При этом

азимутальная упорядоченность относительно оси C отсутствует. По мере увеличения температуры термической обработки (ТТО) происходит рост доли структурноупорядоченного углерода и размеров (L_a и L_c) областей когерентного рассеяния. Такой постепенный процесс структурирования УВ сопровождается ростом их прочности.

В отличие от УВ, процесс структурирования углерода в Ме-УВ, является гетерогенным процессом. В результате каталитического влияния высокодисперсных металлов подгруппы железа (размер частиц 3...6 нм) происходит образование различных структурноупорядоченных фаз углерода. В частности, образуется турбостратный углерод с $d_{002} = 0,344$ нм и углеродные нити (графитовые нановолокна), о наличии которых свидетельствует появление на рентгенограммах при определенных значениях ТТО линий с $d_{002} = 0,337$ нм. Морфологические и кристаллографические характеристики образующихся углеродных наноструктур, а также начальная температура их формирования зависят от условий процесса получения Ме-УВ и катионо-анионного состава солевых добавок, вводимых в исходную ГЦ. Так, при пиролизе ГЦ с добавками хлоридов железа и кобальта структурирование углерода не происходит: во всем изученном интервале ТТО образуется аморфный углерод. Формирование структурноупорядоченных фаз углерода с $d_{002} = 0,370; 0,344; 0,337$ нм происходит при пиролизе ГЦ с добавками $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$. При этом температура начала структурирования для каждой системы различна. Так, в системе ГЦ- $Fe(NO_3)_3$ возникновение упорядоченных фаз углерода происходит при ТТО 600 °С, в системах ГЦ- $Ni(NO_3)_2$ и ГЦ- $NiCl_2$ — при 800 °С.

Факторами, благоприятствующими формированию наноразмерных структур в изученных системах, являются высокая степень дисперсности восстановленных каталитически активных металлов, повышенная температура, инертная среда, возможность локального повышения давления в отдельных микрообластях волокон и др.

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н., Соловьева Л. В.

Научно-исследовательский институт физико-химических
проблем Белорусского государственного университета, Минск,
Беларусь, Bashmakovi@bsu.by

Ксеневиц В. К., Самуйлов В. А., Стельмах В. Ф.

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

Предложен метод формирования периодических углеродных сетчатых структур. В качестве предшественников для получения таких структур были использованы нитроцеллюлозные микросетки с ячейками гексагональной формы, полученные на основе явления самоформирования в тонком слое полимерного раствора. Характерные размеры нитроцеллюлозных структур – диаметр ячеек: 1...2 мкм, ширина перемычек: 50...100 нм.

Для формирования углеродных структур такой же конфигурации из нитроцеллюлозных микросеток был использован метод карбонизации целлюлозы, применявшийся ранее для создания углеродных волокон. После формирования нитроцеллюлозных микросеток они помещались на подложки поликора (поликристаллического Al_2O_3) и подвергались высокотемпературному отжигу в высоком вакууме (750 °С...1150 °С, 10^{-4} мм рт. ст.) для синтеза на их основе углеродных сетчатых структур.

При исследовании структурных свойств углеродных сеток методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что при повышении температуры термообработки происходит увеличение количества и размеров углеродных кластеров, характеризующихся большей степенью упорядоченности.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФУЛЛЕРЕНОМ

Бажин И. В., Попов А. П.

Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия, ib_rnd@mail.ru

Металлофуллерены давно привлекают внимание исследователей как соединения с уникальными физико-химическими свойствами. Так наиболее исследованные на сегодняшний день соединения фуллеренов со щелочными и щелочноземельными металлами обладают сверхпроводящими свойствами.

Однако углерод активно реагирует со всеми без исключения переходными металлами с образованием карбидов, которые широко используются в технике благодаря своим механическим, тепло- и электрофизическим свойствам. Можно предположить, что фуллерен, как аллотропная форма углерода, также будут образовывать различные соединения с переходными металлами. Действительно, в последние годы появились статьи экспериментального характера о синтезе и исследовании свойств металлофуллеренов содержащих различных переходные металлы. Среди известных авторам теоретических исследований, можно выделить работы по моделированию электронной структуры MeC_{60} ($Me = Fe, Co, Ni$) полуэмпирическими методами [1,2] и неэмпирический расчет электронной структуры квазиодномерного $Fe(C_{60})_{n+1}$ [3].

Целью работы является квантово-химический расчет равновесной геометрии, полной энергии и энергии связи комплексов Ti, V, Cr, Fe, Ni и Nb с фуллеренами.

Для расчета равновесной конфигурации и электронной структуры металлофуллеренов использовался пакет прикладных квантово-химических программ GAMESS. Методика расчета, включая обоснованный выбор неэмпирического UHF-базиса и процедур, обеспечивающих устойчивую сходимость процесса

самосогласования, была отработана на хорошо изученном объекте – молекуле ферроцена. Затем были рассчитаны равновесная геометрия и электронная структура комплексов переходных металлов с пентадиенилом $\text{Me}(\text{Cp})_2$ и бензолом $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Расчеты показали, что удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными достигается при выборе смешанного базиса: для переходных металлов – MINI (минимальный базис Хузинаги), для углерода и водорода – STO-3G. В дальнейшем предполагалось, что характер химической связи в металлоценах $\text{Me}(\text{Cp})_2$ и в $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ совпадает с характером химической связи в комплексах $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$. Это обусловлено тем, что в соответствии с экспериментальными данными атомы металла в комплексах $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$ располагаются либо между парой пентагонов, либо между парой гексагонов. Равновесная конфигурация $\text{Me}(\text{C}_{60})_2$ получена при расстоянии Me-C порядка 0,21 – 0,26 нм. Энергии связи, для случаев с различной ориентацией C_{60} в комплексах, отличаются на величину 5 – 20 ккал/моль, что соответствует экспериментальным данным о величине вращательного потенциального барьера между двумя возможными ориентациями пентодиенильных колец.

Литература

1. E. Kowalska, Z. Kucharski, P. Byszewski, Carbon, 37, 877 (1999).
2. P. Byszewski, K. Antonova, E. Kowalska, J. Radomska, J. Baran, Chem. Phys. Lett, 323, 522 (2000).
3. Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков. ФТТ, 43, 951 (2001).

ЭНТАЛЬИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ (C₆₀)_n

Кабо А. Г., Блохин А. В.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, kabo@bsu.by

Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В.

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского
государственного университета, г. Нижний Новгород, Россия,
lebedevb@ichem.unn.runnet.ru

В дифференциальном сканирующем калориметре типа «теплового моста» [1] в интервале 300...650 К со скоростью нагрева 0,8 К·мин⁻¹ изучены полимеры (C₆₀)_n, полученные при давлении 1,3 ГПа и 560 К (1D орторомбический), 6 ГПа и 873 К (2D ромбоэдрический), 3,5 ГПа и 960 К (2D тетрагональный).

Определены температуры (T_{\max}) и энтальпии деполимеризации: $\Delta_r H_1(529\text{K}) = 30,6 \pm 0,6 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, $\Delta_r H_2(518\text{K}) = 13,7 \pm 0,3 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, $\Delta_r H_3(526\text{K}) = 16,5 \pm 0,3 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Установлено, что максимумы температур деполимеризации образцов различаются мало при отличии примерно в 2 раза энтальпий деполимеризации «цепного» (1D) и «сетчатых» (2D) полимеров.

Температуры деполимеризации (C₆₀)_n (около 520 К) существенно выше температур диссоциации (C₆₀)₂ (438 К).

При повторном измерении теплоемкости образцов были близки к теплоемкости фуллерена C₆₀ и эндо-эффекты отсутствовали.

Авторы благодарят за финансовую поддержку работы INTAS (проект 00-807) и РФФИ (проект 02-03-06510).

Литература:

1. Kabo A. G., Diky V. V. Details of calibration of a scanning calorimeter of the triple heat bridge type // *Thermochim. Acta*. 2000. V. 347. P. 79—84.

POSITRON ANNIHILATION IN C₆₀ FULLERITES, CARBON NANOTUBES AND GRAPHITE

Likhtorovich S. P., Nishchenko M. M., Svechnikov V. T.
Institute for Metal Physics, N. A. S. U,
Kiev, Ukraine, pozit@imp.kiev.ua

Schur V. D., Dubovoi A. G.
Institute for Materials Science Problems, N. A. S. U,
Kiev, Ukraine, shur@zeos.net

Positron annihilation spectroscopy is known to be an effective and nondestructive tool for the studies of both electron and defect structure of condensed matter [1, 2]. Its application for investigation of carbon phases [3] elucidated a number of structural peculiarities occurring on both an atomic level and nanometer scale. In particular, the results were interpreted in terms that the positron annihilates with electrons in the interstitial sites of fcc fullerite lattice and does not penetrate inside the fullerene cage [4, 5].

In present paper, the samples of pyrolytic graphite, C₆₀ fullerite (C₆₀ content >98,5 %), and multiwall carbon nanotubes (about 150 nm in diameter) were studied by means of the angular correlation of annihilation photons (ACAP). The ACAP spectra, $N(\theta)$, were measured at room temperature and fitted to the sum of medium (MG) and broad (BG) gaussians:

$$N(\theta) = G_1 \exp(-\theta^2/2\sigma_1^2) + G_2 \exp(-\theta^2/2\sigma_2^2),$$

where θ is correlation angle; G_1 , G_2 are the intensities and σ_1 , σ_2 are standard deviations of the gaussians. Shown in the Table are the probabilities, S_1 and S_2 , of positron annihilation with electrons localized on carbon atoms and in the interionic spaces, respectively, as well as electron localization radii, r_{m1} , r_{m2} calculated from the gaussian parameters σ_1 , σ_2 according to the formula given in [6]:

$$r_m = (3/2)^{1/2}(\hbar/mc\sigma).$$

The analysis of the positron annihilation data enables one to conclude that the van der Waals lengths of 0,24 nm (the distances between the outer electron shell of carbon atoms in adjacent graphene sheets) are the same, within experimental error, in graphite and multiwall carbon nanotubes. This inference can be used for experimental determination of the number of graphene layers in nanotubes by means of the positron annihilation technique.

Table

Sample	Medium Gaussian (MG)		Broad Gaussian (BG)	
	r_{m1} , nm ($\pm 0,001$)	S_1 , % ($\pm 0,5$)	r_{m2} , nm ($\pm 0,001$)	S_2 , % ($\pm 0,5$)
Graphite	0,112	82,5	0,035	17,5
Fullerite C ₆₀	0,121	78,3	0,041	21,7
Nanotubes:				
1-hour growth	0,110	91,9	0,053	8,1
5-hour growth	0,109	94,0	0,042	6,0

References

1. *Positrons in Solids*. Ed. P. Hautojarvi. Berlin etc., Springer Verlag, 1979.
2. Dekhtyar I. Ya. The Use of Positrons for the Study of Solids // *Physics Reports C (A review section of Physics Letters)*. 1974. V. 9, No 5. P. 243—353.
3. Ito Y., Suzuki T. Positron annihilation in C₆₀ and C₇₀ fullerenes and other carbon phases // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60, No 23. P. 15636—15638.
4. Schaefer H.-E., Forster M., Wurschum R. Positrons as probes in C₆₀ fullerenes // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45, No 20. P. 12164—12166.
5. Nishchenko M. M., Likhtorovich S. P., Schur D. V. et al. Positron annihilation in C₆₀ fullerenes and fullerene-like nanovoids // *VIIth Int. Conf. 'Hydrogen Mater. Sci. and Chem. of Metal Hydrides', ICHMC'2001*.— P. 622—623.
6. Ferrell R. A. Theory of positron annihilation in solids // *Rev. Mod. Phys.* 1956. V. 28, No 3. P. 308—359.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ НАНОМОДИФИКАТОРОВ В ИОННО- КОНВЕКЦИОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ

Рычков Ю. М., Зайкова С. А., Василевич А. Е.
УО «Гродненский государственный университет им. Янки
Купалы», г. Гродно, Беларусь, vasil@grsu.grodno.by

Совершенствование систем ионно-конвекционных преобразователей (ИКП) посредством повышения анодного напряжения и другими традиционными способами не дают существенного повышения эффективности работы таких устройств. Поиск иных решений привёл к созданию нового метода интенсификации электрической конвекции слабопроводящих сред со специально вносимыми в них кластерными наномодификаторами. Метод основан на использовании закономерностей ионно-кластерного строения приэлектродного слоя, включающего в себя наноразмерные упорядоченные зарядовые структуры (зарядовые кластеры) переменных размеров, возникающие в слабопроводящих жидкостях. Разработанная конструкция ИКП включает третий электрод, помещаемый на границе ионного и ионно-кластерного приэлектродного слоя.

Литература:

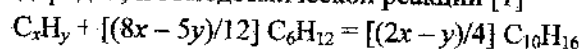
1. Рычков Ю. М., Василевич А. Е., Зайкова С. А. Кластерная структура приэлектродного слоя в жидких диэлектриках // Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73, № 4.— С. 827—832.

РАСЧЁТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРИДОВ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}H_{2n}$ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Карпушенкова Л. С., Дикий В. В., Павлючко Е. В., Кабо Г. Я.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, kabo@bsu.by

Измерения термодинамических свойств гидридов фуллеренов существенно ограничены вследствие трудностей получения чистых образцов. Нами рассчитаны термодинамические свойства изомеров гидридов фуллеренов $C_{60}H_{2n}$, где $n = 1, 2, \dots, 30$, в интервале 298,15...1500 К.

Расчет энтальпий образования $C_{60}H_{2n}$ выполнен квантово-химическими методами с использованием базиса MP2/6-31G*, верифицированного по результатам вычислений $\Delta_f H$ клеточных углеводородов, и гомодесмической реакции [1]



Моменты инерции молекул $C_{60}H_{2n}$ вычислены по структурным параметрам молекул из квантовохимических расчетов. Частоты нормальных колебаний рассчитаны с использованием базиса 6-31G* и методом силового поля [2].

По результатам расчета определены термодинамические параметры реакций гидрирования фуллерена C_{60} при разных степенях гидрирования и различном изомерном составе гидридов.

Литература:

1. Дикий В. В., Жура Л. С., Кабо Г. Я. Теоретическое исследование термодинамических свойств полиэдронов // Выбранные научные работы БГУ. У 7 т. Т. 5. Хімія. – Мн.: Белдзяржуніверсітэт, 2001. – Ст. 401-425.
2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. – М., 1981.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОГО ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Рожкова Н. Н.

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск
rozhkova@krc.karelia.ru

Голубев Е. А.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Сиклитский В. И., Байдакова М. В.

Физико-технический Институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

Основной структурный элемент (ОСЭ) шунгитового углерода (ШУ) в форме многослойной глобулы со средним размером менее 10 нм подобен гигантским многослойным фуллеренам [1]. Размер глобул, определенный методами туннельной и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, превышает значение ОСЭ, полученного ранее дифракционными методами, и описывается широким лог-нормальным распределением [2]. Изучение водных коллоидов ШУ позволило предположить, что фуллереноподобные частицы покрыты гидратными оболочками, и полученное распределение является типичным для агрегирования частиц при отверждении коллоида [3].

Высокая активность ШУ в ряде реакций связывается именно с его фуллереноподобными структурами. Однако идентичность структурного мотива ШУ в шунгитовых породах не позволяет объяснить многофункциональность их свойств.

Мы предполагали, что морфология должна отражать степень и условия агрегации основных структурных элементов ШУ. Учитывая то, что морфологические особенности синтетических углеродов играют важную роль в различных процессах и характеризуют их активность, в предлагаемой работе определены морфологические особенности ШУ с использованием мало-

углового рентгеновского рассеяния (МУРР) и АСМ. Для описания кривых рассеяния использовали фрактальную геометрию, как способ количественной характеристики организации нерегулярных структур углерода. Структуру нанокластеров ШУ характеризовали фрактальной размерностью и размером рассеивающего элемента, которые были определены по кривым МУРР в диапазоне углов $0,5 \dots 10^0$. Показано, что ШУ может быть описан как фрактальный кластер с двумя уровнями агрегации. Кластеры с двумя фрактальными размерностями 2,8...3,0 и 1,68...1,83 и близким размером рассеивателя 3,2...6,3 нм, сформированы из ОСЭ, который оказался равным 0,53 нм для четырех исследуемых шунгитов.

Применяя метод парной корреляции для анализа изображений АСМ был определен близкий уровень фрактальной размерности 1,7...1,9 при агрегации кластеров со средним размером 27...38 нм. Проведен анализ двухуровневой агрегации кластеров ШУ по аналогии с сажевыми кластерами. Выказано предположение о факторах, обусловивших агрегацию кластеров ШУ. Предложена структурная организация ШУ, которая позволяет объяснить его многофункциональность в различных физико-химических процессах.

Литература:

1. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study// Carbon.-2001.-V.39(2).-P.243-256
2. Голубев Е. А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода// Материалы межд. Симпозиума «Углеродсодержащие формации в геологической истории».-Петрозаводск.-2000.-С.106-110
3. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде// Сб научных трудов.-Минск.- 2000.-С.63.-68

ЭНЕРГЕТИКА ГЕТЕРОМЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
 $\eta^5(\eta^6)$ - π - $MC_{60-n}A_n$ ($n=1\dots5$, $M=Li$ И d-ЭЛЕМЕНТ) В РАМКАХ
СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ

Ионов С. П., Кузнецов Н. Т., Севастьянов В. Г., Кецко В. А.
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия

В литературе отсутствуют структурные данные по π -металлокомплексам с C_{60} . Обращает на себя внимание лишь работа по синтезу Li_nC_{60} . Теория [1,2] указывает на стабильность комплексов с C_{60} . В данной работе мы подтверждаем этот вывод.

1. LiC_{60} . Энергия перестройки C_{60} в η^5 - π - LiC_{60} .

При образовании газообразного комплекса LiC_{60} (рис. 1) молекула фуллерена испытывает деформацию и переходит в C_{60}^* с уменьшением суммарной энергии связей $\Sigma D_0(CC, C_{60}^*)$:

$$\Delta D_0(C_{60}) = \Sigma D_0(CC, C_{60}) - \Sigma D_0(CC, C_{60}^*) \quad (1)$$

Эта энергия $\Delta D_0(C_{60})$ имеет принципиальное значение при оценке термодинамической стабильности комплекса. Ее можно вычислить с использованием двух подходов: СТ-модели и квантовохимических приближений [1-4].

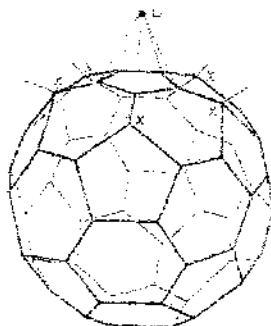


Рис. 1. Гетерометаллокомплекс LiC_{60}

СТ-модель позволяет оценить $D_0(\text{LiC}, \text{CT})$ с $R_0(\text{LiC}, \text{MNDO})=2,247\text{\AA}$. Она дает $5D_0(\text{LiC}, \text{CT})=290$ кДж/моль.

Из квантовохимических вычислений [1,2] в рамках MNDO/PM3 по уравнению для энтальпий образования:

$$\Delta_f H_0^\circ(\text{LiC}_{60}, \text{g}) = \Delta_f H_0^\circ(\text{C}_{60}, \text{g}) + \Delta_f H_0^\circ(\text{Li}) \quad (2)$$

$5D_0(\text{LiC}, \text{MNDO})=3549,3$ кДж/моль. С учетом значения $\Delta_f H_0^\circ(\text{C}_{60}, \text{MNDO})=3638,9$ кДж/моль получается $5D_0(\text{LiC})=247,6$ кДж/моль. Разность между $5D_0(\text{LiC}, \text{CT})$ и $5D_0(\text{LiC}, \text{MNDO})=42,4$ кДж/моль представляет собой затраченную энергию перестройки $\text{C}_{60} \Rightarrow \text{C}_{60}^*$, что приближенно соответствует энергии одной LiC-связи. Вычисления в рамках СТ-модели поддерживают точку зрения о реальности синтеза π -комплексов лития с фуллеренами. Местоположение иона лития на поверхности аниона C_{60}^- вырожденно, и время жизни иона Li^+ в одном состоянии может быть измерено на основе ЯМР-спектроскопии $^7\text{Li}^+$.

2. В данной работе рассмотрены комплексы $\eta^5(\eta^6)\text{-}\pi\text{-MC}_{60}$, где М-переходный d-элемент. Показано, что энергия взаимодействия $D_0(\text{MC})$ в этих комплексах соответствует термодинамически стабильному состоянию. Параметры СТ-модели использованы из работы [5].

Литература:

1. Bakowis D., This W//J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, p. 3704
2. Chistyakov A. L., Stankevich I. V.//Inorg. Chim. Acta, 1998, v. 280, p. 219-225
3. Ионов С. П., Кузнецов Н. Т.//Координ. химия, 1998, т. 24, № 12, с. 896-901
4. Ионов С. П., Кузнецов Н. Т., Алиханян А. С.// Координ. химия, 2000, т. 26, № 6, с. 412-422
5. Ссвастьянов В. Г., Ионов С. П., Ежов Ю. С., Кузнецов Н. Т.// Тезисы 7-ой Международной конференции ICHMS-2001, с. 638-641, Алушга-Крым-Украина, ADEF-Украина, Киев-2001

КОМПОЗИЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Ратникова О. В., Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н., Тарасова Э. В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия, melen@hq. masgo. ru

Евлямпиева Н. П.

НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

Разработаны методы получения водорастворимой композиции на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП) с относительно высоким содержанием фуллерена (до 5 % по отношению к полимеру). Повышение содержания C₆₀ достигается за счет введения дополнительных агентов, обладающих сродством к C₆₀ (мезотетрафенилпорфирин (ТФП) и КВг). По первому методу синтез осуществляется через стадию формирования бинарного комплекса C₆₀-ТФП и стадию дальнейшего взаимодействия его с полимером. Образование бинарного комплекса C₆₀-ТФП подтверждено методами ¹³C ЯМР высокого разрешения, малоуглового нейтронного рассеяния и поступательной диффузии. Проведено сравнительное исследование растворов C₆₀, его комплекса с ТФП и смеси их растворов в дейтерированном бензоле методом малоуглового нейтронного рассеяния. Полученные данные дают основания считать, что в растворе продукта, полученного испарением растворителя из совместного раствора C₆₀ и ТФП, образуется комплекс между компонентами, где фуллерен находится в мономолекулярной форме, что является решающим фактором для обеспечения эффективного взаимодействия полимера и фуллерена в составе тройной композиции (ПВП-C₆₀-ТФП). В водных растворах тройной системы наблюдается снижение величины характеристической вязкости при возрастании гидродинамических размеров и уменьшении подвижности молекул ПВП, что подтверждает установленную ранее [1] тенденцию к изменению асимметрии полимерных клубков ПВП в составе комплекса.

Другой разработанный нами метод получения фуллеренсодержащих композиций включает взаимодействие C_{60} и ПВП в твердой фазе в присутствии КВг в цельнопаянной вакуумной системе. Эта методика позволяет изолировать компоненты от атмосферы, так как механохимическое взаимодействие на воздухе сопровождается побочными реакциями с образованием нерастворимых продуктов. Водные растворы полученных систем (ПВП- C_{60} -КВг) являлись истинными, судя по данным двойного лучепреломления в потоке. Эти растворы были исследованы методом рэлеевского рассеяния света.

Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеяния света для этих систем разделяется на два участка: 1 — интенсивность рассеяния не зависит от концентрации и 2 — участок зависимости, где экстраполяция к $C \rightarrow 0$ дает определенное значение молекулярной массы M_w . При этом значения M_w превышают значения молекулярных масс полимеров-носителей на 1...3 порядка. Такой же характер указанной зависимости имеют водные растворы образцов ПВП- C_{60} , полученные растворным методом [2]. Однако, принципиальным отличием систем ПВП- C_{60} -КВг, приготовленных твердофазным методом, является то, что в их водных растворах обнаруживается существенная деполяризация (18...20 %), что свидетельствует о наличии в растворе анизотропных структур, и это подтверждается независимыми измерениями методом двойного лучепреломления в потоке. По нашим предположениям, это указывает на тот факт, что фуллерен в составе твердофазного комплекса существует в виде агрегатов.

Литература:

1. Евлампиева Н. П., Лавренко П. Н., Меленевская Е. Ю. и др. Молекулярные свойства комплексов циклосодержащих полимеров с фуллереном C_{60} в растворах, *Физика твердого тела*, 2002 (в печати).
2. M. A. Sushko, V. O. Aseyev, H. Tenhu and S. I. Klenin, Long-range order in the dilute solutions of fullerene-containing polymers. *Mol. Materials*, 2000, Vol. 13, pp. 339-342.

НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ТРИФЕНИЛБЕНЗОЛОМ

Литвинов А. Л., Конорев Д. В., Любовская Р. Н.
Институт Проблем Химической Физики РАН,
Черноголовка, Россия, litvin@cat. icp. ac. ru

Неретин И. С.
Институт Элементарноорганических Соединений РАН,
Москва, Россия,

Молекулярные комплексы фуллеренов представляют интерес, вследствие, возможности их модификации (путем допирования через газовую фазу [1], фотоиндуцированного переноса электрона [2] или использования технологии полевых транзисторов [3]), которая может привести к появлению интересных проводящих и магнитных свойств.

Методом медленного выпаривания растворителя нами были синтезированы новые молекулярные комплексы C₆₀ трифенилбензолом (TPBz): TPBz·C₆₀ (**1**) и 2TPBz·C₆₀·C₆H₅Cl (**2**). В качестве растворителя использовали для **1** – бензол, а для **2** – хлорбензол, при соотношении донора к C₆₀ 1:3. Комплексы были полностью охарактеризованы ИК-спектроскопией, элементным, термогравиметрическим и рентгеноструктурным анализом.

Кристаллографические данные для **1**: $M=1026,9$, моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a=13,255(3)$, $b=18,550(5)$, $c=18,596(4)$ Å, $\beta=108,882(6)^\circ$, $V=4326$ Å³, $Z=4$, $D_c=1,577$ г/см³. Комплекс **1** содержит C₆₀ и TPBz в соотношении 1:1. В упаковке слои вращательно разупорядоченного фуллерена разделены слоями из одиночных молекул TPBz.

Кристаллографические данные для **2**: $M=998,91$, триклинная, пространственная группа $P-1$, $a=10,089(5)$, $b=12,709(5)$, $c=13,641(5)$ Å, $\alpha=91,17(4)^\circ$, $\beta=91,05(4)^\circ$, $\gamma=111,42(3)^\circ$, $V=1627$ Å³, $Z=1$, $D_c=1,46$ г/см³. В **2**, C₆₀ и разупорядоченные молекулы

хлорбензола занимают инверсионные центры, в то время как молекулы TPBz располагаются в основных позициях. Молекулы C₆₀ образуют колонки вдоль направления *a*, разделяя стопки из молекул TPBz, образующих пары. Причем в TPBz торсионные углы фенильных колец относительно центрального бензольного кольца равны 40,7 — 46,6°.

Работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ (N 00-03-32577a и № 99-03-3281) и Российской программы «Фуллерены и атомные кластеры».

Литература:

1. A. Otsuka, G. Saito, S. Hirate, S. Pac, T. Ishida, A. A. Zakhidov, and K. Yakushi, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Materials Research Society, **488** (1998) 495.
2. D. V. Konarev, G. Zerza, M. Sharber, N. S. Saricifici, R. N. Lyubovskaya, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1127.
3. J. H. Schön, Ch. Klog and B. Batlogg, *Nature*, **406**, (2000) 702.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И НАНОТРУБОК МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОГО НАГРЕВА ПАРОВ ЭТАНОЛА

Редькин А. Н., Маляревич Л. В.

Институт проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской академии наук,
г. Черноголовка, Россия, arcadii@ipmt-hpm. ac. ru

Известно, что температура проведения процесса, а также скорость нагрева исходных реагентов и охлаждения продуктов играют существенную роль при пиролизическом синтезе углеродных нанотрубок [1]. Предложен метод получения углеродных наноматериалов путем сверхбыстрого нагрева паров органических соединений до высокой температуры. Для реализации данной методики изготовлена экспериментальная установка. Нагрев реагента осуществлялся с помощью резистивного графитового нагревателя, помещенного внутри реакционной зоны. Для достижения максимально высокой скорости нагрева принудительно охлаждаемый источник реагента располагался в непосредственной близости от нагревателя. В качестве исходного реагента использовался этанол, а также смеси этанола с водой, глицерином и ферроценом. Продукты синтеза исследовались методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что при температуре нагревателя 1500...2000°C и температуре подложки 600...1000°C продуктами синтеза являются углеродные нановолокна и нанотрубки. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, нановолокна имели толщину 30...150 нм и длину до 100 мкм. В ряде случаев наблюдался вторичный рост нановолокон и образование структур типа «гирлянда». Синтезированные нанотрубки имели структуру типа «бамбук» и «рыбья кость». Толщина

нанотрубок находилась в пределах 20...50 нм при длине в десятки микрон. Оценочное значение скорости роста нановолокон и нанотрубок составляет 1...3 мкм/мин. При добавлении катализатора (паров ферроцена) в реакционную смесь наблюдалось некоторое изменение структуры депозита. В частности, на концах углеродных нановолокон появились частицы металлического железа соответствующего диаметра.

Исследовано также осаждение нанотрубок на подложки с нанесенным катализатором. В качестве катализатора использовались пленки железа, никеля, кобальта и золота различной толщины, осажденные на кремниевую подложку методом термического испарения в вакууме и затем отожженные на воздухе при температуре 500°C. Все перечисленные металлы проявляли каталитическую активность при синтезе углеродных наноматериалов. В определенных условиях наблюдалось селективное осаждение углеродных нанотрубок (волокон) на участках подложки, покрытых катализатором, тогда как на чистой поверхности кремния осаждения углерода не происходило. В целом, проведенные исследования показали перспективность предложенной методики синтеза углеродных наноматериалов.

Литература

1. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41-59.

**ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К
КИСЛОРОДУ ЭНДОМЕТАЛЛИОФУЛЛЕРЕНОВ Y@C₈₂ И
La@C₈₂**

Кареев И. Е.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия, kareev@hotmail.ru

Бубнов В. П., Лаухина Е. Э., Федутин Д. Н., Кольтовер В. К.,
Ягубский Э. Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия, bubnov@icp.ac.ru

В работе впервые исследованы проводящие свойства порошков N, N-диметилформамидных (ДМФ) экстрактов эндо-металлофуллеренов (ЭМФ) M@C₈₂ (M = La, Y). Обнаружен обратимый эффект влияния кислорода на величину проводимости ЭМФ.

Сажу, содержащую ЭМФ La@C_{2n} или Y@C_{2n}, получали испарением композитных графитовых электродов с металлическим La или Y в электродуговом реакторе [1, 2]. ЭМФ выделяли из сажи методом экстракции в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя по двух стадийной схеме: o-ксилол — ДМФ [2, 3].

Согласно данным масс-спектрометрии, электронной и ЭПР-спектроскопии основными компонентами ДМФ-экстрактов являются La@C₈₂ и Y@C₈₂, соответственно [2, 3]. Элементный анализ и ИК – спектроскопия показали, что в состав экстрактов входит также растворитель (ДМФ, ~20 %).

Измерения проводимости показали, что экстракты ЭМФ имеют низкую проводимость ($\sigma_{300} \sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Термообработка экстрактов в вакууме приводит к возрастанию проводимости, что связано с частичной потерей растворителя.

На рисунки показана зависимость комнатной проводимости ЭМФ от содержания растворителя. Проводимость таблеток

возрастает на несколько порядков с уменьшением количества растворителя. ДМФА удалялся из экстрактов ЭМФ нагревом образцов в вакууме при температуре 220, 300, 350 и 400 °С в течение 6 часов.

Было замечено, что при нахождении на воздухе проводимость таблетки из экстракта $Y@C_{82}$ с течением времени уменьшается. Сопротивление таблетки возрастает в 3...4 раза в течение ~ 3-х суток. Термообработка

таблетки в вакууме при $T=120$ °С в течение 2-х часов позволяет полностью восстановить

исходное значение проводимости. Такая зависимость сопротивления от времени, вероятно, связана с взаимодействием ЭМФ с кислородом воздуха или влагой, которое имеет обратимый характер. Подобный эффект наблюдался в растворах ЭМФ $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$ в *o*-дихлорбензоле [3]. Спектры ЭПР исследованных образцов характеризуются высокой чувствительностью линий СТС к присутствию кислорода в растворе. Влияние кислорода на ширину спектральных линий обратимо. Однако длительное нахождение раствора на воздухе приводит к необратимым изменениям ЭПР спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-03-33352-а, 02-03-06364-мас).

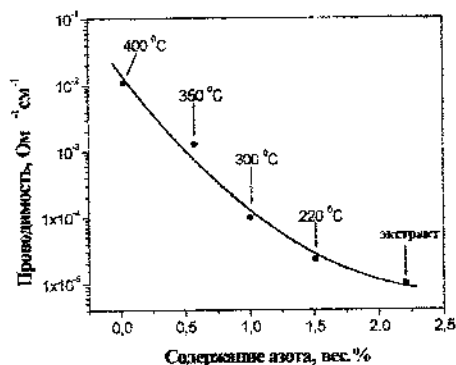


Рис. Зависимость комнатной проводимости $Y@C_{82}$ от содержания N, N-диметилформамида

Литература:

1. Laukhina E. E., Bubnov V. P., Estrin Ya. I. et al., «Novel proficient method for isolation of endometallofullerenes from fullerene-containing soots by two-step *o*-xylene — *N, N*-dimetilformamide extraction», *J. Mater. Chem.* **1998** (8) 893.
2. Bubnov V. P., Laukhina E. E., Kareev I. E., et al., «Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation», *Chem. Mater.*, **2002** (14) 1004.
3. Bubnov V. P., Koltover V. K., Laukhina E. E., et al., «Synthesis, identification and sensitivity to oxygen of La@C₈₂ and Y@C₈₂ endohedral metallofullerenes», *Mol. Mat.* **1998** (10) 209.

**ФУЛЛЕРИДЫ ЛАНТАНИДОВ:
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ
СОСТАВА $M_{3-n}Ln_nC_{60}$ ($M — K, Rb; n = 1-3$)**

Булычев Б. М., Великодный Ю. А., Шпанченко Р. В.

Московский государственный университет, химический факультет,
Москва, Россия, b.bulychev@highp.chem.msu.ru

Кульбачинский В. А., Лунин Р. А.

Московский государственный университет, физический факультет,
Москва, Россия, kulb@mg.phys.msu.ru

Привалов В. И.

Институт неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва

Одно- или двухстадийными окислительно-восстановительными реакциями фуллеридов калия и рубидия состава M_kC_{60} ($k=3...6$) и их смесей состава $\{K_mC_{60} + nK\}$ ($m=1,3$) с безводными $LnCl_3$ ($Ln - Ln, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu$, а также Y и Sc) и YbI_2 в среде органического растворителя толуол/ТГФ синтезированы гетерометаллические фуллериды $M_{3-n}Ln_nC_{60}$ ($n=1-3$) в виде гомогенных смесей с галогенидом щелочного металла. Среди них фуллериды состава M_2LnC_{60} , где $M-K, Rb$, а $Ln-Yb, Lu$, т. е. фуллериды, содержащие атомы лантанидов с заполненной f -оболочкой, кристаллизуются в ГЦК решетках с параметром a , несколько изменяющимся в зависимости от предыстории образца и степени замещения атомов щелочного металла на атомы лантанида в пределах $14,28...14,40 \text{ \AA}$, и являются сверхпроводниками с критическими температурами $14...22 \text{ K}$. Наивысшей среди полученных веществ $T_c=22 \text{ K}$ обладает фуллерид состава Rb_2YbC_{60} , а среди калиевых фуллеридов — K_2LuC_{60} с $T_c=20 \text{ K}$. Гомометаллические фуллериды состава Ln_3C_{60} , где $Ln - Pr, Gd, Sm, Yb$, при гелиевых температурах являются парамагнетиками, но не обладают сверхпроводящими свойствами, как это отмечалось в литературе. В докладе обсуждается влияние структурных и электронных факторов на сверхпроводящие свойства гетерофуллеридов, содержащие многозарядные f и некоторые d -элементы.

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Кушнер Л. К., Хмыль А. А.

Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиозлектроники»,
Минск, Беларусь, alesvsh@bsuir.unibel.by

Высокие трибологические свойства фуллеренов делают целесообразным использование их в качестве II фазы при получении композиционных материалов.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают путем совместного осаждения металла или сплава и инертных в растворе электролита частиц износостойких или антифрикционных материалов. Такие покрытия имеют качественно новый комплекс физико-механических свойств благодаря сочетанию свойств фаз: матрицы и II фазы.

Для получения композиционных покрытий никель-фуллерен использован сульфатно-хлоридный электролит. Диспергирование дисперсной фазы в электролите осуществляли с помощью ультразвука по разработанной методике.

С увеличением концентрации фуллеренов в электролите до 1 г/л содержание углерода в осадке возрастает с 0,11 до 1,2 масс. %, причем состав КЭП слабо зависит от плотности тока.

Механические и эксплуатационные свойства КЭП зависят от структуры матрицы, концентрации и свойств дисперсной фазы. Структура КЭП формируется в условиях сложного влияния различных факторов. Это обуславливает разнообразие структурных форм покрытий, а следовательно, и качество КЭП, их физико-механические свойства.

С увеличением содержания фуллеренов в электролите наблюдается снижение степени текстурированности осадков и ве-

личины внутренних напряжений. Покрытия никель-фуллерен имеют более матовый вид, в них отсутствуют ямки питтинга, с ростом содержания углерода наблюдается рост шероховатости поверхности, уменьшение размера зерна осадка.

С увеличением концентрации в электролите II фазы до 1 г/л происходит повышение микротвердости КЭП при 50°C с 2180 МПа до 3020 МПа. Снижение температуры электролита до 20°C приводит к увеличению микротвердости до 4400 МПа.

Износостойкость покрытий значительно возрастает с включением в осадок фуллеренов. В зависимости от концентрации дисперсной фазы объемный износ уменьшается в 1...25 раз (рис.1). Коэффициент трения на воздухе снижается в зависимости от условий получения покрытий в 1,2...2,0 раза.

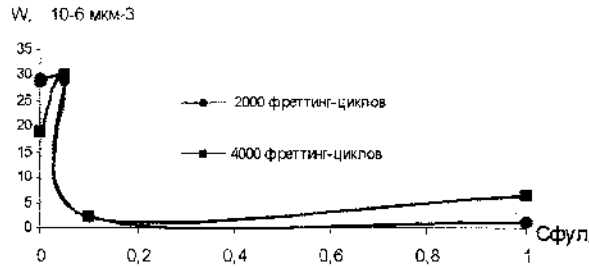


Рис.1. Влияние концентрации фуллеренов в электролите на износостойкость КЭП

Характерно повышение адгезии композиционных покрытий к подложке (80...85 МПа) по сравнению с чистым никелем (76...82 МПа). Дисперсная фаза не оказывает существенного влияния на паяемость никелевых покрытий. В зависимости от концентрации фуллеренов в электролите и условий электролиза коэффициент растекания припоя составляет для КЭП — 75...79 %, для никеля — 78...81 %.

Таким образом, включение в никелевые покрытия фуллеренов позволяет значительно повысить их износостойкость.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ДНК И ФУЛЛЕРЕНАМИ C_{60} МЕТОДОМ УСИЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Андриевский Г. В., Клочков В. К.

Институт терапии АМН Украины 61039, ул. Постышева, 2-а,
Харьков, Украина, yard@kharkov.ua,

Бордог А. Б.

Национальный Университет «Киево-Могилянская Академия»
02070, ул. Сковороды, 6, Киев, Украина, ghoul@mschumacher,

Довбешко Г. И.

Институт Физики НАН Украины 03039, проспект Науки, 46,
Киев, Украина, galyna@ukma.kiev.ua.

Мы изучали взаимодействие между двуспиральной ДНК и гидратированными фуллеренами C_{60} [1] в водном растворе. Водный молекулярный коллоидный раствор гидратированных фуллеренов был приготовлен по методу Г. В. Андриевского [2]. Концентрация фуллеренов составляла 1...10 молекул C_{60} на пару оснований. Растворы ДНК и фуллеренов смешивались, затем капля смеси высушивалась на кварцевой подложке, покрытой золотым слоем (толщина золотого слоя — 200Å , шероховатость поверхности — 50Å). Спектры снимались в геометрии на отражение в области $380...5300\text{ см}^{-1}$; использовалась стандартная отражательная приставка для Фурье-спектрометра Bruker IFS-48. Угол падения равнялся $16,5^\circ$. Благодаря использованию золотой подложки, мы наблюдали эффект усиления инфракрасного поглощения шероховатой металлической поверхностью для ДНК[3].

Некоторые особенности полученных спектров говорят о том, что ДНК взаимодействует с фуллеренами. Это взаимодействие подтверждается изменениями в полосах, которые являются маркерными для разных конформаций ДНК [4].

В области ОН-, NH-, СН-валентных колебаний мы зарегистрировали низкочастотный сдвиг, который свидетельствует о разрушении слабых водородных связей и появлении сильных водородных связей. В области оснований мы наблюдаем низкочастотный сдвиг плеча: 1700 см^{-1} для контрольной ДНК и 1690 см^{-1} для комплекса ДНК-фуллерен. Этот сдвиг может быть объяснен изменениями в спаривании оснований, которые вызваны фуллеренами.

В области сахаро-фосфатного остова также наблюдаются изменения. Подавлены колебания сахаров и колебания асимметрического фосфата. В экспериментальных условиях контрольная ДНК имела преимущественно А-форму, и сахара, соответственно, были в C_3' -эндо конформации. В спектрах комплекса ДНК-фуллерен на некоторых участках ДНК эта конформация сахаров отсутствует. Вместо линии на частоте 860 см^{-1} (А-форма) и линии на 890 см^{-1} (А-форма) (контрольная ДНК) наблюдается линия на 873 см^{-1} (этой полосы нет ни в одной известной конформации). Таким образом, можно предположить, что, в исследованных образцах, изменения, индуцированные фуллеренами в колебаниях сахаро-фосфатного остова, привели к изменениям колебаний оснований.

Литература:

1. G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, E. L. Karyakina, N. O. Mchedlov-Petrossyan, Chem. Phys. Lett. 1999, Vol. 300, p. 392.
2. G. V. Andrievsky, M. V. Kosevich, O. H. Vovk, V. S. Shelkovsky, L. A. Vashenko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, Vol.12, p.1281.
3. G. I. Dovbeshko, V. I. Chegel, N. Y. Gridina, O. P. Reprnytska, Y. M. Shirshov, V. P. Tryndiak, I. M. Todor, *Surface enhanced infrared absorption of nucleic acids on gold substrate*, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, – 2001, V.4, № 3, P.202-206.
4. Liquier J., Akhebat A., Taillandier E., Ceolin F., Huynh Dinh T., Igo-len J.: Characterization by FTIR spectroscopy of the oligoribonucleotide duplexes r(A-U)6 and r(A-U)8, Spectrochimica Acta A., 1991, Vol. 47, № 2., pp.177–186.

СИНТЕЗ И НЕОБЫЧНЫЕ РЕДОКС-СВОЙСТВА ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ(ФЕНИЛ)МЕТАНО[60]ФУЛЛЕРЕНА

Мусина Э. И., Юсупова Г. Г., Калинин В. В., Яхваров Д. Г.,
Романова И. П., Сияшин О. Г.

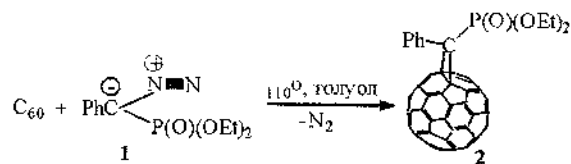
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, elli@iorg.knc.ru

Ковалентное присоединение к C_{60} органических фрагментов приводит к образованию органофуллеренов, которые одновременно сохраняют свойства исходного углеродного кластера и проявляют новые. Как и немодифицированные фуллерены, фуллереновые каркасы органофуллеренов проявляют электроноакцепторные свойства. При этом по сравнению с немодифицированным фуллереном они могут иметь как большее, так и меньшее сродство к электрону (СЭ). Потеря СЭ органофуллеренов обусловлена либо уменьшением сопряжения в электронной системе фуллереновой сферы, вызванного раскрытием $C=C$ -связи в C_{60} , либо смещением к сфере фуллерена электронной плотности от донорного органического фрагмента.

В настоящей работе был получен фосфорилированный органофуллерен по реакции C_{60} с α -диазобензилдиэтилфосфонатом **1**. Реакция проводилась в толуоле при температуре $110^{\circ}C$. Непрореагировавший фуллерен и продукты разделялись методом колоночной хроматографии. Индивидуальные продукты идентифицировались методом масс-спектрометрии, ЯМР ^{13}C , 1H , ^{31}P , УФ и ИК-спектроскопии. Установлено, что при $110^{\circ}C$ основным продуктом реакции является диэтоксифосфорил(фенил)метано[60]фуллерен **2**.

Влияние органического фрагмента на способность фуллеренового каркаса метано[60]фуллерена **2** принимать электроны изучалось методом циклической вольтамперометрии. Было установлено, что в изучаемых условиях метано[60]фуллерен **2** электрохимически восстанавливается обратимо, как и непо-

дифицированный [60]фуллерен, принимая по ступенчато четыре электрона. При этом наблюдаются две особенности. Во-первых, принятие первого электрона происходит при потенциалах на 140 mV более катодных, чем первый потенциал восстановления C_{60} , и на 60 mV более катодных, чем первый потенциал восстановления ранее описанного метано[60]фуллерена $C_{60}C[P(O)(OEt)_2]_2$ [1]. Последующие переносы электронов на сферу метано[60]фуллерена 2 происходят в соответствии с обратимыми процессами восстановления производных C_{60} и на 150...300 mV труднее по сравнению с восстановлением немодифицированного фуллерена. Во-вторых, разница в потенциалах первых пиков волн восстановления и окисления метанофуллерена 2 составляет 200 mV, тогда как для классических одноэлектронных переносов она должна быть равна 59 mV. Такая разница потенциалов катодного и анодного пиков обратимых волн восстановления характерна для процессов электронного переноса, при которых происходит изменение конфигурации или конформации молекулы. В данном случае этот эффект мы связываем с изменением положения фенильного фрагмента относительно фуллеренового каркаса.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32-932, 02-03-06-076 МАС), Министерства промышленности, науки и технологии РФ (договор № 41.002.1.1.405) и АНТ (грант № 07-7.1-13/2001 (Ф)).

Литература:

1. В. В. Янилкин, В. П. Губская, Н. В. Настасова, В. И. Морозов, Л. Ш. Бережная, И. А. Нуретдинов. Изв. АН, Сер. хим., 2000, № 1, 26.

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ С УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА, ОБОГАЩЕННОГО ОДНОСТЕННЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шульга Ю. М., Тарасов Б. П., Мартыненко В. М., Мурадян В. Е.

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

Образцова Е. Д.

Центр естественнонаучных исследований ИОФ РАН, Москва,
Россия

Щур Д. В.

Институт проблем материаловедения ИАНУ, Кисев, Украина

В докладе представлены результаты масс-спектрометрического исследования состава газов, которые выделяются из наноматериала, полученного электродуговым распылением графит-кобальт-никелевых стержней. Наноматериал был обогащен одностенными углеродными нанотрубками. Процедура обогащения материала нанотрубками заключалась в его окислении воздухом (для выжигания аморфного углерода) и кипячении в концентрированной соляной кислоте (для удаления катализатора).

В результате проделанных экспериментов было установлено, что:

1. Основная часть молекул, поглощенных углеродным наноматериалом из воздуха, десорбируется в вакууме при нагреве до 100 С.
2. Водород, сорбированный исследуемым материалом при низкой температуре, легко замещается другими молекулами, если образец, нагретый до комнатной температуры, контактировал с воздухом.
3. Наиболее активно из воздуха поглощаются такие молекулы как CO_2 и H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 02-03-32962) и МНТЦ (проект № 1580).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Байтимбетова Б. А., Бийсенбаев М. А., Мансуров З. А.
Казахский Государственный Университет им. аль-Фараби, г.
Алматы, Казахстан

Исследование углеродных нанотрубок представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес. Интерес к этому объекту обусловлен его необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств. Многие из этих свойств служат предметом интенсивных исследований, направленных на выявление новых интересных особенностей поведения нанотрубок в тех или иных условиях.

Объектом наших исследований был продукт, полученный в процессе каталитического пиролиза углеводородов на железохромовых шпинелях. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. В образцах присутствуют два вида шпинели. Один вид — $\text{Fe}(\text{CrAl})_2\text{O}_4$ является основной фазой образца. Второй вид содержит в малом количестве — FeCr_2O_4 .

Изучены свойства образовавшегося углерода в зависимости от времени, температуры и скорости подачи газов.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что при температурах 750 °С и 800 °С в процессе пиролиза образуются углеродные нанотрубки, на концах которых имеется частица металла [1].

На основании изучения морфологии полученных трубок рассчитана их хиральность.

Зависимость магнитной проницаемости образцов от температуры пиролиза показывает, что при пиролизе происходит химическое разрушение частиц железохромовой шпинели и восстановление оксидов железа до металла. Частицы образую-

щегося железа служат катализатором образования волокнистого углерода.

Методами мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии, была получена количественная информация о свойствах поверхностных слоев и их составе. Физические свойства, определяемые особенностями электронного строения нанотрубок перспективны для создания на их основе рабочих элементов микро- и нанoeлектроники [2].

Литература

1. М. А. Бийсенбаев, Б. А. Байтимбетова, З. А. Мансуров, В. В. Чесноков, В. И. Зайковский. Каталитический рост и морфология углерода на железохромовых шпинелях. Материалы третьего Международного съезда по химии и химической технологии. Усть-Каменогорск, 10-11 сентября, 2001г, с. 342-345
2. П. Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века. Природа, 2000, 11, с.23-30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Окотруб А. В., Будушева Л. Г.
Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия, spectrum@che.nsk.su

Совместное рентгеноспектральное и квантово-химическое исследование электронной структуры проведено для углеродных наночастиц – нанотруб и лукович, синтезированных разными методами. Рентгеновские эмиссионные спектры, возникающие благодаря электронным переходам с валентных уровней на внутреннюю вакансию, несут информацию о парциальной электронной плотности занятых уровней. Сопоставление спектров с результатами расчетов полуэмпирическим методом AM1 позволяет изучить основные электронные взаимодействия и выявить особенности структуры исследуемых наночастиц. Так исследование углеродных нанолуковиц, синтезированных в результате отжига при различных температурах, позволили выявить существование дырок в углеродной сетке. Сравнение СК α -спектров многослойных и однослойных нанотруб, синтезированных как в электрической дуге, так и при разложении углеводородов на катализаторах, демонстрирует изменение электронной структуры, связанных с возникновением дефектов, в результате химической обработки и термического отжига.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ

Шульга Ю. М., Мартыненко М. В., Бубнов В. П.,
Кареев И. Е., Ягубский Э. Б.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область, Россия, shulga@icp. as. ru

Проведены масс-спектрометрические исследования газовой выделений из N, N-диметилформамидных и о-дихлорбензольных экстрактов эндометаллофуллеренов (ЭМФ) La@C₈₂ и Y@C₈₂. Сажу, содержащую ЭМФ La@C_{2n} или Y@C_{2n}, получали испарением композитных графитовых электродов с металлическим La или Y в электродуговом реакторе [1]. Эндометаллофуллерены выделяли из сажи методом экстракции в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Масс-спектры газов изучали с помощью масс спектрометра МИ 1201В. Ионизация газа осуществлялась электронным ударом (энергия электронов 70 эВ). Регистрировались положительно заряженные ионы.

Было установлено, что молекулы растворителя, используемого при выделении или очистке ЭМФ, остаются в экстракте вплоть до очень высоких температур. Молекулы одного растворителя в ближайшем окружении молекулы ЭМФ можно частично заменить молекулами другого растворителя путем его перерастворения. При нагреве в вакууме эндометаллофуллеренового экстракта до температуры 400°C и выше из него выделяется молекулярный водород и метан. Возможно, это происходит вследствие распада молекул растворителя, находящихся в ближайшем окружении молекул ЭМФ.

Работа поддержана РФФИ (проект № 02-03-33352).

Литература:

1. V. P. Bubnov, I. S. Krainskii, E. B. Yagubskii, E. E. Lauhkina, N. G. Spitsina, A. V. Dubovitskii, *Mol. Mat.*, 1994, 4, 169.

ПОЛУЧЕНИЕ ХОРОШО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ФУЛЛЕРИТОВ МЕТОДОМ ВЫСАЛИВАНИЯ

Шульга Ю. М., Мартыненко В. М.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

Скокан Е. В.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Щур Д. В.

Институт проблем материаловедения НАНУ,
Киев, Украина

Для получения поликристаллических гидро- или дейтеро-фуллеритов методом прямого гидрирования (дейтерирования) необходимо в качестве исходного брать порошок хорошо закристаллизованного фуллерена C_{60} [1,2]. Обычный путь получения такого препарата заключается в вакуумной сублимационной перекристаллизации продажных препаратов C_{60} . Процесс этот достаточно трудоемок, длителен и связан со значительными потерями фуллерена.

В настоящем докладе мы описываем метод получения хорошо закристаллизованного фуллерита путем его осаждения из растворов. Представлены также данные о некоторых свойствах фуллеритов, полученных таким образом.

Работа поддержана РФФИ (проект № 00-03-32106).

Литература:

1. Ю. М. Шульга, Б. П. Тарасов, Письма в ЖЭТФ, 1998, Т.68, № 3, с. 239-242.
2. Ю. М. Шульга, Б. П. Тарасов, В. Н. Фокин, Н. Ю. Шульга, В. Н. Василец, Физика твердого тела, 1999, Т.41, № 8, с. 1520-1526.

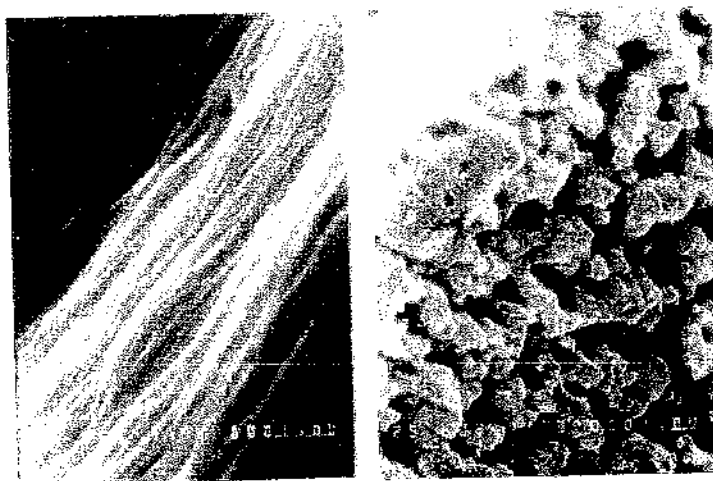
СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бричка А. В., Приходько Г. П., Бричка С. Я., Огенко В. М.
Институт химии поверхности НАН Украины,
Киев, Украина

Свойства, связанные с наноразмерностью углеродных нанотрубок (УНТ), их необычной структурой – благодатная основа для создания новых композиционных материалов [1]. Одним из способов изменения свойств УНТ является введение в их структуру гетероатомов. При пиролизе триазина, пиридина над Со- или Fe-катализаторами, нанесенными на оксид кремния, получены N-содержащие УНТ [2]. Среди химических методов получения УНТ выделяется разновидность матричного (темплатного) синтеза [3]. Матрица Al_2O_3 (мембраны), которая имеет однородные гексагональные плотноупакованные каналы(поры), позволяет синтезировать УНТ заданного диаметра (10...250 нм) и длины (до 500 мкм), что в случае других методов осуществить затруднительно или невозможно [4, 5]. В работе представлены результаты синтеза N-содержащих УНТ (N-УНТ) из ацетонитрила (CH_3CN) с использованием приготовленных мембран Al_2O_3 , а также изучено влияние температуры реакции на особенности образования углеродной сажи.

Мембраны Al_2O_3 синтезировали анодным оксидированием алюминия. Толщина полученных мембран составляла 25...100 мкм. Синтез N-УНТ проводили в кварцевом реакторе, заполненном мембранами Al_2O_3 , при 500...1100 °С в инертной атмосфере, пропуская пары ацетонитрила. Образцы N-УНТ идентифицировали на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 JEOL, Япония, и трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ, прибор JEM100СХ-II). Для ТЭМ образцы готовили ультразвуковым распылением N-УНТ на пористую углеродную подложку. Синтезированные N-УНТ исследовались ме-

тодом рентгеноэлектронной спектроскопии с использованием монохроматического излучения K_{α} — линии Al с энергией 1486,6 эВ (XPS SERIES-800 Kratos Analytical). Проведена серия экспериментов по пиролитическому синтезу N-УНТ из CH_3CN в присутствии мембран Al_2O_3 с варьированием температуры синтеза и толщины мембран. На рис. 1 представлены фотографии N-УНТ, синтезированные при 900 °С на протяжении 20 мин. Исследование зависимости выхода N-УНТ от температуры в интервале 500...1100 °С (через каждые 100 °С) показало, что существуют температурные границы получения N-УНТ, которые составляют 600...1000 °С.



а б

Рис. 1. Фотографии N-УНТ, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа (а — вид трубок с боку, б — вид трубок с торцов; цена деления 1 мкм)

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии содержание азота в образцах N-УНТ составляет 6,2 % ат., а углерода — 80,2 % ат., соотношение атомов C: N=13:1. В энергетическом спектре № 1s электрона имеется пик 401 эВ и плечо 398,5 эВ. По значению максимума пика азот в соединении имеет отрицатель-

ную степень окисления (например, в спектрах нитратов наблюдается пик при ~ 407 эВ). В спектре C1s электрона наблюдается пик с максимумом при 285,25 эВ, близкий к этому значению пик наблюдается при 284,6 эВ в спектре графита. Сдвиг пика в область высоких энергий ($\Delta E = 0,65$ эВ) может быть объяснен замещением части атомов углерода в структуре УНТ более электроотрицательным азотом.

При 500 и 1100 °С реакция пиролиза CH_3CN над мембранами Al_2O_3 протекала, однако в продуктах реакции, по данным электронной сканирующей микроскопии, отсутствовали какие-либо структурированные углеродные фрагменты. Для ряда практических применений необходимо иметь УНТ с открытыми концами. При дуговом и лазерном синтезе УНТ получаются, как правило, с закрытыми концами, которые при необходимости вскрывают. В случае матричного синтеза концы всех трубок открыты, что упрощает их дальнейшее использование.

На рис. 2 показана фотография на просвет отдельной нанотрубки. На них отчетливо видна цилиндрическая трубка с внешним диаметром $60 \pm 1,5$ нм, а также дефекты в виде отростков длиной 100...200 нм, которые на некоторых участках N-УНТ образуют «елочную» структуру. Вероятно, дефекты N-УНТ обусловлены геометрией пор мембран, в которых они образуются. Из литературных данных следует, что, как правило, размер пор совпадает с внешним диаметром УНТ. Таким образом, используя каталитический синтез УНТ, можно получить информацию о геометрических характеристиках пор тех матриц, в которых они образуются. Толщина стенки N-УНТ составляет ~ 4 нм (рис. 1), что указывает на их многослойность; отсюда внутренний диаметр трубки имеет величину ~ 42 нм.

В работе получены N-УНТ из CH_3CN с контролируемыми размерами их диаметра и длины. Установлен температурный интервал получения N-УНТ с использованием мембран из Al_2O_3 .



Рис. 2. Фотография N-УНТ, полученная с помощью трансмиссионного электронного микроскопа ($\times 48000$)

Литература

1. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – 69, № 1. – С. 41–59.
2. Terrones M., Grobert N., Olivares J. et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles // Nature. – 1997. – 388. – P. 52–55.
3. Martin C. R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // Science. – 1994. – 266. – P. 1961–1966.
4. Kyotani T., Pradhan B. K., and Tomita A. Synthesis of Carbon Nanotube Composites in Nanochannels of an Anodic Aluminum Oxide Film // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – 72. – P. 1957–1970.
5. Sui Y. C., Acosta D. R., Gonzalez-Leon J. A. et al. Structure, Thermal Stability, and Deformation of Multibranched Carbon Nanotubes Synthesized by CVD in the AAO Template // J. Phys. Chem. B. – 2001. – 105. – P. 1523–1527.

STUDY OF CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR INTERACTION WITH BIOLOGICAL MOLECULES

Obraztsova E., Bokova, S. N.

Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky pr.,
Moscow-117924, Russia, elobr@kapella.gpi.ru,

Dovbeshko G.

Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
Prospect Nauki 46, Kiev-03039, Ukraine, galyna@ukma.kiev.ua.

Molecular structure of carbon-based materials as graphite, fullerene C_{60} , carbon nanotubes (CNT) and their interaction with nucleic acids were studied with FTIR and SEIRA (Surface enhanced infrared absorption) spectroscopy. The interaction of DNA with carbon-based materials is of great scientific and applied interest, however until now it is not clear. We studied the interaction between DNA and CNT (or other carbon-based materials) by SEIRA spectroscopy. Due to using of gold substrate we observed the effect of SEIRA (Surface Enhanced Infra-Red Absorption) for nucleic acids [1] and C_{60} [2].

We studied the peculiarities of vibration states of different modifications of carbon materials and concluded that halfwidth of fundamental tones of C_{60} and CNT are essentially less than those for graphite. So, the interaction between molecules in these new forms of carbon is less and they show molecular properties even in crystalline phase.

We obtained changes in vibration modes of the marker bands of DNA that can be an evidence of the DNA interaction with carbon-based materials. Some transformation of H-bonds in the region of OH-, NH- and CH-vibrations was observed in all cases. For DNA+CNT the relative intensity of base vibrations is increased twice in a spectrum of DNA/CNT in comparison with reference DNA. The stretching asymmetrical phosphate band shift from 1235 (A-form) to 1225 cm^{-1} (B-form), its intensity was increased by 20 %

and the halfwidth increased about 5 cm^{-1} . The changes in sugar conformation indicate to A-B transition in DNA. So, we could suppose that CNT causes A-B transition in some fragments of DNA sugar-phosphate backbone that can be in agreement with model of DNA wrapped around CNT [2], [3].

The interaction of other form of carbon with DNA is discussed also.

We are thankful to Project SCOPES 7SUPJ062400 for financial support.

References:

1. G. I. Dovbeshko, V. I. Chegel, N. Y. Gridina, O. P. Repnytska, Y. M. Shirshov, V. P. Tryndiak, I. M. Todor, Surface enhanced infrared absorption of nucleic acids on gold substrate, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, –2001, V.4, № 3, P.202-206.
2. A. Bordyuh, G. I. Dovbeshko, G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, Comparative analysis of two aqueous colloidal solution of C60 fullerene, *Phys. Chem.2001* — <http://preprint.chemweb.com/physchem/0107005>.
3. Guo, Z., Sadler, P. J. and Tsang, S. C., Immobilization and visualization of DNA and proteins on carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 10, 701 1998.

**WETTABILITY, SURFACE ENERGY AND MECHANICAL
PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CLUSTER-
ASSEMBLED CARBON FILMS**

Ostrovskaya L., Dub S.

Institute for Superhard Materials, Kiev, Ukraine, pol@ism.kiev.ua

Milani P.

University of Milan, Milan, Italy, Paolo.Milani@mi.infn.it

Ralchenko V.

General Physics Institute, Moscow, Russia, ralchenko@nsc.gpi.ru

Nanostructured carbon is a new promising material for many applications [1]. To produce nanostructured carbon, clusters instead of atoms are used as building blocks. Therefore, nanostructured materials are intermediate between crystalline and amorphous solids showing properties common to both states. They also exhibit unique features due to their structure. Then, it is very interesting to study surface (capillary and mechanical) properties of these materials.

In the present work, the wettability (by a sessile-drop technique) and the mechanical properties (by nanoindentation) of nanostructured (NS) carbon films produced by supersonic cluster beam deposition on Si substrate [1] have been measured. The nanohardness tests have been carried out using a Nano Indenter-II nanohardness tester (MTS Systems, Oak Ridge, USA) using Berkovich indenter. The dependence of an indenter displacement on the load has been registered with the resolution of 0,16 nm and a load of 0,3 μ N, the indent depth being 50 nm. The accuracy of measurements of the indent depth and of indentation load were $\pm 0,04$ nm and ± 75 nN, respectively.

The free surface energy of the film has been estimated using Fowke's equation [2] with measured values of the wetting angle. The wettability of the NS-carbon films under normal conditions has been examined by the sessile drop method. The measurement error of the

contact angle was $\pm 1-2^\circ$. Two liquids of different polarities have been chosen: distilled water, for which the dipole moment is $\mu = 1,84$ D, and glycerine with $\mu = 0,28$ D. The liquids used do not react with carbon. The wettability in contact systems of this type is due to van der Waals forces solely and is defined by the presence of unsaturated valences of surface carbon atoms.

Table 1. Contact angle θ , and free surface energy for NS-film, C_{60} film and graphite

Sample	Wetting angle θ , deg.		Free surface energy γ , mJ/m ²		
	Water	Glycerine	γ^d , dispersed component	γ^p , polar component	$\gamma^d + \gamma^p$, total energy
Graphite (basal plane)	$86 \pm 2^\circ$	65*	45*	1*	46*
NS-carbon film	$74 \pm 2^\circ$	$65 \pm 2^\circ$	19,3	13,5	32,8
C_{60} film	$80 \pm 2^\circ$	$71 \pm 2^\circ$	18,3	10,4	28,7

Table 1 shows the polar and dispersed components of free surface energy and wettability of nanostructured carbon film. For comparison, the Ogarev data on wettability of natural monocrystalline graphite (*) [3] and of fullerene film of 100 nm thickness on Si substrate [4] are also given. The contact angle (74° for water) is close to that observed on graphite and C_{60} films. According to our previous results [5] on a qualitative correlation between the wetting angle and the sp^3/sp^2 ratio for a number of carbon-based materials (Fig. 1), the fact that the water wetting angle for NS-carbon film is less than that for graphite may indicate a presence a small fraction of sp^3 bonds in the NS film. This agrees with the data reported in [6], where the author have found $sp^{2,278}$ hybridization of fullerenes (due to deviation from planarity and distortion of bonds).

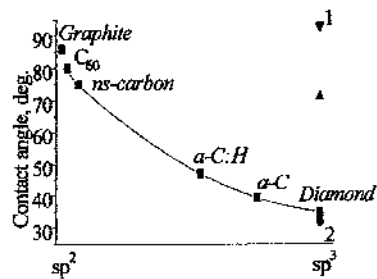


Fig.1. Water-wetting of different carbon structures: naturally oxidized monocrystalline graphite (basal plane) and diamond (111); fullerene, NS — carbon and amorphous carbon films; polycrystalline diamond film [4]: 1 — treated in microwave hydrogen plasma, 2 — oxidized in heating in air at 500 °C; (▲)- diamond single crystal.

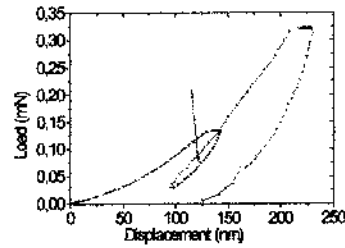


Fig.2. Load-displacement curve for a NS-carbon film. The formation of a hysteresis loop is typical for polymeric materials and is due to their viscoelastic behavior at deformation.

Mechanical tests have shown that a hardness of the film is about 0,4 GPa and elastic modulus is about 5 GPa, typical for polymers [7]. This differs not so much from Young modulus of ~9 GPa measured by Brillouin scattering technique for similar samples [8]. The diagram of indentation is very similar to those for polymers, i. e. for NS carbon films, the value of elastic recovery of the indent depth is the same as for polymers. In addition, at reloading of the indenter, the formation of a wide hysteresis loop is observed. In this case the loop width decreases with the loading rate, which is also typical of polymers. The surface energy of NS-carbon films from the measured wettability (32,8 mJ/m²) is about the same as that for polymers (e. g. the γ value for polystyrene is 29,7 mJ/m² [9]).

References:

1. P. Milani, P. Piseri, E. Barborini, C. Lenardi, C. Castelnovo. Cluster assembling of nanostructured carbon. G. Benedek et al.(eds.) Nanostructured Carbon for Advanced Applications, 53-70.
2. F. M. Fowkes, Chemistry and Physics of Interfaces. J. Amer. Chem. Soc, 87 (1965) 1-12.
3. V. A. Ogarev. Wettability of graphite and vitrified carbon surfaces, Kolloidnyi Zhurnal, 40 (1978) no.1,153—156.
4. E. M. Shpilevsky, L. V. Baran, M. E. Shpilevsky, Vacuum deposition of metal — fullerene films, in: Materials, Technologies, Tools [in Russian], 3 (1998) 105.
5. L. Yu. Ostrovskaya, V. M. Perevertailo, V. G. Ralchenko, A. P. Dementiev, and O. B. Loginova. Wetting of diamond films: effect of surface hydrogenation and oxidation, J. Superhard Mater. (2001) no.1, 62-73.
6. R. C. Haddon. Science, 261 (1993) 1545.
7. A. V. Talyzin, L. S. Dubrovinsky, M. Oden and U. Jansson. Superhard and superlatic films of polymeric C60, Diamond Relat. Mater.,10 (2001)2044—2048.
8. C. E. Bottani, A. C. Ferrari, A. LiBassi, P. Milani, P. Piseri, Europhys. Lett. 42 (1998) 431-436.
9. D. Y. Kwok, A. W. Neumann. Contact angle measurement and contact angle interpretation. Advances in Colloid and Interface Science, 81 (1999) 167-249.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ

Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Кириллов А. И.

Институт Металлоорганической химии РАН,

Нижний Новгород, Россия, sec@imoc.sinn.ru

10 лет работы в области получения фуллереновых продуктов, собственный опыт и анализ литературы [1,2] показывает, что из описанных и опробованных методов получения фуллереновой сажи пока вне конкуренции остаётся процесс Хафмана – Кретчера. Единственным недостатком его является невозможность произвольного увеличения мощности установки (ультрафиолетовый предел). Но этот недостаток преодолевается использованием необходимого количества автоматизированных установок небольшой мощности. Подобный подход успешно используется в промышленности, например при производстве ультра-дисперсных порошков металлов для порошковой металлургии методом взрывающихся проволочек. В пользу электродугового метода говорит и тот факт, что весь фуллерен, обращающийся на мировом рынке, в настоящее время произведен на установках типа Хафмана – Кретчера, хотя опыты по поиску альтернативных методов начались практически сразу же после открытия дугового метода.

Таким образом, задача усовершенствования конструкции установок дугового синтеза является до настоящего времени актуальной и определяется необходимостью обеспечения стабильного и непрерывного процесса дугового испарения графита. Подобное горение дуги осуществляется в хорошо известном и отработанном автоматизированном сварочном процессе, где скорость подачи сварочной проволоки из рулона к сварному шву пропорциональна напряжению на дуговом промежутке таким образом, что этот промежуток и напряжение на нём остаются постоянными. Единственным ограничением, не позволяю-

щим полностью применить эту схему к испарению графита, является отсутствие графитовой «проволоки», т. е. непрерывного графитового материала. В конструкции нашей установки это ограничение сведено к минимуму применением автомата, подающего графитовые стержни так, что каждый следующий толкает предыдущего, а холостой ход возникает только при выпадении сантиметрового куска стержня, что обусловлено конечным расстоянием между токосъёмными губками и диском катода. При этом полного разрыва дуги не происходит, она перекидывается на токосъёмные графитовые губки и на очень короткое время, так как скорость подачи стержня в результате повышающегося в этот момент напряжения на дуговом промежутке резко возрастает.

В установку загружается до 70 графитовых стержней $7 \times 7 \times 300$ мм³ (1,75 кг.), которые сжигаются за две рабочие смены, включая последующую выгрузку сажи из установки. Получающиеся 750 гр. сажи содержат около 7 % фуллереновых продуктов в обычном соотношении $C_{60}: C_{70}: C_{>70}$ — 70:28:2. Таким образом, установка позволяет получать в месяц более 500 гр. смеси фуллеренов (толуольного экстракта) или 250 гр. C_{60} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-15-97439).

Литература:

1. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов; Богданов А. А., Дайнингер Д., Дюжев Г. А., Ж. Т. Ф., 2000, том 70, вып. 5.
2. Fullerenes and other structures of carbon synthesized in a carbon plasma jet under helium flow; G. N. Churilov, L. A. Solovyov, Y. N. Churilova, O. V. Chupina, S. S. Malcieva. Carbon, 37, 1999, 427–431.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ C_{60} С УНИЛАМЕЛЛЯРНЫМИ ЛИПИДНЫМИ ВЕЗИКУЛАМИ

Зорин В. П., Кравченко И. Е.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Низкая полярность химически немодифицированных фуллеренов позволяет предполагать, что клеточные мембраны являются одной из основных потенциальных мишеней действия при реализации их биологической активности. Данная работа посвящена изучению методами абсорбционной спектроскопии процессов солюбилизации фуллерена C_{60} в суспензии биологических мембран на основе синтетических фосфатидилхолинов.

На основании исследования спектров поглощения показано, что C_{60} в составе липидных мембран находится в агрегированном состоянии, причем степень агрегации, является функцией отношения липид: фуллерен.

Интенсивность процессов агрегации фуллерена в липидных везикулах не зависит от структурных характеристик липидного бислоя. Об этом свидетельствуют результаты исследования спектров поглощения C_{60} в составе липосом, приготовленных из различных типов фосфатидилхолина (димиристоил-, дипальмитоил- и дистеароилфосфатидилхолин).

Об отсутствии значительного влияния структуры липидного бислоя на степень агрегации фуллерена в липидных везикулах свидетельствует тот факт, что изменение температуры среды в интервалах, соответствующим фазовым переходам мембран из использованных нами липидов, сопровождается лишь незначительными изменениями степени агрегированности молекул C_{60} .

Полученные результаты показывают, что химически немодифицированные молекулы C_{60} могут быть достаточно просто и эффективно включены в состав биологических мембран.

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛОК–БЕЛОК, ВЕДУЩЕЕ К ОБРАЗОВАНИЮ БЕЛКОВЫХ КЛАСТЕРОВ

Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Горюнов А. С., Суханова Г. А.,
Борисова А. Г.

Карельский НЦ РАН. г. Петрозаводск rozhkova@krc.karelia.ru

Взаимодействие белок-белок присутствует во многих аспектах метаболической регуляции и установления структурной организации в биологических растворах, однако механизмы взаимодействия остаются во многом не понятыми. В то же время для получения новых биоматериалов и разработки биотехнологий, в основе которых лежит конструирование биополимерных супрамолекулярных ансамблей, знание этих механизмов необходимо.

Известна высокая противовирусная и иммуномодулирующая активность фуллеренов и их производных при отсутствии токсического, мутагенного и канцерогенного влияния. С появлением способов получения водных коллоидных растворов нативных фуллеренов (C_{60} FWS) открылась возможность исследовать механизм их взаимодействия с биомакромолекулами на модельных системах [1]. Характерной особенностью C_{60} FWS является их молекулярно-коллоидный характер, что означает присутствие в растворе как гидратированных мономеров, так и их агрегатов (кластеров) различного размера. Коллоидными являются также растворы водорастворимых производных фуллеренов, растворов фуллеренов и их производных в органических растворителях. В работе [2] обнаружена тесная аналогия между энергетическими потенциалами взаимодействия молекул C_{60} в сероуглероде и молекулами лизоцима в воде, что позволяет использовать те и другие системы для моделирования коллоидного взаимодействия и что, вероятно, предопределяется особенностями их гидратации.

На примере растворов молекул сывороточного альбумина методами ЭПР спин метки и дифференциальной сканирующей микрокалориметрии изучен механизм влияния $C_{60}FWS$ на гидратацию, структурно-динамические характеристики и способность белка формировать надмолекулярные структуры. Обнаружено термостабилизирующее влияние гидратированных фуллеренов на структуру белка и мембрану эритроцитов. В их присутствии уменьшается микроскопическое поверхностное натяжение в водно-белковой матрице, а внутримолекулярная динамика белка сохраняется при более низких температурах (при регулируемом замораживании их растворов). Показано, что влияние фуллеренов обусловлено их способностью стимулировать образование белковых кластеров по механизму исключенного объема и изменять взаимодействие ионов электролита с белком. При этом в структуре белкового кластера возникают поляризованные мультислои воды, которые ответственны за обнаруживаемые эффекты и определяют изменение биологической активности макромолекул.

Литература:

1. Рожков С. П., Горюнов А. С. Влияние гидратированных фуллеренов C_{60} на удельную поверхностную энергию водных растворов сывороточного альбумина // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 6. – С. 1123–1129.
2. Gripon C., Legrand L., Rosenman I., Boue F., Regnaut C. Relation between solubility and the effective solute-solute interaction for C_{60} solutions and lysozyme solutions: a comparison using the sticky hard-sphere potential// J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 183. – P. 258–268

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 00-04-49315 и 99-03-32388)

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э.

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

Судавацова В. С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, vsudavtsova@mail.univ.kiev.ua

Дрозд А. С., Матюшков В. Е.

УП «КБТЭМ-ОМО», Минск, Беларусь

Предложено несколько типов структур на основе аллотропных форм углерода, которые были реализованы с использованием методов электродугового разряда, совмещения атомно-молекулярных потоков, плазмохимического осаждения, спинингования (полива). Исследованы оптические и физико-механические свойства (адгезия, микротвёрдость, коэффициент трения, износостойкость) композиционных материалов на основе аллотропных форм углерода. Получены электродуговые углеродные покрытия на стали, которые характеризуются четырёхкратным увеличением твёрдости по сравнению с материалом без покрытия (сталью). Показано, что покрытия из фуллеренов C_{60} толщиной порядка одного молекулярного слоя снижают коэффициент трения в несколько раз. Значительное снижение коэффициента трения объясняется сменой механизма трения (с трения скольжения на трение качения), при этом роль молекулярных подшипников играют молекулы C_{60} .

Изменением состава композиционного материала на основе аллотропных форм углерода можно управлять его свойствами. При этом все получаемые материалы имеют низкую плотность и высокую температурную устойчивость. Композиционные материалы на основе аллотропных форм углерода могут

сочетать существенно различные свойства компонентов. Малые размеры элементов структуры некоторых углеродных материалов обеспечивают ряд полезных свойств (например, высокую плотность тока электронной эмиссии, высокую прочность).

Применение полученных результатов рекомендовано в конкретных элементах выпускаемого УП «КБТЭМ-ОМО» оптико-механического оборудования.

Покрытия для элементов систем загрузки-выгрузки. Покрытия обеспечивают возможность изготовления отдельных компонентов систем загрузки-выгрузки полупроводниковых пластин для специального технологического оборудования повышенной прецизионности. Эти компоненты должны обладать высокой износостойкостью, пониженным коэффициентом трения и обеспечивать минимальную привносимую дефектность при работе специального технологического оборудования, исключать травмирование обрабатываемых полупроводниковых пластин.

Анализ результатов изучения механических и трибологических свойств покрытий, полученных из дугового разряда, показывает, что такие покрытия могут наноситься на лапы, держатели, рабочие столики, которые непосредственно контактируют с полупроводниковыми пластинами и применяются в системах загрузки-выгрузки.

Тест-шаблоны. Для проверки разрешающей фотографической способности специального технологического оборудования субполумикронного разрешения требуются тест-шаблоны высокого качества с размерами элементов менее 0,5 мкм. Такие тест-шаблоны сложны в изготовлении и имеют высокую стоимость.

Полученные в работе структуры на основе фуллеренов показывают, что на их основе возможно изготовление таких шаблонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Т99-267).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

Аникина Н. С., Загинайченко С. Ю., Щур Д. В., Батуревич А. Н.
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев,
Украина; shurzag@materials.kiev.ua

Пономаренко О. Г., Витенко Е. И.
Национальный технический университет Украины «КПИ»,
Киев, Украина

Матысина З. А.
Днепропетровский государственный университет,
Днепропетровск, Украина

В ряде работ [1-3] описывается разделение фуллеренов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод этот дорогостоящий и трудоемкий.

В настоящей работе изучена возможность использования спектрофотометрического метода для количественного и качественного анализа растворов фуллеренов.

В работе использовались фуллерены, экстрагированные толуолом из фуллеренсодержащей сажи, полученной электродуговым методом. Чистые растворы C_{60} и C_{70} получали хроматографическим разделением растворов смеси фуллеренов.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-26.

На рисунке приведены обычные и дифференциальные кривые спектров поглощения C_{60} и C_{70} .

На обычных спектрах всех исследованных растворов четко прослеживается полоса поглощения с размытым максимумом при длине волны 370 нм. В длинноволновой части спектра C_{70} широкая полоса поглощения наблюдается в области 430...700 нм с максимумом при 470 нм. В спектре C_{60} наблюдается широкая полоса поглощения с размытым мак-

симумом при 536 нм и отклонениями, которые на дифференциальных спектрах четко указывают на полосы поглощения с максимумами при 510, 536 и 590 нм.

В широком диапазоне длин волн проанализирована зависимость оптической плотности растворов фуллеренов от их концентрации. Установлено, что подчинение полученных данных закону Бера наблюдается в узком интервале длин волн 380...420 нм. Оптические плотности этих растворов по величине близки к значению оптимальной оптической плотности ($A_{\text{опт}} = 0,434$ [4]) В коротковолновой части спектра (380...340 нм) оптическая плотность растворов резко возрастает, что приводит, вероятно, к отрицательному отклонению от закона Бера. С увеличением длины волны, начиная от 440 нм, отклонение от закона Бера становится положительным. Как показал анализ спектров поглощения растворов C_{60} , C_{70} и их смеси, это отклонение можно объяснить присутствием в исследуемых растворах веществ с высокой оптической плотностью в этой области спектра.

Выводы.

Установлено: оптическая плотность растворов смеси фуллеренов является аддитивным свойством, что дает возможность использовать спектрофотометрический метод, как экспресс-метод качественного и количественного анализа растворов фуллеренов.

Литература

1. Scrivens W. A., Bedworth P. V., Tour J. M., // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7917.
2. Bechhaus H. D., Ruchardt C., Kao M., Diederich F., Foote C. S. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1992. V. 31. P. 63
3. Н. Г. Спицын, П. И. Бураков, А. С. Лобач, Ж. А. Х., 50, № 6, 1995
4. Г. Юинг Инструментальные методы химического анализа, Москва: «Мир», 1989.

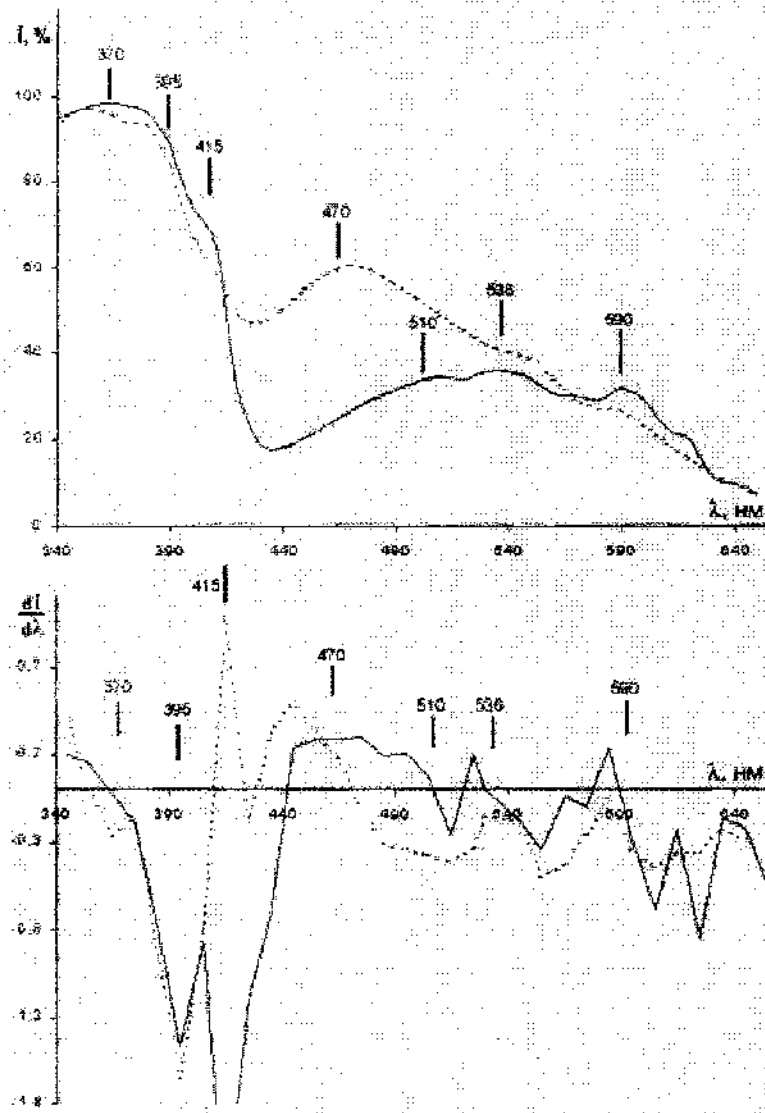


Рис. 1. Обычные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) спектры поглощения фуллеренов C_{60} (1, 4) и C_{70} (2, 3).

МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА ЗАРЯДА В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУРАХ

Ксенович В. К., Самуйлов В. А., Стельмах В. Ф.
Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, Ksenevich@bsu.by

Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н., Соловьева Л. В.
Научно-исследовательский институт физико-химических
проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь, Bashmakovi@bsu.by

Исследована проводимость углеродных сетчатых структур, полученных карбонизацией нитроцеллюлозных микросеток, самоформирующихся в растворе полимера. Измерены зависимости сопротивления углеродных структур от температуры в температурном интервале 4,2...300 К и от магнитного поля в диапазоне магнитных полей 0...35 Тл.

Установлено, что низкоразмерные углеродные сетчатые структуры по электрическим свойствам относятся к классу неупорядоченных полупроводников. Предложена модель, описывающая механизм транспорта заряда в исследованных структурах. Показано, что повышение температуры при отжиге в процессе формирования углеродных сетчатых структур приводит к изменению характера транспорта заряда от прыжкового к диффузионному, связанному с формированием упорядоченных кластеров в аморфной углеродной матрице и ростом их размеров. Для структур, полученных при температуре отжига 950 °С, такое изменение механизма проводимости происходит при температуре ~100 К, а для структур, полученных при температуре отжига 1150 °С — в диапазоне температур 5...25 К. При этом наблюдается изменение характерного для прыжковой проводимости экспоненциального вида зависимости сопротивления от температуры на степенной, а магнитосопротивление становится

отрицательным, что характерно для режима слабой локализации носителей заряда.

Обнаружено, что для низкоразмерных углеродных сетчатых структур, полученных при температуре отжига 750°C , на зависимости сопротивления от температуры при $\sim 125\text{ K}$ наблюдается характерный для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка переход от закона Мотта $R=R_0\exp(T_0/T)^{1/4}$ к закону Шкловского-Эфроса $R=R_0\exp(T_0/T)^{1/2}$, связанный с наличием кулоновской щели в энергетической зависимости плотности состояний. Для структур, полученных при температуре отжига 950°C , такой переход происходит при температуре $\sim 13\text{ K}$. Зависимость сопротивления от магнитного поля для этих структур имеет характерный для прыжковой проводимости экспоненциальный вид $R(B)=R(0)\exp K_{\zeta}B^2$.

Из явного вида зависимостей сопротивления углеродных структур от температуры и от магнитного поля были определены величины радиуса локализации, плотности локализованных состояний и диэлектрической проницаемости. Было обнаружено, что при повышении температуры отжига в процессе получения углеродных сетчатых структур происходит приближение к переходу диэлектрик-металл, сопровождающееся ростом радиуса локализации и диэлектрической проницаемости исследуемых структур. Определенное из анализа зависимостей сопротивления от магнитного поля значение радиуса локализации достаточно хорошо соответствует размеру упорядоченных углеродных кластеров, обнаруженных на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Джадан Муханнад, Саад Анис
Университет Аль-Багла, Иордания

Пальчик Г. В., Стельмах В. Ф.
Белгосуниверситет, г. Минск
EPRLab@BSU.BY

1. Фуллерены — высокоупорядоченные молекулы, связанные на основе квази- sp^3 -гибридизации и расположенные в виде 0-мерных замкнутых монослоев. Фуллерены — одна из аллотропных форм углерода. Фуллерен C_{60} — перспективный и реальный объект нанотехнологии.

2. Фуллерит — вариант наноразмерного молекулярного квазикристалла с особой формой симметрии, определяющейся особыми свойствами молекулы фуллерена.

3. Фуллереноподобные элементы и структуры

- 1-мерные и замкнутые моно- и многослойные нанотрубки;
- сростки моно- и многослойных нанотрубок, формирующие системы (сетки) с дробной (1-2)-размерностью;
- углеродные структуры, формирующиеся в результате пиролиза органических волокон и природного метаморфизма структур растительного происхождения, например, в каменных углях;
- 1-мерные треки, формируемые внутри кристаллической матрицы алмаза высокоэнергетичными (~ 1 МэВ/а. е. м.) ионами и 0-мерные (поливакансионные пустоты), возникающие при нейтронном облучении или в конце пробега ионов;
- 1-мерные ультрадисперсные углеродные кластеры с различной степенью упорядочения.

4. Фуллеренсодержащие материалы

- легированные фуллеренами металлы; полупроводники и диэлектрики;
- композиционные материалы на основе фуллеренов в качестве наполнителя и полимерного совместимого или несовместимого связующего;
- композиционные материалы и структуры на их основе с металлическим связующим и фуллеренами в качестве наполнителя;
- многослойные структуры типа металл-фуллерит-металл, металл-фуллерит-диэлектрик, полупроводник-фуллерит-диэлектрик и т. д.;
- пространственно-ориентированные анизотропные структуры на основе 1-мерных и 0-мерных фуллереновых элементов;
- химические соединения, в состав которых входят молекулы фуллеренов, в частности, фуллериды;
- агрегаты фуллеренов и ультрадисперсных кластеров углерода, например, в составе фуллеренсодержащей сажи или прикатодного грибовидного образования в электродуговой технологии синтеза фуллеренов;
- растворы фуллеренов в неполярных и модифицированных полярных жидкостях.

5. Кристаллы — твердые тела, имеющие правильное периодическое расположение составляющих их частиц (дальний порядок, кристаллическая решетка). Кристаллы имеют симметрию (любому заданному направлению соответствует одно или несколько направлений, совершенно одинаковых по рассматриваемым свойствам).

6. Поликристаллы — системы из сросшихся мелкокристаллических зерен (кристаллитов), расположенных хаотически (в виде аморфной сверхрешетки). Кристаллит является устойчивым элементом только определенных (критических) размеров, меньше которых понятия кристаллической фазы принципиально неприменимо.

7. Физико-технологические условия, обеспечивающие формирование устойчивой кристаллической фазы: оптимальный состав и критическое количество исходного сырья; оптимальное сочетание режимов синтеза по температуре, давлению и времени.

8. Молекулярные кристаллы — упорядоченные структуры (решетки), в узлах которых находятся нейтральные молекулы, связанные силами Ван-дер-Ваальса, главным образом, дисперсионными. Молекулярные кристаллы являются единственным известным видом нанокристаллов (в силу наноразмерности их структурных элементов).

9. Сверхрешетка — понятие, характеризующее упорядоченную структуру из упорядоченных ультрадисперсных низкоразмерных элементов (кластеров).

10. Аморфная сверхрешетка — понятие, характеризующее неупорядоченную структуру из кластеров.

11. Агрегат — система из ограниченного числа относительно слабо связанных элементов (например, одно- или разнотипных кластеров, кластеров и молекул, кристаллитов и т. п.). Агрегатирование — явление, характерное для ультрадисперсных низкоразмерных элементов.

12. Иерархия структурно-фазовых форм организации элементов в системе: атомы — молекулы — кластеры — кристаллиты-кристаллы.

ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ЭПР В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУРАХ

Адашкевич С. В., Акунец В. В., Киранов В. С., Стельмах В. Ф.
Белгосуниверситет, г. Минск, EPRLab@BSU. BY
Михнов С. А.
ИМАФ НАНБ, г. Минск

Как известно, метод ЭПР эффективно используется в исследованиях свойств и особенностей строения углеродных материалов в различных аллотропных формах, включая фуллериты и фуллереноподобные структуры.

Как правило, в ЭПР-спектроскопии реализуют режимы измерений с автоматической подстройкой частоты (АПЧ) генератора СВЧ к частоте измерительного резонатора в сочетании с высокочастотной модуляцией и линейной разверткой магнитного поля, обеспечивающие регистрацию первой производной сигнала парамагнитного поглощения. При этом согласование измерительного резонатора в блоке СВЧ предпочитают осуществлять с помощью циркулятора при коэффициенте связи $K \leq 1$. В ЭПР-спектроскопии типичной ситуацией является диагностика образцов, для которых, в отличие от ФМР, характерны невысокие концентрации парамагнитных центров, приводящие к значениям поглощения СВЧ-энергии намного меньшим, нежели поглощение энергии самим измерительным резонатором, а типичные значения ширины ΔH спектральных линий, как правило, больше 0,1 мТл.

Однако при диагностике свойств новых материалов, например, фуллеритов, фуллереносодержащих, фуллереноподобных систем, спинового стекла, гетерогенных и композиционных систем, систем на основе низкоразмерных элементов, объектов радиационной физики нередки случаи, при которых необходима корректная регистрация интенсивных сигналов поглощения парамагнитными центрами (ПМЦ) с большими концентрациями ($>10^{20}$ сп/г) при значениях $\Delta H < 0,1$ мТл. Более того, указанные условия могут

сочетаться со значительным нерезонансным поглощением энергии СВЧ-генератора делокализованными носителями заряда, а также с диэлектрическими потерями, вносимыми образцом в измерительный резонатор.

Сочетание экстремальных свойств диагностируемого образца с традиционными режимами регистрации создают вполне вероятные ситуации, приводящие к искажению и даже потере информации о свойствах объекта исследования, к некорректной регистрации главных характерных параметров ПМЦ (g -фактора, ширины и интенсивности спектральных линий, искажению их формы), и, в конечном счете, — к некорректной трактовке экспериментальных данных.

Корректный учет в спектроскопии ЭПР значимости аппаратного и физического факторов, приводящих к искажению спектральной информации, может позволить избежать не только ошибок, но также в ряде случаев получить дополнительную информацию о физических свойствах исследуемого объекта (например, о свойствах пространственно-временной локализации и делокализации зарядов, развить неразрушающие методы диагностики).

В качестве модельного объекта исследования были выбраны образцы каменного угля предельной стадии метаморфизма — антрацита, поскольку он при своей доступности

- обеспечивает возможность создания различных и контролируемых спектроскопических ситуаций, относящихся к количеству ПМЦ, диапазону значений ширины синглетной линии ЭПР, различным сочетаниям концентраций локализованных спинов и делокализованных носителей зарядов и т. п.;
- является представителем важного класса гетерогенных фуллереноподобных углеродных (низкоразмерных) систем, для которых модификация и развитие метода магнитной спектроскопии имеет важное самостоятельное значение.

Кроме того, при относительно большом количестве работ по исследованию парамагнитных свойств структура и многие свойства ПМЦ антрацита и его аналогов в полной мере не уста-

новлены. Выявление особенностей парамагнитных свойств антрацита различных стадий метаморфизма являются физической основой создания новых эффективных способов прогнозирования удароопасности шахтопластов, а также использования в качестве сырья при получении фуллеренов.

Для установления условий проявления селективных свойств измеряемого образца и измерительного резонатора при регистрации спектров ЭПР в режиме АПЧ проводилось машинное моделирование особенностей режима АПЧ по измерительному резонатору.

При моделировании было учтено, что при определенных условиях конкуренции селективных параметров образца, характерных значениями интенсивности, ширины и формы спектральной линии, с соответствующими параметрами измерительного резонатора (значением его нагруженной добротности, коэффициента связи) проявляется в стандартном режиме АПЧ при магнитном сканировании спектра ЭПР дополнительное воздействие на электронную систему АПЧ резонансного поглощения образца, зависящего также от текущего значения магнитного поля. В результате было показано, что при экстремальных значениях селективных параметров образца и резонатора может проявиться даже захват частоты генератора СВЧ «резонатором образца», что приводит к дополнительной частотной развертке спектра ЭПР. Такое совокупное сканирование спектра ЭПР проявляется в существенном изменении формы регистрируемой спектральной линии. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными [1].

Литература

1. Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Михнов С. А., Фролков Г. Д., Партыка Я., Венгерек П. Фуллереноподобные структуры в каменных углях // Сборник научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». – Мн.: БГУ, 2000. – С. 106–113.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР ПРОВОДЯЩИХ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

Адашкевич С. В., Акунец В. В., Ерчак Д. П.,
Сгельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В.
Белгосуниверситет, г. Минск
EPRLab@BSU.BY

При ЭПР-диагностике фуллеренсодержащих и фуллереноподобных систем нередки ситуации, когда парамагнитные центры находятся в проводящей среде, электропроводность которой перекрывает диапазон значений, характерных для полупроводников. Такие полупроводниковые гетерогенные системы, как правило, имеют проводимость прыжкового типа, характерный для низкоразмерных систем с пространственно-временной локализацией (делокализацией) носителей зарядов.

Для описания особенностей парамагнитных свойств (таких, как аномалии интенсивности, ширины и формы спектральных линий) фуллереноподобных материалов этого типа не всегда может использоваться модель Дайсона [1], поскольку не всегда ограничения подхода Дайсона соблюдаются. Так, в ряде случаев характерное отношение низкополевого значения первой производной интенсивности спектральной линии к высокополевному может быть как меньше 1, так и быть аномально большим при условиях, исключаящих диффузию спинов, формирования скин-слоя и т. п.

В докладе рассматривается задача о форме линии ЭПР для одномерного образца, содержащего локализованные и делокализованные носители заряда и расположенного в центре резонатора типа H_{101} параллельно поляризирующему магнитному полю в месте сосредоточения H_1 -компоненты поля СВЧ. Показано, что в результате в таком образце имеет место как локальное резонансное (парамагнитное), так и локальное нерезонансное поглощение мощности СВЧ. Сигнал ЭПР на детекторе СВЧ гомо-

динного спектрометра ЭПР в этом случае определяется значениями амплитуд и фаз трех отраженных электромагнитных волн (гомодинной, резонансной и нерезонансной) и может иметь, в зависимости от параметров резонансного и нерезонансного поглощений, форму, характерную для дисперсии, поглощения или их комбинаций [2, 3]. Следствия модели хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволяют оптимизировать условия регистрации спектров ЭПР проводящих фуллереноподобных структур и обеспечивают корректное определение основных параметров парамагнитных центров в таких системах [4].

Литература:

1. F. J. Dyson. Phys. Rev., **98** (1955) 349-359
2. Ерчак Д. П., Зайцев А. М., Стельмах В. Ф., Ткачев В. Д. ФТП, Т14, № 1, 1980, с. 139-143.
3. Ерчак Д. П., Млодинов Л. В., Стельмах В. Ф. ЖПС, Т35, В1, 1981, с. 138-143
4. Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Михнов С. А., Фролков Г. Д., Партыка Я., Венгерек П. Фуллереноподобные структуры в каменных углях // Сборник научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». –Мн.: БГУ, 2000. –С. 106–113.

**ПИРИМИДИНО- И ИЗОЦИАНУРАТОЗАМЕЩЕННЫЕ
[60]ФУЛЛЕРЕНЫ – НОВЫЙ ТИП ОРГАНИЧЕСКИХ
АКЦЕПТОРОВ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-
СВОЙСТВА**

Романова И. П., Калинин В. В., Юсупова Г. Г., Нафикова А. А.,
Яхваров Д. Г., Коваленко В. И., Зверев В. В., Сияншин О. Г.
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, romanova@iorg.knc.ru

Плеханов П. В., Русинов Г. Л.
Институт органического синтеза УОРАН, Екатеринбург, Россия,
rusinov@ios.uran.ru

Органо[60]фуллерены интересны для создания молекулярных приборов, систем искусственного фотосинтеза и как объекты биологических исследований. Эти области материаловедения используют свойство фуллеренов обратимо и поэтапно принимать электроны. Нами установлено, что электроноакцепторные пиримидиновые и изоциануровые заместители в органофуллеренах могут усиливать электроноакцепторные свойства фуллереновой сферы. Реализация этой возможности зависит от: природы гетероцикла и заместителей в нем, строения фуллеренового каркаса и числа метиленовых групп в спейсере, соединяющего азотный гетероцикл и сфероид в молекуле органофуллерена, а также от внутримолекулярных пространственных взаимодействий сфероида с органическим гетероциклом.

Пиримидино- и изоциануратозамещенные фуллерены получались взаимодействием C_{60} с соответствующими азидами. Реакции проводились в *o*-дихлорбензоле при 50, 100 и 180^oC. Непрореагировавший фуллерен и продукты разделялись методом колоночной хроматографии. Структуры индивидуальных аддуктов устанавливались комплексом физико-химических методов – ЯМР ¹³C, ¹H, ИК и УФ спектроскопии. В результате в индивидуальном виде были получены ранее неизвестные пиримидино- и изоциануратозамещенные моноазатомо[60]фуллерены и [60]фуллеро[1,2-*b*]азиридины,

изоциануратозамещенные [60]фуллеро[1,2-*d*]триазилины и [60]фуллеро[1,6-*b*]азиридины. Кроме того, получен индивидуальный изомер ди(азагомо)[60]фуллерена. Изоциануратозамещенные [60]фуллеро[1,6-*b*]азиридины являются аддуктами присоединения дипольрофила по [5,6]-закрытой связи и являются первыми и, насколько мы знаем, пока единственными представителями органофуллеренов такого строения.

Влияние N-гетероциклов на редокс-свойства органофуллеренов изучалось методом циклической вольтамперометрии. Все полученные нами соединения восстанавливались по ступенчато, принимая последовательно от двух до четырех электронов. Первые потенциалы восстановления всех органофуллеренов соответствовали обратимому переносу одного электрона на фуллереновую сферу. Установлено, что изоциануровый гетероцикл увеличивает сродство к электрону сфероида за счет внутримолекулярных пространственных взаимодействий с последним. Пространственные взаимодействия наилучшим образом реализовались в случае азагомофуллереновой структуры аддукта, в котором сфероид и гетероцикл разделены пятью метиленовыми группами. По сравнению с исходным C_{60} в молекуле такого соединения сфероид восстанавливался легче на 80 mV. Пиримидиновый цикл в органофуллерене ведет себя как σ -электроноакцептор, в результате чего пиримидинозамещенный [60]фуллеро[1,2-*b*]азиридин и нитропиримидинозамещенный азагомо[60]фуллерен восстанавливались легче C_{60} соответственно на 50 и 80 mV, а нитропиримидинозамещенный [60]фуллеро[1,2-*b*]азиридин на 100 mV. Квантово-химические расчеты показали, что сродство к электрону последнего аддукта в газовой фазе (2,82 eV) соизмеримо со сродством к электрону такого сильного органического акцептора, как тетрацианэтилена (2,90 eV).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-03-32-932, 02-03-06-077 МАС), Министерства промышленности, науки и технологии РФ (договор № 41.002.1.1.405) и АНТ (грант № 07-7.1-13/2001 (Ф)).

ПЛАЗМОТРОН С ГРАФИТОВЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Сазонов М. И., Цыганов Д. Л.

Брестский государственный технический университет,
г. Брест, Беларусь, vai_mrtm@cc.bipr.uibel.by

Разработан и изготовлен плазмотрон с секционированной межэлектродной вставкой, предназначенный для нагрева гелия до температуры 3000...4000 К. Основными деталями плазмотрона являются графитовый катод, медные секции-шайбы толщиной 4 мм и цилиндрический медный анод. Диаметр электро-разрядной камеры изменялся в пределах 4...20 мм за счет изменения диаметра устанавливаемых секций с различными цилиндрическими внутренними отверстиями. Межэлектродное расстояние варьировалось в пределах 40...170 мм путём использования различного количества секций. Плазмотрон смонтирован на вакуумной установке типа ВУ-1Б. Для повышения эффективности нагрева гелия и устойчивости горения дуги в зазоры между секциями подается часть рабочего газа для организации газовой завесы стенок электро-разрядной камеры. Данная установка успешно применялась для осаждения алмазоподобных плёнок CVD-методом [1, 2].

Проведены испытания данного плазмотрона при токах дуги 30...180 А и расходах гелия 0,5...4 г/с. Исследованы вольт-амперные характеристики и напряженность электрического поля вдоль дуги. Результаты исследования обобщены в критериально-эмпирической форме. Методика обобщения экспериментальных данных приведена в [3, 4]. Получена инженерная формула для расчета напряженности электрического поля дуги.

Проведенные исследования показали, что вольт-амперные характеристики дуги в потоке гелия при указанных диапазонах измерения параметров являются падающими, зависимость напряженности электрического поля дуги от расхода газа слабая, а

именно $E \sim G^{0,06}$, причём значение E постоянно вдоль дуги. Изучена удельная эрозия графитового катода и установлено, что её величина составляет $(4,2 \dots 8,7) \cdot 10^{-5} \text{ г/(А·с)}$.

Полученные результаты могут быть использованы для расчетов плазмотронов данного типа. Плазмотрон предполагается использовать для получения фуллеренов и фуллереноподобных структур.

Литература:

1. Сазонов М. И., Хвисевич М. И., Кузмич В. А., Каролинский В. Г., Цыганов Д. Л. Осаждение из газовой фазы алмазоподобных плёнок с применением вакуумно-плазменной установки ВПУ-2 // *Материалы и технологии: Тез. 4-ой респуб. конф.* — Гомель, 2000. — С. 87.
2. Сазонов М. И., Хвисевич М. И., Кузмич В. А., Каролинский В. Г., Цыганов Д. Л. Использование CVD-метода на установке ВПУ-2 для увеличения износостойкости твёрдосплавных пластин // *Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сборник научных трудов Международной конф.* — Новополоцк, 2001. — С. 696—699.
3. Жуков М. Ф., Коротеев А. С., Урюков Б. А. *Прикладная динамика термической плазмы.* — Новосибирск: «Наука» СО, 1975. — 299 с.
4. Даутов Г. Ю., Сазонов М. И. Напряжённость электрического поля в стабилизированной вихрем дуге // *ПМТФ.* 1967. С. 127—131.

SURFACE ENERGY OF METAL-FULLERENE FILMS

Perevertailo V. M., Ostrovskaya L. Yu.

Institute for Superhard Materials, Kiev, Ukraine, pol@ism.kiev.ua

Matveeva L. A., Litvin O. S.

Institute of Semiconductor Physics, Kiev, Ukraine,

matveeva@isp.kiev.ua

Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E.

Belarusian State University, Minsk, Belarus, shpilevsky@bsu.by

The intermediate position of nanoparticles in transition from crystals to individual molecules is responsible for the particle specific properties as compared to crystals, molecules and atoms. Nanostructure materials possess unique physical properties, then, the prospects for using fullerene-containing materials are tremendous. To use fullerenes in all applications, a comprehensive information of fullerene surface properties (chemical composition, structure, chemical bonds between atomic particles, and, especially, free surface energy that defines the surface reactivity) is needed. It is important that this information is obtained from a sufficiently thin region of the material (about a few monatomic layers). In our opinion for this purpose, the wetting (sessile-drop) method is the most suitable.

In this paper we present the results of our investigations into the surface properties of fullerene and metal-fullerene films using wetting (sessile drop) and AFM methods.

Metal-fullerene films of 50...400 nm thickness have been produced by thermal spraying of Cu, Al, Sn, Ti and C₆₀ onto Si mono-, Si-polycrystalline and glass substrates in a vacuum of 10⁻⁴ Pa. The presence of C₆₀ in the composite has been controlled from the 1470 cm⁻¹ line in Raman spectra. The different flux densities have been achieved by the regulation of the evaporator temperature and variation of the evaporator position with respect to a substrate. The

optical interferometry was used to measure the film thickness. The surface nanomorphology was studied by AFM in the contact mode.

Measurements of the contact angle for water on films were conducted as a function of the thickness, surface roughness, topography of the film, and doping metal (Cu, Sn, Al, Ti) concentrations. Two liquids of different polarity have been used for measurements: the doubly distilled water, for which the dipole moment is $\mu = 1,84$ D and glycerine with $\mu = 0,28$ D. The used liquids are characterized by the absence of chemical interaction with carbon. The wettability in contact systems of this type is due to van der Waals forces solely and is defined by the presence of free unsaturated bonds of surface carbon atoms. The advancing contact angles have been measured by the sessile drop method to be $20 \pm 2^\circ$. The drop diameter was $0,8 \dots 1$ mm. The accuracy of the contact angle measurements was within $\pm 2^\circ$. The free surface energy of fullerene films has been evaluated by Fowkes equation using measured values of wetting angles.

It has been found that the contact angle on a fullerene film (50...400 nm thick) for water regardless of the substrate is constant and has the value of $80 \pm 2^\circ$ and the free surface energy value is 28 mJ/m^2 . Comparison analysis of our results obtained for fullerene films and those for monocrystalline diamond and diamond films (sp^3 -bonded carbon), monocrystalline graphite (sp^2 -bonded carbon) suggests that the wetting method is the bond-sensitive too. So, an increase of the graphite component in the film structure increases the contact angle for water from 80 to 92° . From the data on wettability of fullerene films we have concluded that the hybridization of the electron atomic orbitals of carbon surface atoms differs from sp^2 (more exactly it is sp^n , $n > 2$).

The wettability (Fig. 1) and surface energy (Fig. 2) of composite Me- C_{60} films depend on the type of doping metals and their concentration.

The mechanism of variation of contact angles for doping metals, which form (Al, Ti) and do not form (Cu, Sn) carbides, are essentially different. Carbide-forming metals (Al, Ti) increase the polar component of the free surface energy (Fig. 2-b) due to the appearance of di-

poles in the formation of the Me-C₆₀ bonds, which results in better wetting with a polar liquid (water). Metals that form no carbides (Cu, Sn) do not generate dipoles and saturate dangling bonds. Hence, the surface energy of a fulleride decreases (for Cu, it is halved).

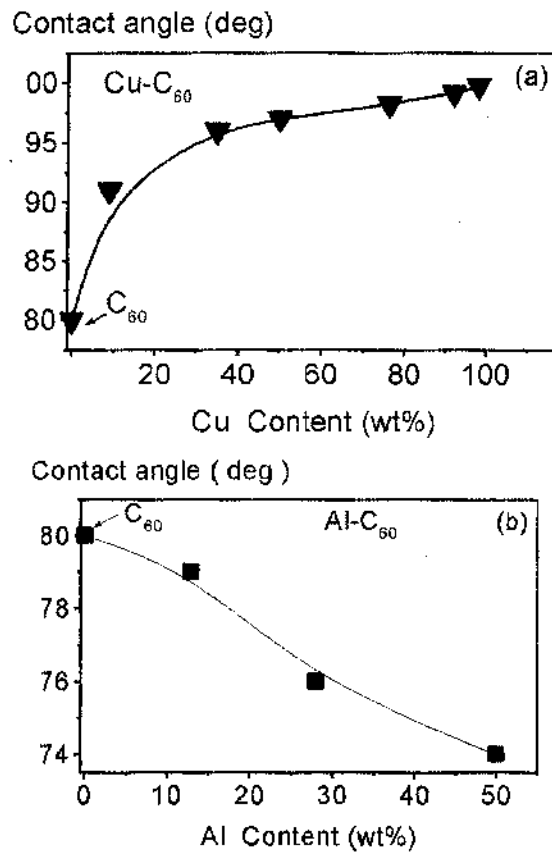


Fig. 1. Effect of Cu (a) and Al (b) content on wettability of Me-C₆₀ films with water.

Thus, our experiments show that in the range of roughness under study (3...15 nm) the deciding factor in the wetting of metal-fullerene films with a polar liquid is not a microrelief of the surface,

but a change in the polar and dispersed components of the film surface energy.

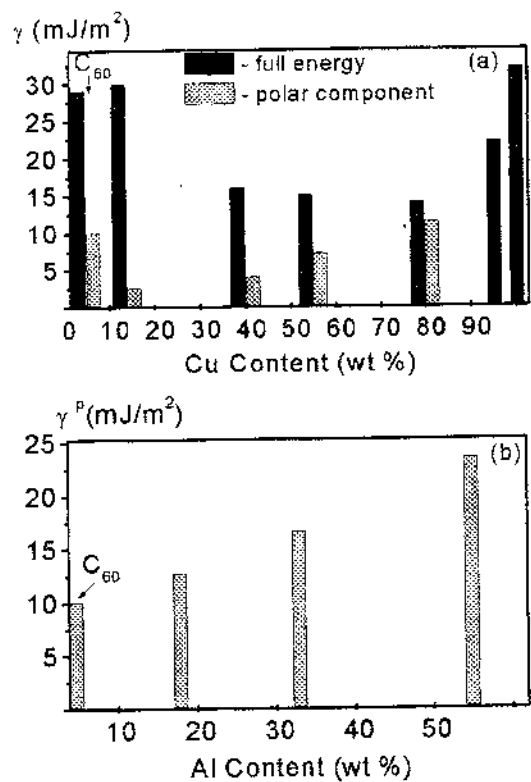


Fig. 2. Variations of full free surface energy values (a), and its polar component (a, b), vs. Me concentration in Me- C_{60} films.

The wetting angle is an informative characteristic of the structure and the surface state of carbon film materials (disturbance, roughness, and presence of impurities in the near-surface layer) and may be used for carbon film quality assessment.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Жданок С. А., Буяков И. Ф., Чернухо А. П., Крауклис А. В.,
Шашков А. Е., Солнцев А. П.

Институт тепло- и массообмена Национальной Академии наук
Беларуси, Беларусь

Основными методами получения углеродных нанотрубок являются дуговой разряд, лазерная абляция и каталитическое разложение углеродсодержащих молекул на металлическом катализаторе. Получаемые при этом углеродные материалы состоят из неупорядоченного углерода, одностенных нанотрубок, многостенных нанотрубок, нановолокон и графитовых наночастиц. Распределение по составу упомянутых углеродных фракций в выходном продукте определяет качество получаемого углеродного материала и зависит от метода его получения. Наиболее чистые нанотрубки получаются при лазерной абляции графитовой мишени в присутствии катализатора. Однако, выход продукта при этом очень мал. Более производительным является способ получения наноматериалов в дуговом разряде, хотя степень чистоты образующихся нанотрубок значительно ниже. Способ химического осаждения еще недостаточно полно разработан, но, судя по предварительным результатам, является достаточно перспективным. Все вышеперечисленные методы являются технологически сложными, малопродуктивными и достаточно дорогими.

В настоящей работе описывается новый способ получения углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД). Исходным сырьем для получения конечного продукта может являться смесь природного газ (метана) с воздухом. Реализация метода возможна как при непосредственной обработке смеси метан-воздух плазмой ВВРАД,

так и с предварительным осуществлением процесса каталитической конверсии метана и последующей обработкой продуктов конверсии (CO и H₂) разрядом.

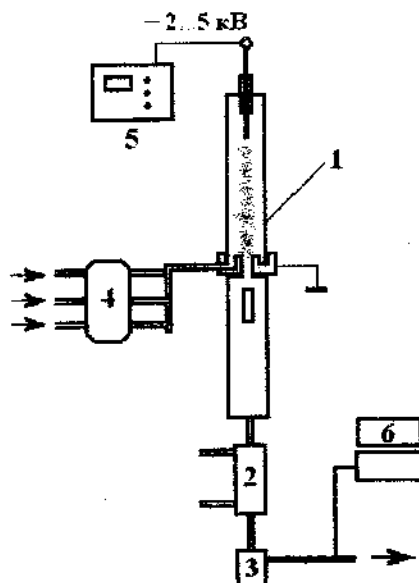


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 — плазмо-химический реактор; 2 — холодильник;
- 3 — конденсатор; 4 — система газоснабжения;
- 5 — система электропитания; 6 — хроматограф.

Исследование получаемых углеродных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что при использовании металлических катодов образуются многослойные углеродные нанотрубки, тогда как при использовании графитового катода образуются лишь графитовые нановолокна и микросферы. Таким образом, в изученных нами условиях рост нанотрубок происходит на металлических частицах, испаряющихся с поверхности катода.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Шпак А. П., Карбовский В. Л., Кордубан А. М.

Институт металлофизики НАН Украины,
г. Киев, Украина, akord@imp.kiev.ua

Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Баран Л. В.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Высокая чувствительность энергии электронов в атоме к изменению состояний внешних электронов позволяет методом спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов определять валентные состояния атомов и проводить фазовый анализ в приповерхностном слое толщиной порядка нескольких нанометров. В работе исследовались плёнки Cu-C₆₀ и Sn-C₆₀, полученные методом испарения и конденсации в вакууме на неподогретые кремниевые подложки. Испарение материалов осуществлялось из двух источников (отдельно для металла и фуллера C₆₀), расположенных рядом. Фуллерены сублимировались из эффузионной ячейки при температуре 500 °С. Медь испарялась из молибденового испарителя, а олово — из танталового. Температура испарения металлов — 1200 °С.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовались исотожжённые образцы и образцы, отожжённые в течение 1 ч при температуре 300 °С непосредственно в рентгеновском фотоэлектронном спектрометре.

Установлено, что в процессе отжига плёнок Cu-C₆₀ медь диффундирует к внешней поверхности образца, на поверхности возрастает содержание металлической меди, уменьшается содержание углерода и резко уменьшается содержание кислорода.

При отжиге плёнок Sn-C₆₀ изменения молярных долей олова, углерода и кислорода на поверхности образца незначительны. На поверхности олово находится, в основном, в составе оксида.

СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Адашкевич С. В., Башмаков И. А., Соловьева Л. В.,

Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В.

Белгосуниверситет, EPRLab@BSU.BY

Смычник А. Д.

НИИ «Белгорхимпром»

Структурные изменения в энергетике, атомной, химической и других отраслях промышленности требуют совершенствования средств комплексной индивидуальной защиты органов дыхания человека на производстве и развития методов диагностики и устройств предупреждения аварий. В создавшейся ситуации оказывается необходимым массовое производство эффективных средств защиты и приборов экспресс-контроля концентрации различных компонент в газовых потоках. Решить данную проблему можно только созданием новых сорбирующих материалов из дешевого, недефицитного сырья.

Указанным требованиям, в принципе, должны удовлетворять новые углеродные материалы на основе одномерных фуллереноподобных структур, с сорбционно-активными свойствами. Проявление таких свойств обусловлено наличием пористой структуры с большой концентрацией активных неспаренных электронов на поверхности. Эти свойства можно использовать как для получения эффективных сорбентов, так и для создания рабочей среды газовых датчиков. В основе функционирования таких датчиков лежат установленные авторами закономерности обратимых изменений интенсивности сигналов ЭПР при изменении газовой концентрации в зоне расположения сорбционно-активного материала. Поставленная цель достигается с помощью метода, включающего пропускание газа через измерительный резонатор спектрометра ЭПР. По величине изменения амплитуды и ширины сигнала ЭПР фуллереноподобного материала

ла судят об изменениях концентрации газовой компоненты. Существенным в этом способе является высокое быстродействие и использование в качестве источника информации стабильных парамагнитных характеристик фуллереноподобных структур.

Сырьем для получения этих веществ является природная целлюлоза и искусственные целлюлозные волокна, имеющие протяженную волокнистую структуру. При температурной обработке сырья в собственной газовой атмосфере или в вакууме с температурой термолиза 600...800 °С завершается химическая деструкция углеводородсодержащего вещества и интенсивно протекает физическое структурирование С-атомов. Благодаря особой форме исходного вещества образуются специфические протяженные фуллереноподобные углеродные структуры.

Существенными отличиями разработанной технологии получения новых материалов с указанными полезными свойствами являются:

- использование недефицитного сырья — искусственной и природной целлюлозы в различных формах, что полностью обеспечивает загрузку производства местным сырьем и низкую себестоимость;
- комплексное использование продуктов карбонизации сырья, что одновременно обеспечивает экологическую чистоту технологии;
- универсальность оборудования, позволяющего проводить карбонизацию и дальнейшее активирование сырья в любых формах, что расширяет возможности использования оборудования для производства широкого класса сорбентов, в том числе, для промышленных фильтрующих установок, ветеринарии и медицины;
- пониженное энергопотребление, низкая металлоемкость оборудования и экспрессность ЭПР-диагностики процессов и свойств продукта.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОФУЛЛЕРЕНОВ

Помогаев В. А.

СФТИ, г. Томск, Россия, varom@ngs.ru.

Фуллерены C_{60} образуют с водородом ряд соединений с общей формулой $C_{60}H_x$ (гидрофуллерены), где x – количество присоединяемых атомов водорода. Относительная легкость получения гидридов и насыщенность водородом делает их привлекательными для массового использования в аккумуляторных батареях. Таким образом, исследование вероятностей процессов присоединения атомов водорода к фуллерену C_{60} представляет определенный теоретический и практический интерес.

Теоретические исследования спектральных, фотофизических и фотохимических характеристик C_{60} проводились в рамках квантово-химического метода ЧПДП, хорошо себя зарекомендовавшего при изучении различных ароматических структур. Рассматривалась молекула с усредненными длинами связей 1,4 Å, принимаемых для бензольных циклов. Получены следующие результаты: первый потенциал ионизации – 6,51 эВ, все ниже рассмотренные состояния трижды вырождены; частоты поглощения – 338,2 нм (3,66 эВ или 29570 см^{-1}) и 294,1 нм (4,21 эВ или 34000 см^{-1}) при силах осцилляторов 0,04 и 0,36 соответственно, что неплохо согласуется с экспериментальными данными (потенциал ионизации 5,8...7,6 эВ, полосы поглощения 330...335 нм и 257...265 нм); низшие S_1 и T_1 состояния имеют энергии 605,5 нм (2,05 эВ или 16520 см^{-1}) и 732,7 нм (1,69 эВ или 13650 см^{-1}) соответственно (экспериментальные данные 1,9...2,0 эВ и 1,6 эВ). Вероятности поглощения в S_1 и флуоресценции очень малы из-за почти нулевой силы осциллятора. Время жизни этого состояния полностью определяет интеркомбинационный переход $S_1 \rightarrow T_2$ ($k_{ST} \approx 1,3 \times 10^9\text{ с}^{-1}$),

$\tau_{ж} \approx 0,8$ нс), что близко к экспериментальным данным ($\tau_{ж} = 1,2 \dots 1,3$ нс).

Пути присоединения атомов водорода к C_{60} , исследовались с помощью молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), который определяется как энергия взаимодействия ядер электронного облака молекулы с положительным точечным единичным «пробным» зарядом, помещенным в определенной точке окружающего молекулу пространства. Согласно проведенным расчетам минимумы МЭСП приходятся на середины связей на расстоянии 1,86–2,21 Å от атомов, образующих связь. Присоединение водорода к одному из углеродов ведет к разрыву двойной углеродной связи, что обуславливает реакционную способность второго атома связи и присоединение к реакционному центру еще одного атома водорода, откуда следует, что количество присоединенных атомов всегда будет четным.

Наиболее глубокие минимумы МЭСП расположены только возле двух углеродных связей ($-20,2$ кДж/моль), что может приводить к образованию гидрофуллеренов $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_4$. Далее с уменьшением значением минимумов МЭСП падает вероятность присоединения водородов: 4 одинаковых значений минимума ($-15,5$ кДж/моль) могут обуславливать образование гидрофуллеренов от $C_{60}H_6$ до $C_{60}H_{12}$; 2 минимума ($-10,4$ кДж/моль) – до $C_{60}H_{16}$; 8 минимумов (от $-7,0$ кДж/моль до $-6,5$ кДж/моль) – до $C_{60}H_{32}$; 10 минимумов (от $-5,6$ кДж/моль до $-5,2$ кДж/моль) – до $C_{60}H_{52}$. Над 4 связями значение минимума МЭСП менее $-0,5$ кДж/моль, что делает маловероятным присоединение водородов по этим связям. Если и возможно получение гидрофуллеренов от $C_{60}H_{54}$ до $C_{60}H_{60}$, то только при особых условиях – усиление электрофильных свойств фуллерена за счет смеси с другими материалами и усиления давления водородного газа. Следует добавить, что по установленному порядку присоединения водорода к C_{60} возможно также присоединение и других заместителей.

СТИМУЛИРОВАННОЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АНИОНОВ

Башмаков И. А., Капуцкий Ф. М., Тихонова Т. М.
НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь,
Bashmakovi@bsu.by

Доросинец В. А.
БГУ, Минск, Беларусь, Dorosinets@bsu.by

Предложен новый способ формирования анионов – сложных фуллереноподобных образований, состоящих из наночастиц металла, окруженных замкнутыми концентрическими графитными плоскостями. Графитные плоскости образуют защитное покрытие для наночастиц магнитных материалов, что особенно важно для их применения в магнитных чернилах и магнитных жидкостях. Формирование анионов в аморфной углеродной матрице позволяет значительно повысить эмиссию электронов из холодных катодов на основе углеродных материалов.

Для получения кластеров кобальта, серебра и палладия в углеродной матрице нами использовался метод термообработки волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH-групп на катионы металлов. Ионообменная сорбция обеспечивает равномерное на атомарном уровне распределение катионов металлов по объему волокна карбоксилированной целлюлозы и создает предпосылки для получения кластеров кобальта, равномерно распределенных по объему отожженных углеродных волокон при оптимизации метода термообработки. В качестве карбоксилированной целлюлозы нами использовалась трикарбоксилцеллюлоза.

Кластеры металла оказывают каталитическое действие на процесс структурирования аморфной углеродной матрицы. Данный процесс проходит наиболее интенсивно вблизи кластеров металла и имеет следствием формирование замкнутых графитных плоскостей, окружающих кластеры металла при темпе-

ратуре отжига, превышающей 900 °С. Поскольку используемые в настоящее время способы формирования углеродных анионов довольно трудоемки и дают малый выход готового продукта, предложенный нами способ может быть развит для получения в больших количествах углеродных анионов, инкапсулирующих кластеры металла.

Образование углеродных анионов приводит к немонотонному изменению проводимости углеродных волокон с ростом процентного содержания металлической компоненты в металлоуглеродных волокнах. При малой концентрации металлических кластеров проводимость волокон определяется аморфной углеродной матрицей и носит прыжковый характер. Повышение концентрации кластеров приводит к увеличению числа концентрических графитовых плоскостей вокруг каждого кластера, в результате чего графитовые плоскости соседних кластеров пересекаются. Такие образцы характеризуются высоким значением проводимости, сравнимым со значением для углерода с турбостратной структурой и слабой ее зависимостью от температуры. Транспорт заряда в этих образцах реализуется в основном вдоль графитных плоскостей и является квази-двумерным. Анализ температурных зависимостей проводимости $\sigma(T)$ позволяет установить, что проводимость данной группы образцов определяется квантовыми поправками к классическому значению, описываемому кинетическим уравнением Больцмана. Аппроксимация кривых $\sigma(T)$ теоретическими законами достигается при одновременном учете эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия, причем слабая локализация носит двумерный характер в широкой области температур.

СТРУКТУРА И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПЛЕНОК C₆₀ ПРИ ОТЖИГЕ

Дмитренко О. П.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, o_dmytrenko@ua.fm

Кулиш Н. П., Белый Н. М., Губанов В. А., Прилуцкий Ю. И.
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

Матвеева Л. А.

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина

Варцемаха Я. И.

Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

Колебательные моды от вакуумных конденсатов фуллеренов C₆₀ существенным образом зависят от влияния межмолекулярных взаимодействий, которые имеют место при реализации различных структур фуллеритов. Известно, что спектр колебательных мод в пленках C₆₀ содержит две «дыхательные моды» A_g, обусловленные симметричными колебаниями всей молекулы или группы атомов и восемь H_g мод, связанными с колебаниями атомов углерода.

Рамановские спектры от пленок C₆₀, полученных при сублимации фуллеренов, указывают не только на присутствие всех колебательных мод, свойственных молекулам фуллеренов, но и на смещения частот, которые обусловлены наличием межмолекулярных ван-дер-ваальсовских взаимодействий, реализуемых в ПЦК структуре пленок. Такие частотные смещения имеют место как для низкочастотных мод, так и для колебательной моды вблизи 1575 см⁻¹. Кроме того, низкочастотные моды, обусловленные молекулярными колебаниями, сопровождаются присутствием сателлитов, которые отчетливо наблюдаются вблизи

частот 270 см^{-1} , $495,7\text{ см}^{-1}$. Можно предположить, что присутствие сателлитных максимумов связано с заметным влиянием границ поликристаллических зерен фуллеритов, высокая плотность которых подтверждается электронно-оптическими исследованиями.

Отжиг пленок фуллеритов при $T=200^\circ\text{C}$ в течении 2 часов в аргоне приводит к смещению частот колебательных мод и изменению соотношения интенсивностей между пиками рамановского рассеяния. Такое поведение рамановских спектров обусловлено изменением структуры кристаллического состояния пленок C_{60} . Установлено, что в результате отжига появляется новая кристаллическая фаза, которая приводит к смещению частот колебательных мод при $\nu = 270\text{ см}^{-1}$, $519,7\text{ см}^{-1}$ и 1575 см^{-1} при сохранении общего вида спектра.

Следует предположить, и это подтверждается рентгено- и электроннодифракционными исследованиями, что структура кристаллов фуллеренов при отжиге близка к исходной, однако заметное изменение параметра решетки ведет к изменению межмолекулярного взаимодействия в кристаллах, что проявляется в возрастании роли планарных дефектов, т. е. межзеренных границ. В большей мере их влияние проявляется в низкочастотной области рамановских спектров, для которой колебательные моды, обусловленные межфазными границами, приводят к интенсивностям рассеяния, сопоставимым с интенсивностями колебательных мод молекул C_{60} .

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЁНОК C_{60} , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Шпилевский Э. М., Баран Л. В.

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Красницкий В. Я., Трубило А. М.

НИКТП «Белмикросистемы», г. Минск, Беларусь

Для практического использования фуллеренсодержащих материалов в различных областях науки и техники очень важно понимание процессов, происходящих в этих материалах при воздействии ускоренных заряженных частиц.

Фуллереновые плёнки были получены методом сублимации в вакууме не хуже $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па на установке ВУП-5М. В качестве исходного материала использовался фуллереновый порошок C_{60} в виде мелких кристаллитов со средним размером 80...200 мкм. Молекулы C_{60} осаждались на окисленную монокристаллическую кремниевую пластину, нагретую до температуры 150 °С. Сублимация фуллеренов происходила при температуре испарителя 500 °С. Скорость осаждения фуллереновой плёнки составила ~ 1 нм/с. Образцы имплантировались ионами B^+ ($E = 80$ кэВ) до дозы $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном K_{α} -излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром. Сбор, обработка и анализ полученных данных проведен с помощью пакета программ [1].

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что структура кристаллитов исходного фуллеренового порошка гранцентрированная кубическая с параметром решётки $a = 14,308$ Å. При осаждении на подложку молекулы C_{60} образуют кристаллическую структуру с гексагональной плотноупакованной решёткой ($a = 10,020$ Å, $c = 16,381$ Å), груп-

па симметрии $R\bar{6}_3/m\bar{m}c$. На дифрактограмме также присутствует ряд линий небольшой интенсивности, которые индицируются в предположении гексагональной сингонии ($a = 10,020 \text{ \AA}$, $c = 16,162 \text{ \AA}$), группа симметрии $R\bar{6}/m\bar{m}c$. Фуллереновая плёнка зеркальная, однородная, без каких-либо включений и нарушений сплошности. Удельное электросопротивление плёнки составило $\sim 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что согласуется с литературными данными [2].

Имплантация фуллереновой плёнки ионами B^+ ($E = 80 \text{ кэВ}$) до дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ ион}/\text{см}^2$ приводит к значительным структурно-фазовым изменениям. Происходит разупорядочение в фуллеритовой фазе, часть молекул C_{60} разрушается. На дифрактограмме появляются новые дифракционные максимумы, идентифицируемые как карбиды бора B_4C и $B_{25}C$, образованные в результате фрагментации молекул фуллерена и взаимодействия атомов углерода с ионами бора.

Удельное электрическое сопротивление плёнки уменьшается после ионной имплантации и достигает значения $741 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, что меньше, чем удельное сопротивление монокристаллического графита ($2630 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$). Такое уменьшение сопротивления связано с образованием аморфной углеродной фазы, карбидов бора и, возможно, с частичной полимеризацией фуллеритовой фазы в результате ионного воздействия.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф01-116).

Литература

1. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-Ray, версия 2.0. Руководство пользователя. — М.: МГУ, 1995. — 44 с.
2. Degiorgi Leonardo. Fullerenes and carbon derivatives: from insulators to superconductors // Adv. Phys. 1998. V. 47, № 2. P. 207—316.

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛАХ ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ
ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀**

Свидуневич Н. А., Никольская Н. А., Прудникова Е. И.
Белорусский государственный Технологический университет,
Минск, Беларусь, root@bstu.unibel.by

Окатова Г. П.

НИИ порошковой металлургии с ОП, г. Минск, Беларусь,
gppo@mail.ru

Активность фуллеренов позволяет применять их в технологических процессах, связанных с получением совершенно новых материалов. Возможных областей применения фуллеренов может быть множество [1]. Авторы обзорной книги по фуллеренам [1] предложили возможные направления использования углеродных наноматериалов, одним из которых является направление «Модификация полиэтиленов» с повышением прочности и эластичности, сроков эксплуатации и хранения.

Объектами настоящего исследования являлись фуллерен, фуллереновая сажа и полимерные материалы с их добавками. Целью исследования было изучение влияния фуллерена и фуллерен-содержащих добавок на изменение свойств полимерных материалов.

Материалом исследования послужили: пластины полиэтилена высокого давления – ПЭВД без добавок и с различным количеством добавок фуллерена C₆₀ и фуллереновой сажи. Фуллерен и фуллереновая сажа вводились в полимерные материалы по специально разработанной методике.

Определялись фазовый состав, рентгеновская степень кристалличности и параметры тонкой структуры, в световом микроскопе высокого разрешения изучалось микросостояние поверхности, замерялась микротвердость.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на автоматизированном на базе компьютера IBM PC дифрактометре ДРОН-3.0 в CuK_α монохроматизированном излучении [2]. Исследование тонкой структуры и рентгеновской степени кристалличности полимеров выполнялось с использованием пакета программ [3] анализа профилей рентгеновских линий. Рентгеновская съемка проводилась в непрерывном режиме в интервале углов $2\theta = 8 \dots 70^\circ$.

На первом этапе исследования в образце ПЭВД с малой добавкой фуллерена был получен эффект изменения кристаллической структуры.

С целью проверки воспроизводимости полученного эффекта исследования были продолжены на образцах: повторно — ПЭВД и полиэтилене низкого давления — ПЭНД, полипропилене — ПП, сополимере этилена с винилацетатом — СЭВА.

В результате проведения комплекса исследований получено.

1. Исследование в световом микроскопе пластины ПЭВД в исходном состоянии и с добавками 0,01...1 % фуллерена показало, что:

– благодаря прозрачности полиэтилена, на изображении видно не только микросостояние его поверхности, но и структура полиэтилена по глубине;

– имеется существенное отличие структуры полиэтилена ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена от полиэтилена исходного и с добавками фуллереновой сажи и 0,1...1 % фуллерена;

– структура ПЭВД исходного и с добавками фуллереновой сажи 0,1...1 % и 1 % фуллерена имеет неопределенную форму; добавка 0,1 % фуллерена несколько упорядочивает структуру.

– структура ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена имеет упорядоченное строение; состоит из равномерно распределенных частиц разной степени дисперсности.

2. Замеры микротвердости показали.

– на поверхности пластин ПЭВД без добавки грани отпечатка индентора четко видны только в центре отпечатка микротвердости, что не позволяет определить величину микротвердости;

– на поверхности пластин ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена грани индентора четко видны по всему отпечатку, микротвердость на поверхности – 76 МПа; под поверхностной пленкой – 117 МПа, что подтверждает особое состояние новой структуры ПЭВД в результате добавления 0,01 % фуллерена.

3. Рентгенофазовый анализ показал:

– рентгенограммы ПЭВД исходного, с добавками фуллереновой сажи и 0,1...1 % фуллерена по виду практически, не отличаются – они типичны для аморфно-микросталлического состояния;

– рентгенограмма ПЭВД с добавкой 0,01 % фуллерена существенно отличается появлением нескольких новых кристаллических пиков.

4. По степени кристалличности ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена имеет наибольшую степень кристалличности – 0,51 %, наименьшую – ПЭВД с добавлением 1 % фуллерена – 0,35 %.

5. Размер областей ближнего порядка – $Z_{эфф}$ нанокристаллической фазы в ПЭВД без фуллерена в два раза больше (21 нм), чем в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена (10 нм); для сравнения у фуллереновой сажи – 6,45 нм.

6. Размер кристаллитов кристаллической фазы $D_{эфф}$ в ПЭВД без фуллерена почти в два раза меньше (118 нм), чем в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена (200 нм), что подтверждает его большую степень кристалличности.

7. Проведенное исследование воспроизводимости эффекта изменения кристаллической структуры, полученного в ПЭВД с добавлением 0,01 % фуллерена, на других полимерах показало, что:

– на СЭВА добавление 0,01 % фуллерена практически не оказывает влияния;

– в ПЭВД лишь несколько повышается степень кристалличности,

8. Исследованием полипропилена выявлены особые кристаллические изменения.

– рентгенограмма полипропилена в исходном состоянии по положению ряда линий кристаллической фазы практически совпадает с рентгенограммой полиэтилена высокого давления ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена.

Анализ совмещенного изображения рентгенограмм (рис. 1) показал, что линии кристаллической фазы ПЭВД (обозначены стрелками на рис. 1):

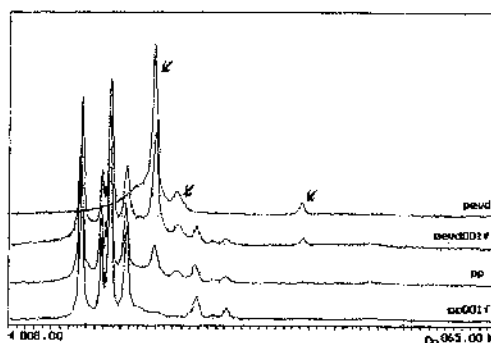


Рис. 1 Совмещенное изображение рентгенограмм полиэтилена высокого давления и полипропилена без добавок и с добавками фуллерена C_{60} : pevd — полиэтилен высокого давления (ПЭВД) в исходном состоянии; pevd001f — ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена C_{60} ; pp — полипропилен (ПП) в исходном состоянии; pp001f — ПП с добавкой 0,01 % порошка фуллерена C_{60} .

– присутствуют в ПЭВД с добавкой 0,01 % порошка фуллерена C_{60} с измененной кристаллической решеткой, но их интенсивность уменьшена;

– присутствуют в полипропилене (ПП) в исходном состоянии, но их интенсивность существенно ниже, чем в ПЭВД исходном и с добавкой 0,01 % C_{60} ;

– практически отсутствуют в полипропилене (ПП) с добавкой 0,01 % C_{60} .

Такой вид рентгенограммы свидетельствует о выраженном влиянии добавления 0,01 % фуллерена C_{60} на кристаллическую решетку полипропилена и повышении степени его кристалличности.

Разработана методика ввода фуллеренсодержащих порошков в полимерные материалы.

В результате исследования выявлена область малого содержания C_{60} (эффект фуллереновой «гомеопатии»), где существенно изменяется кристаллическая структура полиэтилена высокого давления, резко улучшаются его свойства. Увеличение добавки ухудшает свойства материала.

Литература

1. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН, 2001. – 141-146 с.
2. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-Ray, версия 2.0. М. МГУ, 1995.
3. Протасова Н. А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Диссертация на соискание степени к. т. н. Москва, ВИАМ, 1993г.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Астапчик С. А., Бондаренко С. Н.
Физико-технический институт НАНБ,
г. Минск, Беларусь, phtit@ps.igs.ac.by

Васильев И. И., Кирий Н. Г., Шпилевский Э. М.,
Шпилевский М. Э., Прокошин В. И.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Цхоохуу Х., Шилагарди Г.
Монгольский государственный университет,
Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com

Белянин А. Ф., Житковский В. Д.
ЦНИИ «Техномаш»,
г. Москва, Россия, sniti.technomash@mtu-net.ru

Исследовались трибологические и механические свойства композиционных материалов, в которых наполнителями являлись фуллерен C_{60} , терморасширенный графит (ТРГ) и углеродные волокна (УВ):

1. Полиэтилен высокого давления-фуллерен C_{60} («ПВД- C_{60} ») с массовыми долями C_{60} 0,17 % и 0,34 % (ПВД растворялся в насыщенном бензольном растворе C_{60} , отливался в формы, высушивался);

2. «ПВД-ТРГ» с массовыми долями ТРГ 0,16 %, 0,32 %, 0,64 %, 1,28 % и 2,56 % (к бензольному раствору ПВД добавлялся ТРГ).

3. «Эпоксидная смола-ТРГ» с массовыми долями ТРГ 1 %, 2 %, 3 %, 4 % и 8 %.

4. «Эпоксидная смола-УВ» с массовыми долями УВ 1 %, 2 %, 3 %, 4 % и 8 %.

При исследовании трибологических свойств в качестве противотела использовался титановый стержень. Образцы «ПВД-С₆₀» имеют коэффициент трения 0,12...0,18. Образцы «ПВД-ТРГ» — 0,20...0,25, а образцы на основе эпоксидной смолы — 0,20...0,40. Энергетическая интенсивность (объёмный износ при затрате единицы энергии) композиционных материалов в 1,5...3 раза меньше по сравнению с чистыми полимерами. Улучшение трибологических характеристик обусловлено структурированием полимеров, приводящим к повышению твёрдости. Низкий коэффициент трения у образцов, содержащих фуллерены С₆₀, может быть объяснён изменением механизма трения с трения скольжения на трение качения.

Исследованные композиционные материалы с углеродными наполнителями обладают повышенной прочностью по сравнению с чистыми полимерами. Зависимость прочностных характеристик от массовой доли наполнителя немонотонна. Полученные результаты могут быть объяснены структурированием полимера у границ наполнителя. Межфазная прослойка полимером и наполнителем имеет повышенные механические характеристики по сравнению с исходным полимером. При малых концентрациях наполнителя структурирование полимера происходит не по всему объёму. При высоких концентрациях наполнителя поверхности наполнителя не полностью смачиваются связующим, а контакт частиц наполнителя между собой не обеспечивает прочной связи. Таким образом, при малых концентрациях наполнителя имеем структурную цепочку «наполнитель – межфазная граница – связующее – межфазная граница – наполнитель». При увеличении концентрации структурная цепочка упрощается («наполнитель – межфазная граница – наполнитель»). При высоких концентрациях наполнителя структурная цепочка имеет вид: «наполнитель – наполнитель – межфазная граница – наполнитель». При этом связь на границе «наполнитель – наполнитель» слабая.

УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Адашкевич С. В., Ивапкевич О. А., Стельмах В. Ф.,
Шпилевский Э. М., Шункевич Т. М.

Белгосуниверситет, г. Минск
EPRLab@BSU.BY

Солдатов А. Г.
ИФТТП НАНБ, г. Минск

В установке использован принцип синтеза структурных схем адаптивного управления технологическими операциями и функциональной диагностики [1]. Установка может использоваться не только для экстракции фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи, но и других растворимых веществ, используемых в химии, физике, биологии, медицине, фармакологии [2, 3].

При разработке установки ставилась задача повышения производительности процесса экстракции, обеспечения замкнутого цикла и экологичности.

Установка содержит экстрактор растворимых веществ, испаритель раствора, паропровод и холодильник, соединенные в замкнутый контур. В установку введены блок управления процессом экстракции, датчики степени экстракции, наполнения растворителя, сборник растворителя, вакуумный насос, вентили потока раствора. При этом существенно, что датчик степени экстракции, вентиль потока раствора и датчик наполнения растворителя включены в замкнутый контур между экстрактором и испарителем, а в контур между холодильником и экстрактором включены последовательно второй вентиль потока раствора, сборник растворителя, третий вентиль потока раствора и второй датчик наполнения растворителя. Вход вакуумного насоса подключен в цепь холодильника, а электроуправляемый вход насоса соединен с блоком управления. Входы датчиков соединены со входами блока управления, выходы которого связаны с

управляющими входами испарителя, экстрактора, насоса и вентиля.

В установке может использоваться датчик наполнения растворителя, выполненный в виде подпружиненного поплавка, соединенный с вентилем потока раствора. В установках такого типа также может использоваться экстрактор растворимых веществ, выполненный в виде стакана, разделенного на три секции двумя фильтрами раствора, причем в первой секции может находиться контейнер для смеси, датчик наполнения растворителя и ультразвуковой излучатель, ко второй секции может подключаться датчик степени экстракции, а выход третьей секции через вентиль соединяться с испарителем.

В вариантах установки может содержаться испаритель, выполненный в виде парогерметичного стакана, снабженного мешалкой, в нижней части которого расположен контейнер для сбора растворимых веществ, а в верхней части — датчик наполнения растворителя.

Установка позволяет повысить производительность и экологичность технологического процесса экстракции растворимых веществ из раствора, поскольку все принципиальные операции экстракции реализуются автоматически и непрерывно в едином замкнутом цикле в одном устройстве без перегрузок сырья и расходных материалов.

Литература:

1. Сергей Адашкевич, Павел Жуковски, Вадим Киранов, Вячеслав Стельмах, Григорий Федорук. Функциональная диагностика материалов и адаптивное управление технологическими процессами // II International Symposium «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation». —Kazimierz Dolny, 2001. —P. 55-57.
2. П. И. Воскресенский, «Техника лабораторных работ», 1970, изд. «Химия», с. 518.
3. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роуди, «Практикум по органической химии», 1993, Москва «Мир», с. 81.

ФИЗИКА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (Программа курса лекций)

Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Ветохин С. С.

Республиканский институт высшей школы
Белорусского государственного университета,
г. Минск, Беларусь, veto@nihe.msk.by

Макогон Ю. Н.

Киевский политехнический институт,
г. Киев, Украина, makogony@i.com.ua

Номенклатура углеродных материалов стремительно расширяется. Углеродные материалы используются в машиностроении, оптоэлектронике, биомедицине, ядерной энергетике и других областях науки и техники. Открытие фуллеренов, углеродных нанотрубок расширяет возможности для многих направлений материаловедения.

Курс «Физика углеродных материалов» будет полезен инженерам-технологам, конструкторам, научным работникам, повышающим квалификацию в области материаловедения, а также студентам вузов, специализирующихся в области материаловедения.

В курсе лекций, рассчитанном на 30 часов, условно выделено 15 тем:

1. Особенности строения атомов элементов IV группы таблицы Менделеева. Углерод в современном материаловедении.
2. Углерод в природе. Формы существования. Диаграммы фазовых состояний углерода. Гибридизация электронных состояний в полиморфных модификациях углерода.

3. Графит, алмаз, фуллериты. Кристаллическая структура полиморфных модификаций углерода. Энергия кристаллических решёток.
4. Графит. Взаимодействие атомов в решётке. Графитоподобные структуры. Пиролитический графит. Терморасширенный графит. Материалы на основе графитовых структур.
5. Природные алмазы, их типы и свойства. Дефекты в алмазах.
6. Искусственные алмазы: способы получения и применение.
7. Алмазные и алмазоподобные плёнки.
8. Фуллерены, фуллериты: методы синтеза, структура и свойства.
9. Фуллеренсодержащие материалы и их свойства.
10. Углеродные нанотрубки: синтез, свойства, применение.
11. Углеродные волокна: получение, модификация, свойства, применение. Углеродные ткани. Углеродные нановолокна.
12. Сахароза. Целлюлоза. Каменные угли. Метаморфизм углеродсодержащих веществ.
13. Карбиды. Фуллериды. Эндофуллерены.
14. Композиционные углерод-углеродные материалы.
15. Углеродные наноматериалы.

Базовая литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1.— М.: Мир, 1972.— 824 с.
2. Химические вещества из угля.— М.: Мир, 1980.
3. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы — методы получения и свойства.— Екатеринбург: УрО РАН, 1998.— 200 с.
4. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы.— Киев: Академперіодика, 2001.— 588 с.
5. Фуллерены — основы материалов будущего / В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. В. Черногоренко, В. К. Пишук, С. Ю. Загинайченко; ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН.— Киев: Издательство АДЕФ-Україна, 2001.— 148 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Лиопо В. А., Михайлова Л. В., Сабуть А. В., Струк В. А.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г.
Гродно, Беларусь, liopo@grsu.grodno.by

Фуллереноподобные структуры (ФПС) как системы, в которых молекулы вещества связующего (в том числе и полимера) образуют упорядоченную оболочечную структуру вокруг некоторого ядра, могут возникать в композиционных системах с ультрадисперсным наполнителем. Взаимодействие частицы наполнителя с полярной или поляризованной молекулой связующего ориентирует ее так, что распределение углов между осью диполя и нормалью к поверхности частицы подчиняется нормальному закону, то есть

$$P(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right). \quad (1)$$

Последующие молекулярные слои, испытывая воздействие слоев, ближайших к ядру, также приобретают преимущественную ориентацию. Если ориентацию n -го слоя по отношению к $(n-1)$ -му считать аналогичной ориентации первого слоя по отношению к поверхности частицы ядра, то дисперсия углов между осью диполя n -го слоя и нормалью к поверхности частицы $P(\alpha_n)$ примет вид:

$$P(\alpha_n) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sigma_n} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2}{4\sigma_n^2}\right), \quad (2)$$

где $\sigma_n = \sigma \cdot \sqrt{n}$.

Расчеты показывают, что в композитах на основе полимера молекулярная оболочка ФПС может включать до 10 молекулярных слоев, что согласуется с результатами исследований, полученных методами атомно-силовой микроскопии.

Если весь композит представляет собой конгломерат только фуллереноподобных структур, то есть рассматривается случай предельно выраженной модификации связующего, то при объеме одной ФПС V_{ϕ} и их концентрации n линейный размер ФПС имеет значение:

$$L = \sqrt[3]{V_{\phi}} = r_1 \left[1 + \frac{\rho_n}{\rho_p} \left(\frac{1}{c_m} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

где r_1 — радиус ультрадисперсной частицы; c_m — массовая концентрация наполнителя; ρ_n , ρ_p — плотности наполнителя и полимера соответственно.

Эксперименты показывают, что значительные изменения в полимере происходят даже в том случае, когда концентрация ультрадисперсного наполнителя составляет несколько промиллей. Добавки такого типа, в отличие от других, названы допинговыми. Нами в качестве допинговых добавок использованы ультрадисперсные алмазы (УДА). Так как для допинговых добавок $\frac{1}{c_m} \gg 1$, то формула (3) примет вид:

$$L = r_1 \sqrt[3]{\frac{\rho_n}{\rho_p c_m}} \quad (4)$$

Использованные нами частицы УДА, полученные по эксплозивной технологии, имеют размеры примерно 45 Å. Если плотность частиц УДА принять равной плотности объемного алмаза, то на основании (4) получим:

$$L \left(\text{Å} \right) \approx \frac{700}{\sqrt[3]{c_m \%}} \quad (5)$$

Следовательно, при концентрации допингового наполнителя $c_m \approx 1\%$ расстояние между частицами не превышает размеров тройного слоя полимерных молекул.

ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УЧЕБНЫЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Наумчик В. Н.
Минский университет культуры, г. Минск, Беларусь

Рудович Р. В.
Средняя школа № 3, г. Столбцы, Беларусь

Петренко С. И.
Национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Открытие фуллеренов, нанотрубок и фуллереноподобных объектов требует внесения изменений в учебные программы курсов физики и химии как для вузов, так и для средних школ.

При обучении студентов возникают вопросы строгого определения новых объектов и их классов. В настоящей работе даны определения наиболее часто встречающихся объектам, состояниям и процессам, характеризующих фуллерены и фуллереноподобные структуры.

Даны определения следующим терминам:

- | | |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|
| • аллотропия, | • углеродные кластеры, |
| • ассоциаты, | • углеродные нанотрубки, |
| • высшие фуллерены, | • углеродные нановолокна, |
| • гибридизация электронных состояний, | • ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ), |
| • графеновая сетка, | • фазовые переходы, |
| • кластеры | • фуллерены, |
| • металлофуллерены, | • фуллериды, |
| • полиморфизм, | • фуллериты, |
| • трёхмерно полимеризованный фуллерит, | • хиральность, |
| | • эндометаллофуллерены, |
| | • эндофуллерены. |

Усвоению понятий способствует подобранные нами иллюстрации:

1. Атомная структура молекул фуллеренов.
2. Изомеры молекулы C_{20} .
3. Фуллерен C_{60} и футбольный мяч.
4. Икосаэдр.
5. Димер фуллерена C_{60} .
6. Структура графита, алмаза, фуллерита.
7. Структурная схема процесса производства фуллеренов.
8. Схема установки Кретчера.
9. Схема процесса разделения фуллеренов.
10. Изображение фуллеренов в атомно-силовом микроскопе.
11. Изображение кристаллов C_{60} в электронном микроскопе.
12. Полимеризованный фуллерит.
13. Структура нанотрубки.
14. Пучки нанотрубок.
15. Электронномикроскопическое изображение нанотрубки.
16. Зависимость проводимости УНТ от диаметра.
17. Изображение эндофуллерена.
18. Зависимость выхода эндофуллеренов от энергии ионов.
19. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от постоянной решётки фуллеридов.
20. Зависимость электрического сопротивления пленки C_{60} от времени при увеличении давления кислорода от 10^{-4} Па до атмосферного и при последующей откачке до 10^{-4} Па.
21. Зависимость пропускания света C_{84} -тетрагидронафталином на длине волны 1,064 мкм от вводимой энергии.
22. Зависимости коэффициента трения пары титан—стекло с углеродными граничными смазками от количества циклов трения.
23. Спектр пропускания фуллерена C_{60} в инфракрасной области.
24. Рентгенограммы фуллеритов, синтезированных в различных условиях.
25. Зависимость растворимости C_{60} от температуры.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Шпилевский М. Э., Васильев И. И.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Хмыль А. А.
Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

Дворина Л. А.
Институт проблем материаловедения НАНУ, г. Киев, Украина

Исследовались металл-фуллереновые плёнки $Cu-C_{60}$, $Sn-C_{60}$, $Al-C_{60}$ разного состава, полученные методом вакуумного термического испарения из двух источников (отдельно для металла и фуллерена) на установке ВУП-5М. Изучалась электропроводность плёнок в зависимости от температуры и приложенного напряжения. Измерение проводилось на постоянном и переменном токе.

Тонкие вакуумно-осаждённые плёнки фуллерита имеют ГПУ структуру. Совместная конденсация фуллеренов и атомов металла (меди, олова или алюминия) приводит к формированию плёнок с полиморфной гетерогенностью (ГЦК—ГПУ) фуллерита.

При совместной конденсации атомов металла и молекул C_{60} формируются плёнки с зёрнами гораздо меньших размеров, чем при конденсации чистого металла.

Для некоторых концентраций фуллерена в плёнках $Cu-C_{60}$ и $Sn-C_{60}$ обнаружено возникновение фаз. В плёнках $Cu-C_{60}$ предположительно образуется соединение Cu_6C_{60} .

При малых концентрациях фуллерена температурный коэффициент сопротивления металл-фуллереновых плёнок положительный, при больших концентрациях — отрицательный.

При больших концентрациях фуллерена электропроводность зависит от напряжённости электрического поля. На вольтамперных характеристиках плёнок Cu-C_{60} с промежуточными значениями концентрации фуллерена наблюдаются флуктуации при достижении определённой (зависящей от состава плёнок) напряжённости электрического поля.

Установлено, что вольтамперные характеристики сплавов Sn-C_{60} и Cu-C_{60} нелинейны, удельное электрическое сопротивление пропорционально квадратному корню из напряжённости электрического поля. Электрическое сопротивление сплавов на переменном токе зависит от частоты (рис.), что указывает на наличие ёмкостной составляющей электросопротивления. Температурная зависимость электрического сопротивления образцов при испытаниях на воздухе обратима до 350 К.

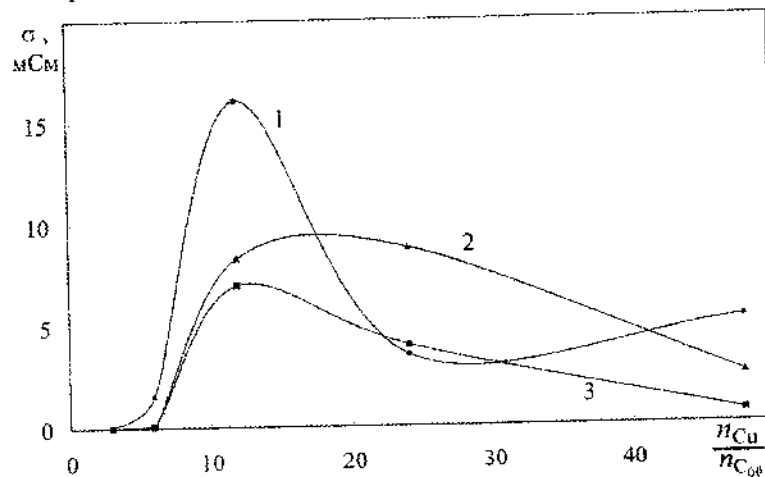


Рис. Зависимость электропроводности плёнок Cu-C_{60} на переменном токе от расчётного количества атомов меди на молекулу C_{60} . 1 — 1 МГц; 2 — 10 кГц; 3 — 100 Гц.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭПР ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ

Янилкин В. В., Морозов В. И., Настапова Н. В., Губская В. П.,
Зверев В. В., Нуретдинов И. А.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Россия, uap@iorg.knc.ru

Реакции электронного переноса новых функционально замещенных производных фуллеренов привлекают внимание в связи с поиском новых материалов и биологически активных препаратов. В случае метанофуллеренов эти реакции важны еще и с точки зрения введения и снятия защитных групп. Нами методами циклической вольтамперометрии и ЭПР в апротонных средах изучены процессы электронного переноса на молекулу моно-аддуктов $C_{60}C[P(O)(OMe)_2][COOAlk]$, $C_{60}C[P(O)(OR)_2]_2$ ($R = Et$ (1), $i-Pr$ (2)), $C_{70}C[P(O)(OEt)_2]_2$ (3), $C_{70}C[P(O)(OEt)_2]_2$, пяти изомерных бис-аддуктов (e, tr-1, tr-2, tr-3 и tr-4 $C_{60}\{C[P(O)(OEt)_2]_2\}_2$) и фуллеропирролидинов, в которых адденды присоединены к фуллерену по 6,6-связи. Все изученные соединения восстанавливаются труднее фуллеренов в три или четыре степени, причем с увеличением числа заместителей сродство к электрону снижается. В случае фуллеропирролидинов анион-радикалы, дианионы и трианион-радикалы достаточно устойчивы, а для метанофуллеренов анионные интермедиаты менее стабильны. При комнатной температуре в анион-радикалах транс-4 изомера происходит медленное отщепление метаногрупп с образованием монометанофуллерена и фуллерена, анион-радикалы остальных изомеров и монометанофуллеренов значительно более устойчивы. В дианионах всех метанофуллеренов происходит элиминирование метаногрупп (ретро-реакция Бингсли). Для дифосфонметанофуллеренов скорости элиминирования значительно выше, чем для бис(алкоксикарбонил)- и диалкоксифосфо-

рил(алкоксикарбонил)метано[60]фуллеренов. Все генерированные ион-радикальные частицы изучены методом ЭПР. Показано полное соответствие экспериментальных потенциалов восстановления и расчетных значений сродства к электрону.

Таблица. Потенциалы восстановления (В отн. Fc^+/Fc) и сродство к электрону фосфорилированных метанофуллеренов.

$C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, скорость развертки потенциала 100 мВ·с⁻¹

Соединение	$-E_p^1$	$-E_p^2$	$-E_p^3$	$-E_p^4$	EA, эВ
C_{60}	0,96	1,40	1,90	2,39	2,65
C_{70}	0,97	1,39	1,84	2,29	
1	1,04	1,49	1,91	2,40	2,48
2	1,07	1,50	1,90	2,39	
3	1,07	1,49	1,83	2,29	
tr-1	1,12	1,56	1,92	2,41	2,34
tr-2	1,11	1,53	1,92	2,41	2,33
tr-3	1,16	1,60	1,92	2,41	2,27
tr-4	1,16	1,59	1,91	2,41	2,27
e	1,17	1,59	1,92	2,41	2,26

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-03-32181, 02-03-32900) и Академии наук Татарстана.

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Федорук Г. Г.

Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Свеченко,
Минск, fedaruk@bsu.by

Анализируются результаты исследования методами стационарного и импульсного ЭПР высокоспиновых (спин $S \geq 1$) парамагнитных состояний, возникающих в результате фотовозбуждения или химического восстановления фуллеренсодержащих веществ. Показана эффективность нестационарной нутационной ЭПР спектроскопии при идентификации и исследовании таких состояний. Эта эффективность базируется на зависимости частоты нутаций Ω_n сигналов ЭПР от эффективного спина парамагнитных центров и квантовых чисел ЭПР-перехода, что обеспечивает разделение перекрывающихся и неразрешенных спектров фуллеренсодержащих веществ.

Рассмотрены особенности проявления катионных дублетных ($S = 1/2$, $\Omega_n = \omega_1 = \gamma B_1$, где γ – гиромагнитное отношение, B_1 – амплитуда СВЧ поля) и триплетных состояний ($S = 1$, $\Omega_n = \sqrt{2}\omega_1$) в порошкообразном фуллерите, анионных C_{60}^{1-} ($S = 1/2$, $\Omega_n = \omega_1$), C_{60}^{2-} ($S = 1$, $\Omega_n = \sqrt{2}\omega_1$) и C_{60}^{3-} ($S = 3/2$, $\Omega_n = 2\omega_1$, $\Omega_n = \sqrt{3}\omega_1$) парамагнитных состояний C_{60} , а также фотофобужденных мультиплетных состояний фуллерена, связанного с нитроксидными радикалами. В частности, измеренные частоты нутаций явились доказательством фотогенерации связанных дублетного ($S = 1/2$) и квартетного ($S = 3/2$) состояний системы фуллеренопирролидин–нитроксидный радикал.

Обсуждаются природа высокоспиновых состояний в фуллеренсодержащих веществах, а также аномалии парамагнитной релаксации катионных и анионных радикалов C_{60} .

INFLUENCES OF ADDENDS ON ELECTRONIC AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE FULLERENES

Zverev V. V. and Nurotdinov I. A.

A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
Russia, zverev@iopc.kcn.ru

X-ray data substituted fullerenes reveal significant diversity of bond lengths with the structure of fullerene core and the bonds of the same type included in the same molecule. Thus it is not clear in what degree the distinction of bonds lengths are caused by effects of crystal field, by presence of solvated molecules, by intrinsic error of a method or caused by addend's electronic properties. In the present study the conformations and molecular structure of the fullerene C_{60} , pyrrolidinofullerenes $C_{62}H_4NR$ and methanofullerenes $C_{61}XY$ containing symmetric and asymmetric addends were investigated by the density functional theory with the program PRIRODA and Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional (DFT/PBE/TZ2P).

We studied the compounds $C_{61}H_2$, $C_{61}H$ (COOMe), C_{61} (COOMe)₂, C_{61} (COOEt)₂, C_{61} (COOMe) [P (O) (OMe)₂], $C_{61}H$ [P (S) (OMe)₂], C_{61} [P (S) (OMe)₂]₂, $C_{61}H$ [P (O) (OMe)₂], C_{61} [P(O)(OMe)₂]₂, $C_{61}(H)CN$, C_{61} (COOMe)CN, C_{61} (CN)₂ and $C_{62}H_4NR$ and found the next conclusion.

Electronic effects of the substitutes, what are not forming short contacts and are not overlapping with atoms of fullerene's core,

do not deprive the geometrical non-equivalence of fragments and are mainly mediated through bonds. The asymmetry of fullerene cores of compounds $C_{61}HX$ and $C_{61}CN(COOMe)$ is small. Average values of bond lengths investigated compounds also are determined by interactions through bonds. Length of double bonds for separate fragments and average values of lengths of the same type double bonds of methanofullerenes $C_{61}XY$ are changing monotonously and alternate in two conjugated branches. Alternation and attenuation of change of bond lengths of in the connected branches cis1-cis2-eq2-

tr3 and cis1-cis3-tr4-tr2-tr1 is established. The lengths of 1,2 bonds have the greatest changes. It is maximal for X = H (1,6469 Å) and minimal for X = CN (1,5669 Å). Calculations at level HF/6-31G gives similar results 1,5952 Å and 1,5445 Å, accordingly.

Asymmetric addends C₆₁XY (X, Y = COOMe, COOEt, P(O)(OMe)₂, P(S)(OMe)₂) polarize and divide fullerene core on two or four nonequivalent fragments. The most stable conformations of pyrrolidino and methano fullerenes are characterized by through space interaction of nitrogen lone pairs, phosphoryl, carbonyl or ester oxygen atoms of with one of carbon atoms of fullerene core and polarization of the appropriate fragment. It creates asymmetry of lengths of bonds and charges on carbon atoms of fullerene core. Asymmetry of lengths of bonds and atomic charges is a consequence of interaction of addend atoms with fullerene core through space and has conformational peculiarities.

Authors thank the Russian Foundation for the Basic Research (grant 02-03-32900), the Russian Federation Program «Fullerenes and atomic clusters», the project 98008) and the Academy of Sciences of Tatarstan for financial supports.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУРАХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф.
Белгосуниверситет, г. Минск, EPRLab@BSU. BY

Мельниченко И. М.
Группа «МДМ», Россия

Смычник А. Д.
НИИ «Белгорхимпром», Беларусь

Фролков Г. Д.
НИИ «Ростовуголь», Россия

Модели формирования фуллереноподобных структур в процессе естественного метаморфизма органических веществ подтверждаются в экспериментах по термолизу целлюлозных волокон. Вместе с тем, концепция формирования таких структур в каменных углях может служить принципиальной основой для объяснения критических проявлений процессов химической деструкции, физико-химического и физического структурирования каменных углей и разработки новых способов прогнозирования газодинамических и удароопасных явлений в шахтопластах.

В основу новых способов прогнозирования опасных явлений положена закономерность изменения физико-химических свойств угля в процессе его метаморфизма, приводящая к формированию для углей средней степени метаморфизма особо опасного состояния, которое при разработке шахтопласта проявляется во внезапном выбросе угля и газа. За счёт естественных процессов, ведущих к упрощению физико-химической структуры, углеродсодержащее вещество проходит ряд качественных преобразований. В частности, угли низшей степени метаморфизма характеризуются квазиоднородной углеводородной структурой, в которой с течением геологического времени в основном происходит химиче-

ская деструкция углеводородной массы. Для среднеметаморфизованных углей характерно, наряду с продолжением процессов химдеструкции, зарождение и дальнейший рост очагов углеродной фазы (физическое структурирование системы низкоразмерных углеродных элементов в углеводородной матрице, сопровождающееся газовыделением CH_4 , H_2 и др.). Существенным для таких углей является переход от сравнительно однородной CН -структуры с незначительной долей очагов C -фазы через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией CН - и C -фаз) к квазиоднородной C -фазе с отдельными вкраплениями CН -фазы (высокая степень метаморфизма). Исследования показали, что шахтопласты, содержащие угли, достигшие критической стадии гетерогенности, характеризуются максимальной склонностью ко внезапным выбросам угля и газа. Было установлено, что процесс внезапного выброса возникает как цепная газодинамическая реакция только при сочетании указанного особого физико-химического состояния угля, наличия катализаторов цепной реакции Mn , Fe и провоцирующего реакцию фактора.

Особенности метаморфизма антрацитов определяются формированием удароопасного критического состояния в однофазной фуллереноподобной углеродной структуре, до и после которого удароопасность не проявляется. Критическому состоянию соответствуют высокие механические напряжения гетерогенной структуры, формирующейся из фуллереноподобных углеродных кластеров. Степень механической напряженности структуры может диагностироваться с помощью радиоспектроскопических методов по интенсивности и форме сигнала ЭПР. При этом интенсивность сигнала характеризует количеством локализованных спинов, а особенности формы линии ЭПР определяются концентрацией делокализованных электронов. Это обеспечивает возможность простыми и экспрессными методами определить критическую стадию метаморфизма антрацита, склонного к удароопасности.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И СЛОЁВ МЕТОДОМ МИКРОЗОНДОВОГО ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Чижик С. А., Плскачевский Ю. М.

Институт механики металлополимерных систем
им. В. А. Белого НАНБ

Хмыль А. А.

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники

Успехи наноструктурного материаловедения, нанотехнологий в электронике, прецизионной механике и др. областях науки и техники в значительной степени зависят от степени развития методов анализа и контроля субмикро- и наноразмерных структур. Наиболее полная комплексная информация о локальных механических, электрофизических и топологических свойствах наноструктур может быть получена с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Максимальный эффект от использования СЗМ обеспечивается при сочетании подходов формирования мультимнобразжений (топография и изображения контрастов) и силовой спектроскопии.

В работе представлены новые алгоритмы получения, корректировки и интерпретации изображений контрастов в статическом (латеральные силы) и динамическом (сдвиг амплитуды, частоты и фазы колебаний зонда) режимах сканирования. Показана возможность расширения СЗМ методик путем дополнительных измерений электрической проводимости в контакте зонд-образец. Обсуждаются особенности интерпретации получаемых изображений контрастов в зависимости от преобладания сил притяжения или отталкивания во взаимодействиях зонд-образец и их связи с локальными физико-механическими свойствами исследуемых нанообъектов. Для построения количественных карт модуля упругости и адгезионных свойств поверх-

ности дополнительно используются подходы статической и динамической силовой спектроскопии.

Особенности применения предлагаемых подходов демонстрируются на примерах анализа ультрадисперсных алмазов и модифицированных ими покрытий, молекулярно тонких антифрикционных слоев для МЭМС, граничных трибослов, образующихся на алмазоподобных пленках и биологических микрообъектах.

О ВОЗМОЖНОМ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поклонский Н. А., Бубель О. Н., Кисляков Е. Ф., Вырко С. А.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
poklonski@bsu.by

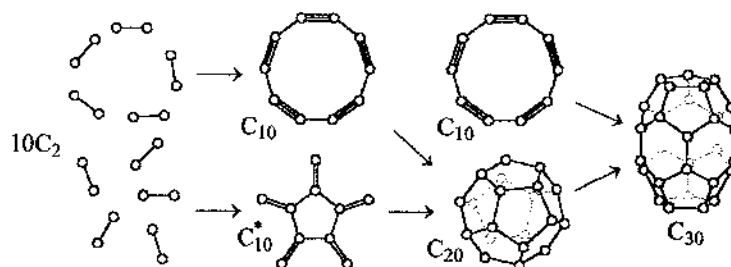
Исследования механизмов образования и роста углеродных наноструктур [1] представляют интерес в связи с поисками путей оптимизации их получения. Наиболее приемлемой моделью образования фуллеренов в настоящее время считается «путь фуллерена» [2], согласно которой, углеродные кластеры становятся фуллеренами при 30...40 атомах в кластере, и дальнейший рост кластера является уже ростом фуллерена за счет вставки C_2 . Слабым местом этой модели является отсутствие четких представлений о механизме образования малых фуллеренов. После экспериментального доказательства устойчивости фуллерена C_{20} [3], модели образования фуллеренов с участием C_{20} , как промежуточного звена, становятся более обоснованными. Фуллерен C_{20} может быть также зародышем при образовании углеродных нанотрубок. Нанотрубки (5,0), с таким же как и у C_{20} диаметром, наблюдались в экспериментах [4].

Нами предлагается модель образования фуллерена C_{20} и последующего его роста в высшие фуллерены путем слияния колец C_{10} , присутствующих в углеродной плазме в большом количестве. Предлагаемый нами путь образования фуллеренов изображен на рисунке.

Ключевым моментом модели является присутствие в углеродной плазме метастабильного кластера C_{10}^* . Нами были выполнены расчеты всех участвующих в процессе молекул полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 [5]. Расчеты изменения свободной энергии Гиббса ΔG дают отрицательные значения в интервале температур 300...4000 К на всех этапах процесса, за исключением $C_{10} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}$ ($\Delta G < 0$ при $T < 2300$ К). После образования C_{20} рост фуллеренов путем присоединения колец C_{10} происходит очень быстро. Этим можно объяснить отсутствие

кластеров между C_{20} и C_{30} («мертвая зона») в плазме дугового разряда [1]. Если в плазме нет выделенного направления, то процесс роста фуллеренов заканчивается на C_{60} и C_{70} . Если же есть выделенное направление (например, за счет специальной формы электродов), то растут нанотрубы.

Таким образом, предлагаемый нами путь образования фуллеренов позволяет понять известные свойства углеродной плазмы дугового разряда. Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований РБ (грант Ф01-199).



Литература

1. Curl R. F. On the formation of the fullerenes // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*— 1993.— V.343, N.1667.— P.19–32.
2. Heath J. R. Synthesis of C_{60} from small carbon clusters: a model based on experiment and theory // *In Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters / Eds. G. S. Hammond, V. J. Kuck.*— Washington, DC: ACS, 1991.— P.1–23.
3. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} / H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger et al. // *Nature.*— 2000.— V.407, N.6800.— P.60–63.
4. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes / Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang et al. // *Science.*— 2001.— V.292, N.5526.— P.2462–2465.
5. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods // *J. Comp. Chem.*— 1989.— V.10, N.2.— 209–264.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кулак А. И.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

Самцов М. П.

НИИ прикладных физических проблем БГУ, г. Минск, Беларусь

Кулак Т. И., Кондратюк А. В.

НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск, Беларусь

Майснер Д.

Университет И. Кеплера, г. Линц, Австрия

Осаждение углеродных материалов (прежде всего, алмазоподобных «DLC» пленок) электрическим либо электрохимическим воздействием на жидкие среды может рассматриваться как интересная, но еще недостаточно изученная, альтернатива классическим методам химического осаждения из газовой фазы, вакуумного испарения, лазерно-импульсного распыления и др. Сопоставительный анализ различных методов осаждения углеродных пленок дает основания надеяться, что электроосаждение будет характеризоваться наименьшими удельными энергетическими затратами, обеспечит возможность нанесения покрытий большой площади простыми техническими средствами, позволит достаточно легко управлять параметрами процесса и будет иметь ряд других достоинств, характерных для процесса гальванического формирования покрытий.

Эти обстоятельства стимулировали ряд поисковых работ в данном направлении, в результате которых была показана принципиальная возможность электросинтеза углеродных пленок путем электрического воздействия на органические растворители (метанол, этанол, этиленгликоль, диметилформамид, ацето-

нитрил) [1,2]. При этом, как правило, использовалось высокое напряжение (800...2400 В), в том числе импульсно-модулированное частотой 7 КГц. С другой стороны, известна принципиальная возможность получения DLC пленок электролизом ацетилена, растворенного в жидком аммиаке при -55°C [3]. Основные режимы этих процессов сильно отличаются от используемых в классической прикладной электрохимии и за счет этого теряют преимущества, упомянутые выше.

В этой связи определенный интерес представляет недавно предложенный нами подход к осаждению углеродных пленок в результате анодного окисления ацетиленида лития ($\text{LiC}\equiv\text{CH}$) в растворе диметилсульфоксида (DMSO) при комнатной температуре в потенциостатическом либо гальваностатическом режимах при относительно невысоких уровнях электродной поляризации (потенциал по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду сравнения находился в пределах 1,0...2,5 В) [4]. В этой работе хотя и была показана принципиальная возможность электросинтеза углеродных пленок, однако скорость процесса была крайне мала, структура пленок была недостаточно понятна, и потенциальные возможности такого метода осаждения были неопределенными.

В развитие данного подхода нами разработан ряд более совершенных составов электролита для электросинтеза углеродных пленок, улучшена методика их осаждения и с использованием наиболее приемлемого для идентификации структуры углеродных пленок метода КР спектроскопии показано, что электрохимический метод позволяет получить достаточно качественные DLC пленки (прекурсоры наноструктурированного алмаза), на основе которых в результате термообработки получены углеродные пленки со структурой алмаза практически без примесей иных форм углерода.

Согласно данным РФЭС, пленки, электроосажденные из раствора $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ / DMSO на подложку из нержавеющей стали EN 1.4301 (ASTM 304), характеризуются поверхностным со-

держанием углерода 81...84 %, кислорода 15...17 %, серы 1...2 %. Толщина пленок, по данным атомно-силовой микроскопии (AFM), составляет около 0,4...1,0 мкм в зависимости от плотности тока и времени осаждения. Покртия являются однородными, практически беспористыми, с хорошей адгезией к металлической подложке. На спектрах КР имеются характерные пики – узкий (G-пик) при 1572 см^{-1} и более широкий пик в области 1438 см^{-1} , разлагающийся на две гауссовы компоненты с максимумами при 1367 см^{-1} (D-пик) и 1458 см^{-1} . Исходя из положения пиков и соотношения их интенсивностей, можно заключить, что пленки, не подвергавшиеся термообработке, содержат 65...75 % sp^3 и 35...25 % sp^2 гибризованного углерода. После их прогресса при $500...600^\circ\text{C}$ формируются нано- и микрокристаллиты с алмазной структурой, хорошо различимой на AFM снимках и однозначно идентифицируемой по линиям (111) и (220) на рентгенограммах. В спектрах КР таких образцов постепенно пропадают D- и G-линии и в итоге остается единственная, типичная для алмаза, линия с максимумом в диапазоне $1329...1334 \text{ см}^{-1}$.

Литература

1. H. Wang, M. — R. Shen, Z. — Y. Ning, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 1074.
2. D. Guo, K. Cai, L. — T. Li, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **329**, 346.
3. V. P. Novikov and V. P. Dymont. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 200.
4. E. Shevchenko, E. Matiushenkov, D. Kochubey, D. Sviridov, A. Kokorin, A. Kulak. *Chem. Commun.*, 2001, **4**, 317.

ОПТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК C_{60} ПРИ ОТЖИГЕ

Дмитренко О. П.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, o_dmytrenko@ua.fm

Кулиш Н. П., Поперснко Л. В., Прилуцкий Ю. И.,
Винниченко Н. В., Юргелевич И. В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

Матвеева Л. А.

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина

Структурные превращения, которые имеют место в твердотельном состоянии фуллеренов при отжиге, приводят к существенному изменению электронных переходов, вызывающих спектральные особенности оптических свойств фуллеритов, в частности, оптической проводимости.

Исследование спектров показателя преломления n , коэффициента экстинкции k , оптической проводимости σ поликристаллических пленок C_{60} проводилось эллипсометрическим методом при отражении света в оптической и ультрафиолетовой областях. Изучение структурных фазовых переходов и оптических свойств фуллеритов осуществлялось на одних и тех же образцах, полученных от источника при температуре сублимации около 450°C , и прошедших одинаковую термообработку.

На кривых спектральной зависимости коэффициента поглощения α , как и для оптической проводимости σ , вне зависимости от отжига, наблюдается три полосы межзонных поглощений. Отжиг при 120°C в течении 20 мин приводит к заметному возрастанию оптической проводимости, что, как показывают структурные исследования, обусловлено повышением совер-

шенства ГЦК кристаллической фазы. Такое увеличение сопровождается смещением высокоэнергетической оптической проводимости в сторону более высоких частот и изменением спектральной зависимости. Очевидно, что имеет место энергетическое возрастание электронных уровней в области зон C , D_1 , D_2 [1]. В меньшей мере отжиг влияет на электронные состояния зон A и B . Возрастание плотности электронных состояний зон F приводит к изменению формы кривой проводимости вблизи энергии квантов света 4,5 эВ.

Дальнейший отжиг при 180°C в течение 60 мин приводит к падению поглощения света во всей области межзонных переходов, которое оказывается ниже по сравнению с исходным образцом. Характер спектральной зависимости, положение максимумов оптической проводимости практически сохраняется, что свидетельствует о неизменности кристаллической структуры. Действительно, как показывают дифракционные и электронно-микроскопические исследования, при таких температурах отжига в пленочных образцах сохраняется ГЦК структура, хотя ее параметр решетки заметно возрастает.

Литература

1. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. ФТП, 2001, 35, вып. 3, 257-293.

АДАПТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЕЙ СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ

Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф.

Белгосуниверситет, г. Минск
EPRLab@BSU. BY

Джадан Муханнад

Университет Аль-Багла, Иордания

Жуковский П. В.

Люблинский Технический университет, Польша

Матюшков В. Е.

УП «КБТЭМ-ОМО», г. Минск

Технологии синтеза новых углеродных материалов (фуллеренов, нанотрубок, ультрадисперсных углеродных кластеров) относятся к наиболее наукоемким видам современных технологий. Тенденции возрастания степени наукоемкости по отношению к любым видам технологий, очевидно, в будущем сохранятся и усилятся. Анализ конкретных вариантов и отдельных проявлений таких тенденций необходим и с точки зрения повышения эффективности реализации фундаментальных достижений науки в промышленности, а также поиска новых путей энерго- и ресурсосбережения, особенно актуальных при промышленном производстве фуллеренов.

Технология синтеза и экстракции фуллеренов демонстрирует, что только на основе глубоких опережающих исследований свойств новых материалов и их структур достигаются наиболее значимые прикладные результаты. При этом характерно, что от простых методов исследований современные методы диагностики отличаются более высоким уровнем технической оснащенности измерений, обработки результатов, включая методы математического моделирования и анализа свойств и явлений.

Наиболее полно современный уровень исследований определяется в рамках понятий функциональной диагностики.

Функциональная диагностика в общем виде характеризуется прежде всего тем, что с ее помощью устанавливается совокупность закономерностей и особенностей изменений свойств материалов (структур) во времени, пространстве, а также корреляционные взаимосвязи между свойствами. Это важно как при поиске новых приложений, так и при совершенствовании технологии синтеза. Диагностируемый объект (материал, структура) рассматривается и исследуется как активная система, состоящая из взаимодействующих элементов (например, системы формирующихся и взаимодействующих фуллеренов и ультрадисперсных углеродных кластеров в дуговой камере синтеза, установке экстракции и т. п.).

В процессе функциональной диагностики исследуемый объект обычно подвергается одновременно технологическому и диагностическому воздействию. Первое существенным образом изменяет состояние элементов и системы в целом, в то время как диагностическое воздействие является «слабым», фиксирующим только состояние элементов системы. Реакция объекта на технологическое воздействие фиксируется процессором, в котором накапливается информация о состояниях элементов, ее обработка и сравнение с информацией, хранящейся в запоминающем устройстве. Синхронизация и масштабирование временных интервалов и всего процесса функциональной диагностики осуществляется посредством совмещения во времени технологических, диагностических воздействий и логических операций.

Научно-технические принципы функциональной диагностики и принципы наукоемких технологий, как правило, успешно развивались независимо друг от друга различными группами узких специалистов-профессионалов без должного и зачастую необходимого взаимодействия. С другой стороны, анализ структурных схем современных наукоемких технологий показывает,

что наиболее развитые из них реализуются на принципах адаптивного регулирования. В таких технологиях оптимизация касается выхода производимого продукта, энергозатрат и осуществляется посредством комплекса операций и устройств, контролирующих весь технологический процесс. Существенно, что при этом не только синхронизируется последовательность хода технологических операций, но и адаптивно изменяются их режимы в соответствии с непрерывно поступающей и анализируемой процессором диагностической информацией.

Таким образом, современные наукоемкие технологии, использующие принципы адаптивного регулирования, по существу имеют структурную схему, полностью эквивалентную схеме функциональной диагностики. Эквивалентность структуры и ее основных элементов, решающих задачи как функциональной диагностики, так и адаптивного управления наукоемкими технологическими процессами может служить принципиальной основой повышения эффективности обоих направлений и даже их синтеза. В частности, оказывается возможным систему, первоначально ориентированную только на решение задач адаптивного управления технологическими процессами (т. е., на производственные функции), спрофилировать и на выполнение дополнительных операций функциональной диагностики (и наоборот). Такой подход позволяет сравнительно простыми средствами получить дополнительный выигрыш от наукоемкого производства — совместно с традиционным для него товарным продуктом получить дополнительный научно-информационный продукт. В результате на основе такого более глубокого синтеза независимо развивавшихся направлений выиграют оба направления, как по темпам получения, так и по количеству результатов.

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Li_xC_{60} ЭЛЕКТРОДОВ

Попова С. С., Астафьева Е. А., Поминова Т. В., Денисов А. В.

Технологический институт – филиал Саратовского
государственного технического университета,
г. Энгельс, Россия, ter@techn. gnet. ru

Куюнко Н. С., Мурадян В. Е.

Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
г. Черноголовка, Россия, muradyan@icp. as. ru

Известно, что октаэдрические пустоты в решетке фуллерена могут вмещать достаточно большие кластеры лития. Путем электрохимического синтеза получено соединение $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ [1], а использование высокого давления [2] позволило синтезировать соединения с более высоким содержанием лития: $\text{Li}_{13}\text{C}_{60}$, $\text{Li}_{27}\text{C}_{60}$.

В настоящей работе исследовано влияние фуллерена C_{60} на электрохимическое поведение Li_xC_{60} электродов в растворе LiClO_4 1 моль/л в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана. Электроды готовили из графита марки ГСМ-1, в который вводили добавки фуллерена C_{60} в количестве от 3 до 50 % мас.; после тщательного перетирания в течение 30 мин в смесь добавляли фторопласт Ф-42Л (5 % мас) в виде раствора в ацетоне и гомогенизировали в течение 2 час. Суспензию наносили на никелированную сетку из стали, сушили (15 мин) и прессовали под давлением 100 кг/см^2 . Геометрическая площадь рабочей поверхности составляла $0,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод с неводным раствором того же состава, который использовался для проведения электрохимического эксперимента. В качестве вспомогательного электрода использовали алюминий (99,99 %). Все измерения проведены с помощью потенциостата П-5848 в двухэлектродной стеклянной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Бестоковый потенциал электродов, независимо от количества вводимой добавки C_{60} , составлял $0,20 \pm 0,06$ В (по результатам 3 параллельных опытов). Электрохимическую обработку по методу катодного внедрения осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале $E_k = -3,2$ В в течение 1...3 час. и затем подвергали гальваностатическому разряду токами 0,1 и 0,5 мА.

На всех разрядных кривых потенциал-время фиксируются две задержки потенциала в области $-2,87 \dots -2,98$ В и $-1,60 \dots -1,85$ В. Первая отвечает процессу анодного растворения Li_xC_{60} электрода и выходу ионов Li^+ в раствор и, в основном, определяет время (до 300 мин. при разряде током 0,5 мА) разряда электрода, его разрядную емкость. Вторая задержка по времени составляет 15...30 мин. и связана с образованием фазы, содержащей меньшее количество лития.

Установлено, что с увеличением количества вводимой добавки C_{60} скорость внедрения лития возрастает в несколько раз вследствие уменьшения диффузионных ограничений в твердой фазе. Потенциал электрода после внедрения лития составляет $-2,95 \dots -3,0$ В. Влияние циклирования сказывается на величине бестокового потенциала только на 3-м цикле. При этом явно прослеживается влияние концентрации добавки: при увеличении количества C_{60} в составе активного материала электрода от 3 до 15 % мас. бестоковый потенциал изменяется от $-3,00 \dots -2,95$ В до $-2,65 \dots -2,75$ В, что может указывать на более быстрый разряд электродов. Однако разрядные хронотенциограммы показали для концентрации 15 % наиболее высокое время разряда: при $i=0,5$ мА оно составило более 3 час. Разрядная емкость электродов возрастает в 4...5 раз по сравнению с исходным Li_xC_6 электродом.

Литература:

1. Chabre J., Djurado D., Armand M. et al.//J. Amer. Chem. Soc/1992. V.114, № 6. P.764-766.
2. Menu S., Conard J., Laugnie P., Nalimova V. A.//Intern. Simp. on Intercalation Compounds 8. Vancouver, May 28- June 1.1995. P.25.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ФУЛЛЕРОНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ В ЭНДОПРОТЕЗАХ СУСТАВОВ

Лашинова В. В., Ткаченко Ю. Г., Щур Д. В.

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

Матвеева Л. А.

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, Украина,
matveeva@isp.kiev.ua

Работа посвящена применению фуллеренов в медицинском материаловедении, в частности, в качестве покрытий пар трения для повышения стабильности и надежности функционирования эндопротезов суставов. В настоящее время для изготовления эндопротезов наиболее широко используются сплав титана ВТ6 и полиэтилен Сhigulen. Одним из недостатков таких эндопротезов является недостаточно высокие трибологические характеристики узла подвижности (износ пары трения «сплав титана — полиэтилен» составляет 0,1 мм в год). Продукты износа попадают в окружающие ткани и вызывают воспалительные и другие отрицательные реакции организма, а также смещение трущихся поверхностей относительно друг друга, что приводит к образованию нежелательного зазора между ними, а в дальнейшем — к расшатыванию эндопротеза и потере функциональных способностей. Поэтому после 3...5 лет эксплуатации почти все существующие типы эндопротезов заменяются полностью или требуют замены некоторых из компонентов. Износ компонентов в керамико-полиэтиленовом узле на порядок ниже. Однако из-за низкой ударной вязкости и высокой хрупкости керамики использование керамических головок ограничено. В связи с этим поиск новых конструкций и материалов для изготовления пар трения эндопротезов приобретает все большую актуальность.

Исследованы физико-химические свойства сплава титана ВТ6 с покрытием C_{60} и изучена его износостойкость в паре с ука-

занным выше полиэтиленом. Покрытие наносили термическим испарением высокочистого порошка C_{60} в вакууме на неподогреваемую подложку из эффузионной танталовой ячейки при температуре испарителя $470^{\circ}C$. Структура и химический состав покрытий исследовались методами рентгенографии, атомно-силовой микроскопии, Фурье спектроскопии и КРС. Микротвердость покрытия изучалась с помощью микротвердомера ПМТ-3. Толщина покрытия определялась на интерферометре МИИ-4, из профилограмм и составляла $1,0 - 1,5$ мкм. Износостойкость пар трения определяли по методике, которая при однонаправленном вращательном движении позволяет реализовать знакопеременные деформации поверхностных слоев за счет значительного различия размеров контактирующих пар (кольцо и цилиндрический штифт). Износ контролировали объемом снятого при трении полиэтилена в условиях, близких к натурным: нагрузка — 5 Н/мм^2 , скорость скольжения — $0,1 \text{ м/с}$, среда — физраствор, температура — $37^{\circ}C$. Сравнительные испытания на износостойкость различных пар трения приведены в таблице.

Таблица — Износ полиэтилена «Chigulen» в контакте с различными материалами, см^3 .

Время испытаний, ч	Контактируемый материал		
	Сплав титана ВТ6	Сплав ВТ6 с покрытием	Керамика Al_2O_3
5	0,0160	0,0013	0,0003
10	0,0260	0,0027	0,0013
15	0,0320	0,0038	0,0021
20	0,0390	0,0047	0,0026

Из таблицы видно, что сплав титана ВТ6 с фуллереновым покрытием C_{60} по износостойкости на порядок превышает сплав титана без покрытия и сопоставим с оксидноалюминиевой керамикой. Следовательно, фуллереновые покрытия с успехом могут использоваться в узлах подвижности тазобедренных, коленных, плечевых и др. видов эндопротезов.

**ОРИЕНТИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ,
ПОЛУЧЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ
АЦЕТИЛЕНА**

Щур Д. В., Боголепов В. А., Адеев В. М.,
Коваль А. Ю., Пишук В. К., Загинайченко С. Ю.,
Майстренко М. И., Власенко А. Ю.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
г. Киев, Украина, shurzag@materials.kiev.ua

Матысина З. А.

Днепропетровский государственный университет,

Помыткин А. П., Золотаренко А. Д.

Национальный технический университет Украины «КПИ»,
г. Киев, Украина

Тарасов Б. П., Шульга Ю. М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, btarasov@icp.ac.ru, shulga@icp.ac.ru

Шпилевский Э. М.

Белорусский государственный университет,

г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Углеродные нанотрубки (УНТ) [1] обладают уникальными свойствами, обусловленными особенностями их структуры и нанометровым диаметром. Описание структуры, свойств и возможных областей применения УНТ можно найти, например, в работах [2-5].

Среди разнообразных способов получения УНТ в последнее время особый интерес вызывает способ, основанный на каталитическом разложении углеводородов. Это достаточно дешёвый способ, с помощью которого можно получать УНТ с разным диаметром, как в виде порошка, так и в виде плёнок.

В настоящем сообщении описываются разработанная нами технология получения ориентированных УНТ на медной

подложке, а также данные о структуре плёнок, состоящих из ориентированных нанотрубок.

УНТ были синтезированы при каталитическом разложении ацетилена при $T = 400 \dots 1200$ °С на железных, никелевых, кобальтовых, цинковых и медных катализаторах. Перед использованием катализаторы подвергались механоактивации в шаровой мельнице в среде водорода при температуре жидкого азота.

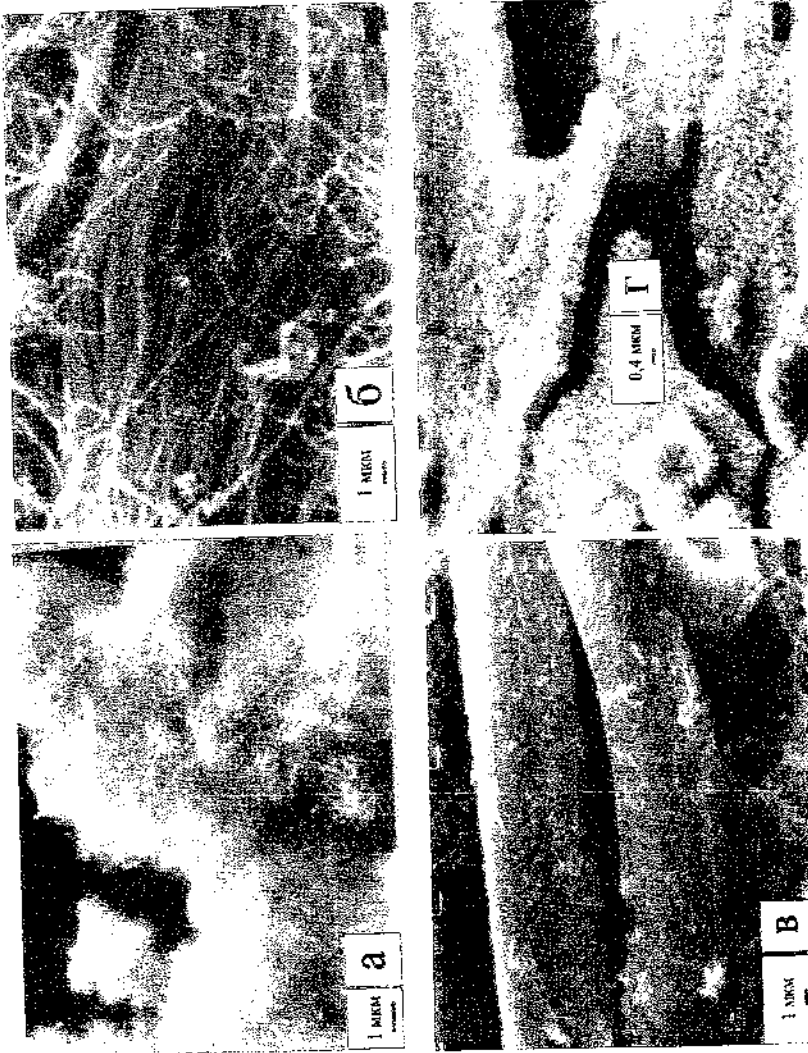
На катализаторах группы железа, изменяя условия процесса, можно получать УНТ диаметром от 7...10 нм (рис. 1а) до 7...10 мкм (рис. 1в); можно получить спиралевидные выходящие волокна (рис. 1а) и пучки волокон строго определенной направленности (рис. 1б).

Используя другие катализаторы, в частности Zп или фуллереновые плёнки, можно получить на подложке плотные пленки из УНТ. Однако эти плёнки не всегда имеют хорошее сцепление с поверхностью подложки и часто отслаиваются, как показано на рис. 1г.

Разработанная авторами технология позволяет получать ориентированные в одном направлении УНТ (диаметром 2...15 нм, длиной 1,5 мкм) на медной подложке (рис. 1ж).

Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354, No 6348. P. 56—58.
2. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical properties of carbon nanotubes. — London: Imperial College Press, 1998.
3. Ajayan P. M., Ebbesen T. W. // *Rep. Prog. Phys.* 1997. V. 60. P. 1026.
4. Фуллерены — основы материалов будущего / В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. В. Черногоренко, В. К. Пишук, С. Ю. Загинайченко; ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН — Киев: Издательство АДЕФ-Украина, 2001. — 148 с.
5. Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C. // *Nature*. 1998. V. 393. P. 49.



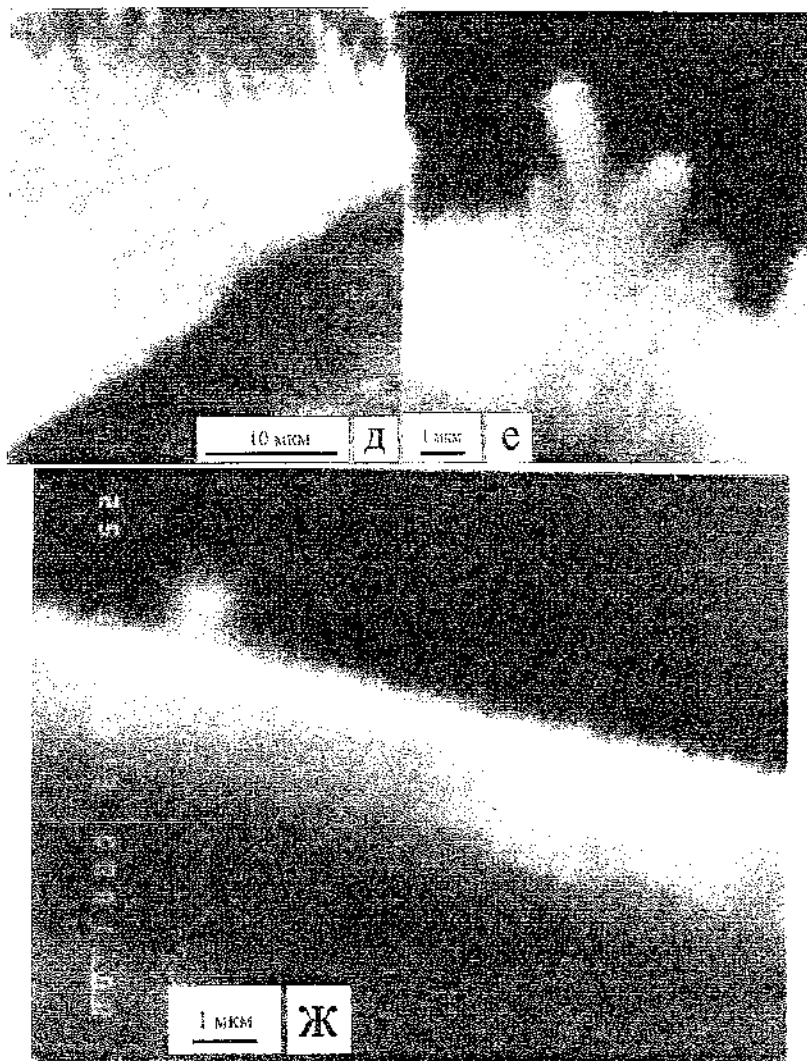


Рис. 1. УНТ, полученные методом пиролиза. а, б, в — получены на катализаторах группы железа; г — плёнка из УНТ отслоившаяся от железной подложки; д, е — фрагменты плёнки, указанной на рисунке г; ж — ориентированные в одном направлении УНТ, полученные на медной подложке.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Щур Д. В., Каверина С. Н., Загинайченко С. Ю.,
Майстренко М. И., Власенко А. Ю., Боголепов В. А.
Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев,
Украина, shurzag@materials.kiev.ua

Матысина З. А.
Днепропетровский государственный университет,
г. Киев, Украина

Золотаренко А. Д.
Национальный технический университет Украины «КПИ»,
г. Киев, Украина, zolotarenko@mail.ru

Тарасов Б. П., Шульга Ю. М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, btarasov@icp.ac.ru, shulga@icp.ac.ru

Шпилевский Э. М.
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@bsu.by

Наполнение углеродных нанотрубок (УНТ) очень привлекательно для разработки наноматериалов с новыми электрическими и магнитными свойствами [1]. Теоретически предсказано, что нанотрубки, заполненные различными элементами, будут обладать уникальными свойствами.

В мире ведется много работ в этом направлении и достигнуты уже серьезные результаты.

Существуют два метода получения наполненных УНТ:

- 1) заполнение уже готовых УНТ различными элементами;
- 2) заполнение УНТ в процессе их синтеза.

В настоящей работе применен второй метод.

Для эксперимента использовали установку дугового разряда, предназначенную для синтеза фуллеренов. Использовались графитовые электроды (чистотой 99 %) сечением 10 мм × 10 мм и длиной 100 мм. Полость в аноде диаметром 4 мм заполнялась смесью графита, катализатора и элемента, предназначенного для заполнения УНТ. Перед заполнением графитового стержня механическая смесь подвергалась диспергированию и перемешиванию в шаровой мельнице в среде водорода, воздуха или дистиллированной воды.

В качестве наполнителей использовали: Co + W; Ni + Fe; Co + Ni; Co + Ti; Mg + Co; Ti + Zr; Co + Zr; Zr + Ni; Zr + Cu; Zr + Fe; Zr + Ti + Mn; Al + PЗМ + Fe; Hf + Fe. УНТ получали в дуге с силой тока 100...150 А напряжением 25 В в среде гелия.

Осадок, полученный на катоде в виде грибов (депозит), диспергировался ультразвуком в среде ацетона, бензола или толуола, рассеивался на сетку для наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе. Два таких депозитных гриба приведены на рис. 1.

Как показала ПЭМ во многих экспериментах были получены углеродные нанотрубки с инкапсулированными металлами. Для примера на рис. 2 приведены четыре снимка. На рис. 2а (FeNi) не видно инкапсулированных металлов, тогда как на рис. 2в (NiCo) и рис. 2г (FeNiCr) металлы в УНТ имеют форму сфер. На рис. 2б (WCo) видна УНТ вставленной в другую. Кроме того, внутренняя трубка имеет в своем объеме инкапсулированный вольфрам.

В депозит попадают металлы с более высокой температурой плавления или те, которые образуют тугоплавкие карбиды.

Литература

1. Pederson M. R., Broughton J. Q. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. P. 2689.

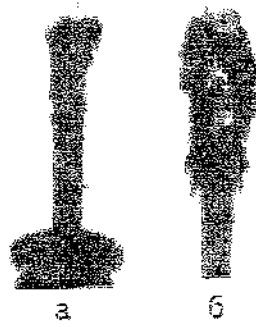
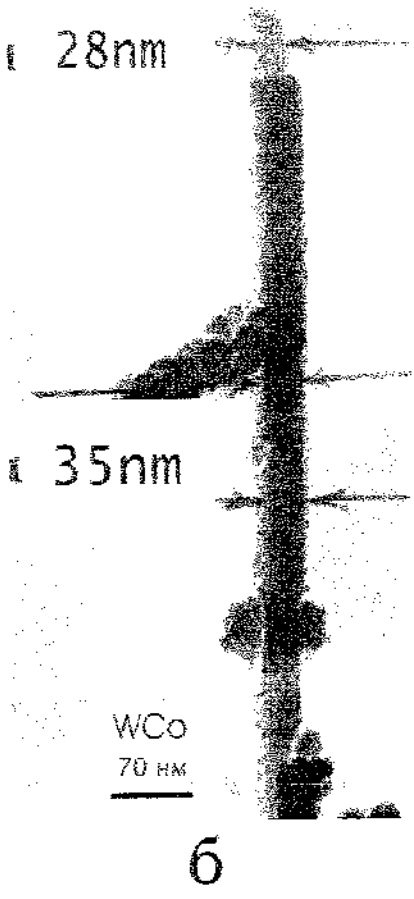
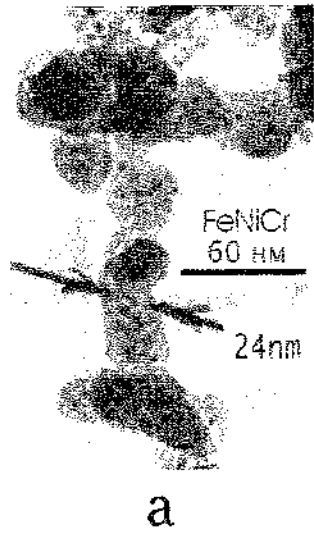


Рис. 1 Катоды, полученные при использовании а) Zr-Ni наполнителя, б) Zr-Ti-Mn наполнителя.



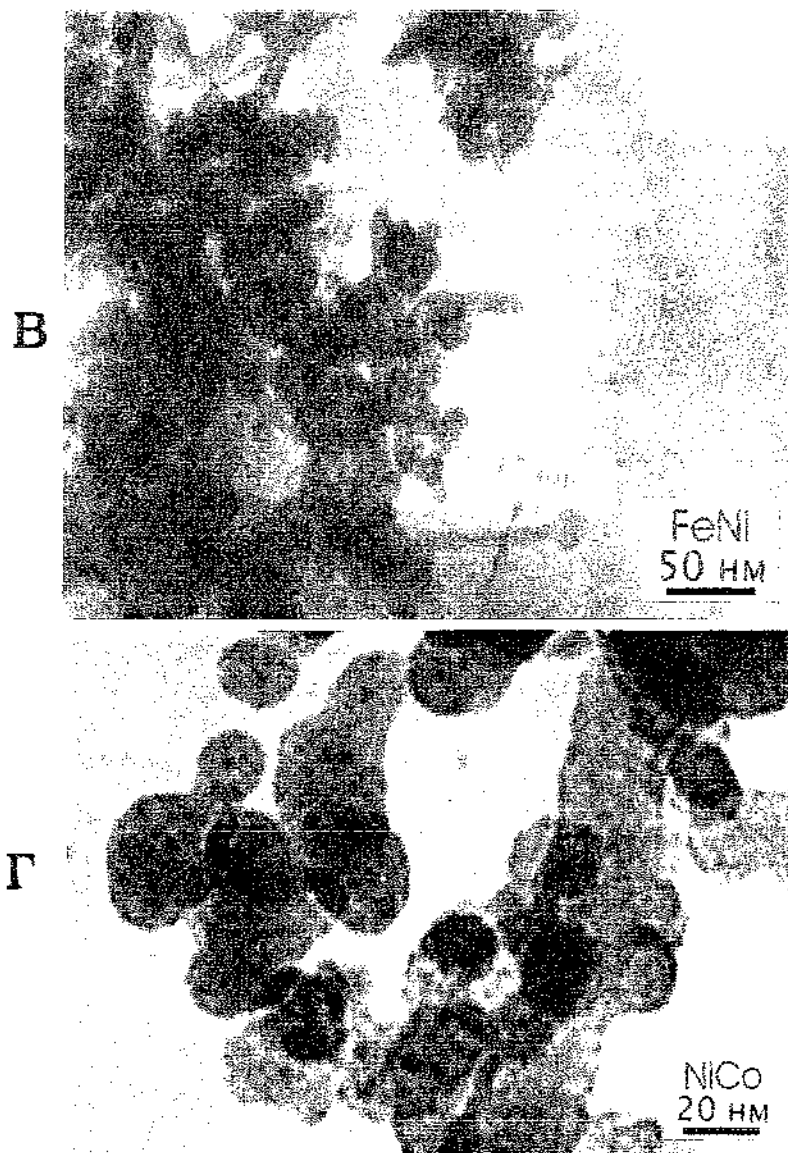


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия многослойных углеродных нанотрубок, полученных на разных катализаторах: а) FeNiCr; б) WCo; в) FeNi; г) NiCo.

ЭЛЕКТРОДУГОВАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Мурадян В. Е., Криничная Е. П., Моравский А. П., Тарасов Б. П.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, muradyan@icp. as. ru

Одним из наиболее распространенных методов синтеза одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ) является электродуговое испарение металл-графитового электрода. Выход ОНТ зависит от состава катализатора, параметров электрического разряда, состава и давления газов. Выделение и очистка ОНТ является важной, иногда наиболее трудоемкой, стадией, поскольку продукт испарения содержит наряду с ОНТ аморфный углерод, фуллерены, частицы катализатора, многостенные нанотрубки и графитизированные частицы.

В настоящем сообщении представлена разработанная в ИПХФ РАН электродуговая установка синтеза ОНТ. Она состоит из реактора (рис. 1), источника тока, системы вакуумирования и напуска очищенного газа, блока подачи катода, вольтметров и осциллографа. Установка позволяет регулировать величину тока (I) и напряжения (U), скорость подачи катода, зазор между электродами, давление и состав среды. В качестве анода (испаряемого электрода) используются графитовые стержни ($L=155$ мм, $D=8$ мм), в котором высверленный по центру канал ($d=4$ мм, $l=145$ мм) заполнен смесью порошков графита и катализатора. В качестве катода используются графитовые стержни ($D=12...18$ мм). Перед заполнением реактора газом графитовые стержни дегазируются при 900°C в вакууме (10^{-2} Торр). Электродуговой синтез проводится в гелии ($500...700$ Торр) при $I=60...120$ А и $U=20...30$ В. Поддерживаемый постоянным в процессе испарения межэлектродный промежуток варьируется при разных опытах от 1 до 4 мм. Расстояние от электродов до стенок реактора составляет 70 мм.

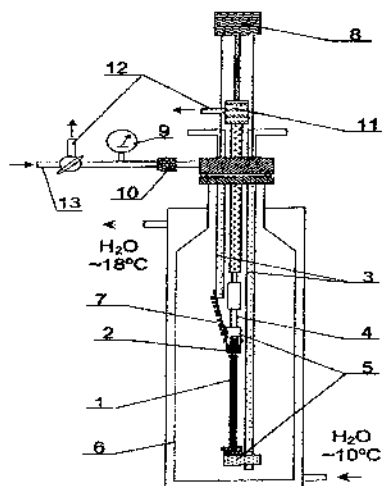


Рис. 1. Реактор для электродугового синтеза нанотрубок: 1—анод; 2—катод; 3—токовводы; 4—изолятор; 5—молибденовые держатели; 6—реактор; 7—медный жгут; 8—шаговый двигатель; 9—вакуумметр; 10—фильтр; 11—вакуумный порт.

Продукты электродугового испарения металла-графитового электрода конденсируются на боковых стенках охлаждаемой камеры («пристеночная» сажа), вокруг катода («воротниковая» сажа) и непосредственно на катоде («депозит») (рис. 2).

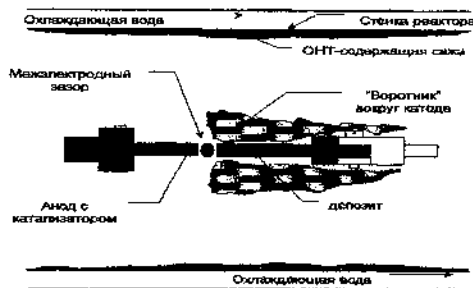


Рис.2. Распределение продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов (перевернуто на 90°).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 02-03-32962 и 02-03-33226).

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ФУЛЛЕРИТОВ

Чеховский А. А., Щур Д. В., Загинайченко С. Ю.,
Подсосонный В. И., Адеев В. М., Дубовой А. Г.,
Майстренко М. И., Власенко А. Ю.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
г. Киев, Украина, shurzag@materials.kiev.ua

Матысина З. А.

Днепропетровский государственный университет,
г. Днепропетровск, Украина

Золотаренко А. Д.

Национальный технический университет Украины «КПИ»,
г. Киев, Украина, zolotareenko@mail.ru

Тарасов Б. П., Шульга Ю. М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, btagasov@icp.ac.ru, shulga@icp.ac.ru

На пути к массовому использованию фуллеренов и материалов на их основе необходимо решить две глобальные задачи. Во-первых, необходимо иметь высокопроизводительную технологию получения фуллеренсодержащей сажи и, во-вторых, создать технологию дешевых и высокопроизводительных процессов экстрагирования, разделения фуллеренсодержащих растворов и получение фуллеритов [1].

В настоящее время фуллериты получают методами выпаривания [1] и высаливания [2-3].

В предполагаемом исследовании делается попытка получения фуллеритов из растворов углеводородов методом электрофореза.

Фуллеренсодержащую сажу получали электродуговым методом [4]. Отделение от сажи проводили в непрерывном экстракторе типа Сокслета. Эксперименты по электрофорезу проводили в стеклянной ячейке объемом 150 мл. В качестве элек-

тродов использовали две никелевые плоскопараллельные пластины, отстоящие друг от друга на расстоянии в 5 мм.

Использовали источник постоянного тока с плавным изменением напряжения от 0 до 2000 В. В качестве рабочего раствора использовали раствор фуллеренов в толуоле (50 мл), этиловый спирт (1,5 и 2 мл) выполнял роль фонового электролита.

Предлагаемый способ можно назвать электросинтезом или электрохимическим синтезом. При использовании этой технологии исходное вещество растворяют в полярном растворителе. Наиболее эффективен этот способ, если молекулы исходного вещества диссоциируют в растворе на ионы или, если исходное вещество — органическое соединение, в молекулах которого имеются полярные функциональные группы.

Поскольку наше исходное вещество (раствор фуллеренов в толуоле или бензоле) не является электролитом, необходимо к раствору добавить вещество, придающее раствору электропроводящие свойства, но не участвующее в электродном процессе (так называемый фоновый электролит). В данном случае это этиловый спирт.

Процесс начинается при подаче на электроды напряжения выше 600 В. При этом на обоих электродах образуется электрофоретический осадок (ЭФО). На положительном электроде за 6...8 часов образуется плотная пластичная плёнка, по химическому составу напоминающая один из сольватов фуллеренов, которая имеет хорошее сцепление с подложкой. На отрицательном электроде образуется более рыхлая хрупкая плёнка, имеющая толщину в 3...5 раз больше, чем на положительном электроде. Имеет плохое сцепление с подложкой (рис. 3).

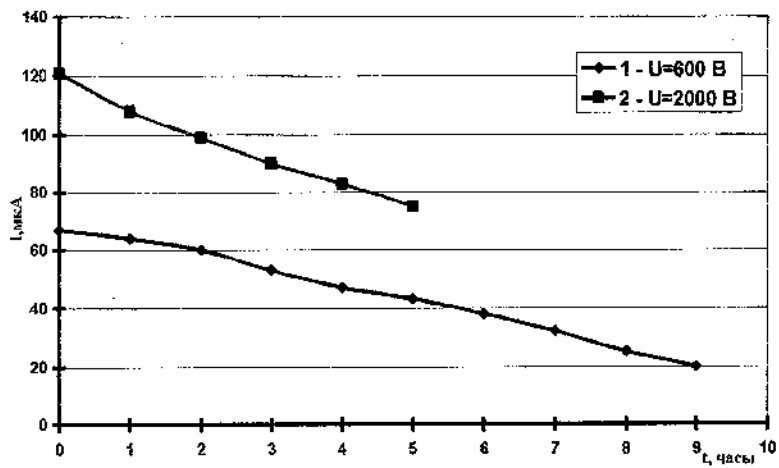


Рис. 1. Зависимость силы тока ЭФО фуллеренов от времени.
Концентрация этилового спирта 2,0 мл на 50 мл раствора.

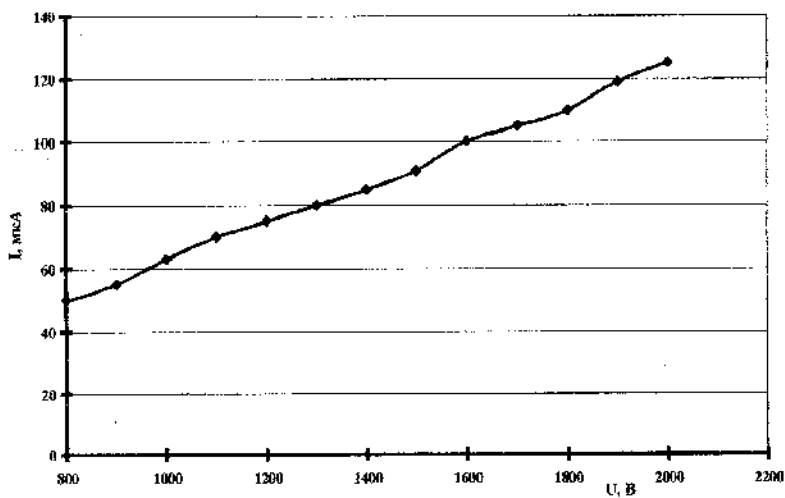


Рис. 2. Зависимость силы тока ЭФО фуллеренов от напряжения.
Концентрация этилового спирта 1,5 мл на 50 мл раствора, время осаждения 60 минут.

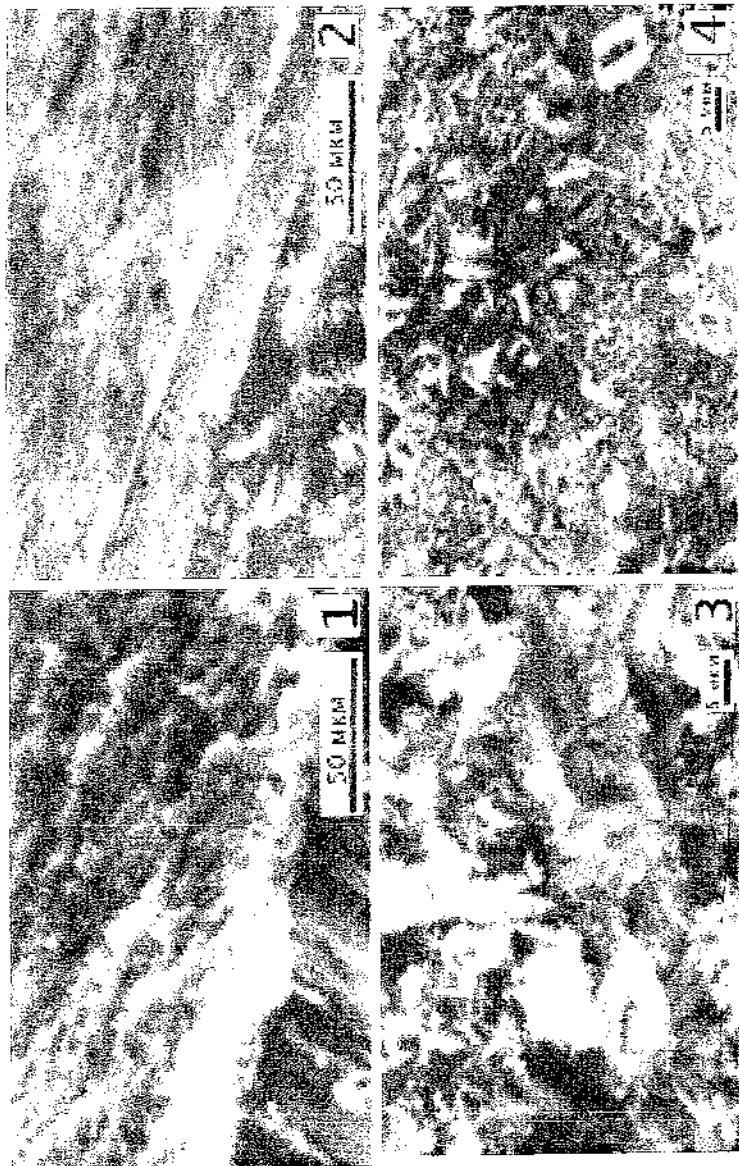


Рис. 3. Морфология поверхности электродов.
1, 3 — катод; 3, 4 — анод. 1, 2 — общий вид пленки;
3, 4 — фрагменты поверхности электродов.

Литература:

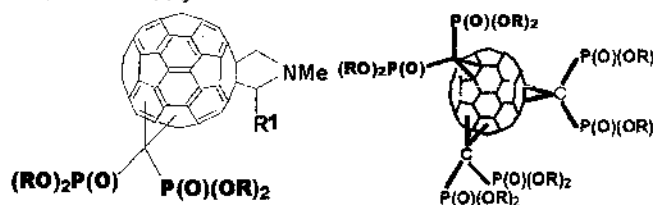
1. Фуллерены — основы материалов будущего / В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. В. Черногоренко, В. К. Пишук, С. Ю. Загинайченко; ИПМ НАНУ и ИГХФ РАН.— Киев: Издательство АДЕФ-Украина, 2001.— 148 с.
2. Щур Д. В., Дубовой А. Г., Аникина Н. С., Загинайченко С. Ю., Добровольский В. Д., Пишук В. К., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Молевич К. А., Помыткин А. П., Золотаренко А. Д. Получение высокодисперсных порошков фуллеритов методом высаливания // Сб. трудов VII Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов» (Алушта, 16-22 сентября 2001 г.).— Киев: Издательство АДЕФ-Украина, 2001.— С. 478—486.
3. Патент на открытие. Способ получения фуллеренов из растворов в толуоле / В. И. Трефилов, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Г. Дубовой, В. К. Пишук, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. А. Рогозинский; Украинский институт промышленной собственности.— № 2001085692; Заявлено 11.04.2002.
4. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiripoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60} : a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347, No 6291. P. 354—358.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ БИС- И ПОЛИ-АДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Губская В. П., Бержная Л. Ш., Фазлеева Г. М.,
Шишикина Н. И., Зверев В. В., Нуретдинов И. А.
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
КНЦ РАН, Россия, in@iorgc.kcn.ru

Химия производных фуллера в настоящее время обращена на синтез сложных производных. К ним относятся полифуллерены и бис- и полиаддукты. К полифуллеренам относятся различные дендримерные и полимерные соединения, содержащие монофункционализированные производные фуллера. Другим типом сложных соединений фуллера являются различные бис- и полиаддукты фуллера. Нами ранее описаны способы получения и некоторые свойства моно-аддуктов метафуллеренового и фуллеропирролидинового типа [1,2].

В данной работе описываются бис- и полиаддукты фуллера C₆₀. Синтез этих соединений осуществлен из соответствующих моноаддуктов.



Строение полученных продуктов доказано спектральными методами (ИК, УФ, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P), состав-элементным анализом и данными масс-спектрологии MALDI TOF.

Литература

1. И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, Л. Ш. Бержная, А. В. Ильясов, Н. М. Азанчеев Изв. АН, сер. хим., 2000, 2083.
2. И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, В. В. Янилкин, В. И. Морозов, В. В. Зверев, А. В. Ильясов, Г. М. Фазлеева, Н. В. Настапова, Д. В. Ильматова Изв. АН, сер. хим., 2001, 582

ОТ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ К НАНОТЕХНОЛОГИИ

Адашкевич С. В., Пальчик Г. В., Стельмах В. Ф., Федотов А. К.
Белгосуниверситет, г. Минск
EPRLab@BSU.BY

Пономарь В. Н.
УП «Белмикросистемы», г. Минск

Современная электронная техника от традиционных микронных размеров элементов $10^{-5} \dots 10^{-6}$ м вторгается в диапазон $10^{-6} \dots 10^{-7}$ м, преодолевая на этом пути постоянно возрастающие трудности технологического и фундаментального характера. В середине XXI столетия прогнозируется переход в диапазон размеров $10^{-8} \dots 10^{-9} \dots 10^{-10}$ м, определяемый как переход к нанотехнологии.

Вместе с тем, анализируя ближайшие перспективы развития оптоэлектронной техники, следует обратить особое внимание на низкоразмерные материалы и элементы, размер структурирования которых составляет $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м. Для них неприменимы ни понятия микроэлектроники, ни понятия нанотехнологии. Действительно, для элементов таких систем с размерами от 3×10^{-9} до 3×10^{-7} м, состоящих из достаточно большого, но счетного числа атомных единиц, непригодны принципы зонной теории и положения теории изолированных атомов и молекул. С другой стороны, такие структуры обнаруживают набор принципиально новых электронных, оптических, трибологических и иных свойств, нехарактерных для кристаллических, микрокристаллических и аморфных тел.

В докладе обсуждаются возможности и пути реализации низкоразмерных (мезоскопических, ультрадисперсных) элементов, структур и материалов на их основе с учетом уровня развития современных технологий. В частности, показывается, что ионная имплантация уже в настоящее время обеспечивает возможность формирования в матрице твердого тела всех основных

форм низкоразмерных (0-, 1-, 2- мерных) элементов, их сочетаний и ансамблей. Вводится понятие активной нелинейной среды как варианта рабочего материала для реализации новых типов электронных, электротехнических и оптических систем. Уникальные свойства низкоразмерных систем на основе фуллеренсодержащих и фуллереноподобных структур не исчерпываются областью оптоэлектроники, а являются перспективными для применения в других областях науки и техники (новые химические и биомедицинские технологии, триботехника и др.).

В докладе анализируются определения и терминология, характеризующие новый класс материалов с низкоразмерным структурированием.

1. Микроэлектроника — вид технологии, оперирующей размерами элементов в пределах 1 мкм (от 10^{-7} до 10^{-5} м).

Ранний этап становления микроэлектроники соответствовал освоению размеров элементов 1...10 мкм; современный — 1...0,1 мкм (субмикронная область).

Научный базис микроэлектроники — зонная теория, описывающая свойства кристаллов — основной структуры микроэлектроники.

2. Нанотехнология — вид технологии, расцвет которой прогнозируется на вторую половину XXI века, оперирует размерами элементов в пределах 1 нм (10^{-10} ... 10^{-8} м).

Научный базис нанотехнологии — теория **квазиизолированных** атомов и молекул — **основных** рабочих элементов нанотехнологии. (К перспективным объектам нанотехнологии относятся молекулы фуллеренов C_{60} и др.).

3. Технология ультрадисперсных низкоразмерных элементов и систем (УДНЭ, УДНС, НЭС) заполняет свободную нишу размеров элементов между нанотехнологией и микроэлектроникой (около 10^{-7} ... 10^{-8} м), т. е., область размеров элементов, структурно-физические свойства которых принципиально не описываются ни зонной, ни атомно-молекулярной теорией. Ос-

новная структурная единица (элемент) НЭС — ультрадисперсный атомный кластер.

Низкоразмерные элементы характеризуются, кроме размеров, формой или размерностью (0-М, 1-М, 2-М). 0-мерный кластер содержит $\sim 10^5 \dots 10^8$ атомов.

Одна из основных особенностей системы низкоразмерных элементов — пространственно-временная локализация зарядов, приводящая к проявлению прыжковой проводимости, и может отличать научный базис НЭС от базиса нанотехнологии и микроэлектроники (как теория НЭС с ограниченной пространственно-временной локализацией зарядов). Ультрадисперсные упорядоченные углеродные кластеры (фуллереноподобные структуры) — перспективный объект технологии НЭС.

Ультрадисперсный кластер может иметь упорядоченную некристаллическую структуру, в которой может быть выделена центральная часть («ядро») и реконструированная оболочка, отличающаяся структурно (гибридизацией межатомных связей). Кластер может быть изолированным, входить в состав агрегата или располагаться в кристаллической или неупорядоченной матрице.

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

Сборник тезисов докладов

Ответственный за выпуск *В. Ф. Стельмах.*
Компьютерная вёрстка *В. В. Акунец.*

Подписано к печати 24.05.2002. Формат 60×84/16.
Бумага офс. № 1. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 13,02
Тираж 300 экз. Заказ № 1034

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

Отпечатано на УП «Технопринт».
Лицензия ЛП № 203.
220027, г. Минск, проспект Ф. Скорины, 65, корп.14.

