**Рябенко Александр Георгиевич. Механизмы образования и взаимодействий углеродных нанокластеров : диссертация ... доктора физико-математических наук : 01.04.17 / Рябенко Александр Георгиевич; [Место защиты: Институт проблем химической физики РАН].- Черноголовка, 2009.- 208 с.: ил.**

На правах рукописи

РЯБЕНКО Александр Георгиевич

**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

**УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ**

01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Черноголовка 2008

**Работа выполнена** в Институте проблем химической физики РАН

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук Окотруб Александр Владимирович,

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

доктор физико-математических наук

Чернозатонский Леонид Александрович, Институт биохимической физики РАН, Москва

доктор физико-математических наук Далидчик Федор Иванович

Институт химической физики РАН, Москва.

**Ведущая организация:**

Физико-технический институт им Иоффе РАН, Санкт-Петербург

 Предполагаемая дата защиты 22 января 2009г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.082.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1 (корпус общего назначения ИПХФ РАН).

 С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН.

 Автореферат разослан " " 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета
кандидат физ-мат. наук Безручко Галина Сергеевна.

©Рябенко А.Г., 2008

©Институт проблем химической физики РАН, 2008

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ
2. **Актуальность темы.**
3. Открытие фуллеренов в 1985 году вызвало огромный интерес в научном сообществе, и с этого момента углеродные наночастицы привлекают к себе все большее и большее внимание. Несмотря на то, что с момента открытия фуллеренов прошло уже более 20 лет, механизм образования фуллеренов до сих пор остается не до конца ясным. Прежде всего, не ясен механизм релаксации избыточной внутренней энергии промежуточных частиц, образующихся в процессе конденсации углеродного пара и роль этой неравновесности в механизме образования фуллеренов и нанотрубок.
4. В последние годы, наряду с бурным развитием химии фуллеренов, повышенный интерес вызывают одномерные углеродные структуры – нанотрубки и нанонити, что обусловлено их уникальными прочностными и электронными свойствами. Высока перспективность их применения в качестве армирующих и проводящих наполнителей в полимерных композитах, в светопреобразующих и светоизлучающих элементах, в электродах топливных и электрохимических источников тока, в качестве полевых эмиттеров электронов, в качестве нанопроводников и элементов транзисторов, в качестве нанореакторов и нанокапсул для медицинских препаратов. Эти углеродные наночастицы чрезвычайно интересны с точки зрения фундаментальной науки, поскольку в них самым ярким образом проявляются качественно новые свойства, обусловленные наноразмерами. Особенный интерес вызывают одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), поскольку каждая отдельная нанотрубка является объектом, обладающим одновременно свойствами полисопряженной молекулы полимера и кристаллической структуры.

 Данное исследование направлено на решение фундаментальных проблем взаимодействий углеродных нанокластеров, связанных с элементарными реакциями с их участием. Отличительной особенностью данной работы является рассмотрение этих взаимодействий с учетом колебательно-поступательной неравновесности, возникающей при конденсации углеродного пара в электродуговом реакторе, и комплексный анализ влияния различных взаимодействий на спектральные свойства одностенных углеродных нанотрубок. Исследование оптических свойств ОУНТ имеет большое фундаментальное значение, поскольку их спектры принципиальным образом отличаются от спектров обычных углеродных материалов.

 Следует отметить, что в настоящее время самым серьезным препятствием для различных технических применений нанотрубок является их агломерация. В связи с этим, исследования влияния Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий на оптические свойства ОУНТ имеют также и прикладную значимость, поскольку они позволяют разработать методы измерения этой агломерации.

 Актуальность данной работы подтверждается тем фактом, что она была поддержана Российской академией наук (программа отделения РАН "Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров", Программа РАН «Синтез, структура, свойства углеродных наноструктур и их практические приложения для информационных технологий», «Низкоразмерные гетероструктуры на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок, электронные устройства на их основе (2003), Комплексная программа Президиума Российской академии наук "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" (2004): “Синтез, структура, свойства углеродных наноструктур и их практические приложения для информационных технологий”, Комплексная программа Президиума Российской академии наук "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" (2005); работа неоднократно поддерживалась РФФИ - проекты: 96-03-33580 “Препаративное хроматографическое выделение и количественный спектрофотометрический анализ высших фуллеренов с применением факторного анализа и методов распознавания образов”, 00-03-32933 “Исследование роли процессов внутренней трансформации и релаксации энергии промежуточных частиц в механизме образования фуллеренов и одностенных нанотрубок”, 01-03-97004 Перенос заряда в механизме роста углеродных нанотрубок при химическом газофазном осаждении, 04-03-97200 Исследование механизма радиационно инициируемых реакций прививки на поверхности одностенных углеродных нанотруб, 05-03-32743 Антенный эффект в фото-физических и фото-химических взаимодействиях углеродных нанотрубок. 03-03-32251, Взаимодействие полианилина с углеродными наночастицами с разной кривизной поверхности, 03-03-96404- Получение и физико-химические свойства гетероструктур на основе полупроводниковых твердых растворов и одностенных углеродных нанотрубок.

**Цель** **и задачи исследования.**

 Целью работы являлось установление общих закономерностей в элементарных реакциях и в различных взаимодействиях углеродных нанокластеров как между собой, так и с другими молекулами.

 В исследованиях реакций с участием фуллеренов исходным тезисом было предположение, что поскольку каждый элементарный акт слияния углеродных частиц экзотермичен, это должно приводить к неравновесному колебательному возбуждению образующихся промежуточных продуктов. Поэтому целью этих исследований было установление роли этой неравновесности во взаимодействиях промежуточных “горячих” фуллеренов, как между собой, так и с другими частицами.

 В исследованиях взаимодействий нанотрубок целью работы было установление закономерностей во влиянии на их оптические свойства как внутренних, так и внешних Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, процессов переноса заряда и химических модификаций стенок нанотрубок.

Для достижения этих целей предполагалось решить следующие задачи:

 1. выявить общие закономерности во влиянии условий синтеза на такую фундаментальную характеристику процесса, как относительное содержание различных фуллеренов, и определить вещества, которые обуславливали наблюдаемое изменение спектров поглощения экстрактов;

 2. исследовать экспериментально реакции “горячих” фуллеренов С60, С70, С78, С84, и квантовохимически - реакцию С60+С2;

 3. определить роль атомов металлов в процессе образования зародышей углеродных нанотрубок;

 4. определить роль процесса растворения углерода и процесса его выделения на различных гранях каталитической частицы никеля в процессе роста углеродной нити;

 5. исследовать влияние внешних Ван-дер-Ваальсовых и химических взаимодействий на спектры одностенных углеродных нанотрубок и разработать на базе этих данных методику количественного определения содержания нанотрубок в саже;

 6. исследовать влияние внутренних Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий на спектральные свойства нанотрубок и их агломерацию;

 7. уточнить квантовохимическими расчетами длину С-С связи в нанотрубках;

 8. исследовать возможность уменьшения степени агломерации нанотрубок посредством радиационно-стимулированной ковалентной модификации стенок нанотрубок и за счет нековалентного взаимодействия нанотрубок с молекулами полисопряженных полимеров.

  **Научная новизна.**

Впервые было показано, что:

1. Относительное содержание фуллеренов, вымываемых толуолом из сажи электродугового реактора, в ряду С60, С70, C76, С78, С84, слабо зависит от условий синтеза, хотя суммарное вымываемое количество этих фуллеренов может меняться более чем в 10 раз. При этом увеличение числа столкновений в зоне конденсации углеродного пара приводит к увеличению абсолютного содержания тяжелых фуллеренов с массой более 1400.
2. Избыточная внутренняя энергия не препятствует слиянию легких «горячих» фуллеренов С60, С70, C76, С78, С84,. Вероятность слияния фуллеренов растет с увеличением массы в ряду С60, С70, C76, С78, С84. В то же время в масс-спектрах нет никаких признаков последовательного присоединения нескольких частиц С2  к каркасу фуллеренов.
3. Одним из каналов сброса избыточной энергии образующихся больших >C120 сферических оболочек (тяжелых «горячих» фуллеренов) является их развал с преимущественным образованием самых стабильных фуллеренов С60 и С70.
4. Впервые был проведен исчерпывающий квантовохимический анализ всех возможных каналов внедрения С2 в каркас фуллерена С60 и показано, что эта реакция затруднена конкуренцией с обратной реакцией.
5. Впервые показано, что при использовании разных биметаллических катализаторов, набор типов образующихся в электродуговом реакторе нанотрубок остается неизменным; меняется только их относительное содержание.
6. Впервые были обнаружены автоколебания в процессе роста углеродной нити из никелевой каталитической частицы.
7. Впервые была обоснована методика выделения нанотрубок из сажи центрифугированием, и исследована форма фонового спектра оптического поглощения саж, содержащих нанотрубки, впервые был предложен метод определения абсолютного весового содержания нанотрубок в саже.
8. При исследовании заполненных фуллеренами нанотрубок впервые были обнаружены следующие эффекты:

 а) Расширение электронной оболочки тонких (d<1.3нм) нанотрубок и стягивание электронной структуры толстых (d>1.4нм) нанотрубок внутренними фуллеренами.

 б). Ослабление внешнего Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между нанотрубками в связках при заполнении нанотрубок фуллеренами.

 в). Подавление люминесценции полупроводниковых нанотрубок внутренней нанотрубкой.

 г). Полное экранирование спектра поглощения внутренней трубки внешней трубкой и сильное ослабление спектра поглощения внутренних фуллеренов.

 9. Впервые были обнаружены спектральные признаки образования комплексов с переносом заряда при взаимодействии молекул полисопряженных полимеров с одностенными углеродными нанотрубками.

 10. Впервые было обнаружено каталитическое ускорение радиационно-стимулированных реакций сшивки молекул поверхностно активного вещества поверхностью нанотрубки в водных взвесях.

 **Научная и практическая значимость работы.** Электродуговой метод получения фуллеренов является в настоящее время единственным способом их получения в количествах, достаточных для практических нужд. Проведенные исследования дают границы потенциальных возможностей этого метода, в частности, доказывают бесперспективность попыток повышения относительного выхода фуллеренов С70, C76, С78, С84. Показано, что предположение о важности учета избытка внутренней энергии у углеродных кластеров в электродуговом реакторе приводит к новой точке зрения на механизм образования фуллеренов, которая позволяет объяснить ряд фактов, не нашедших ранее объяснения, а именно: отсутствие в продуктах кластеров промежуточных масс (от 360 до 720 а.е.) и постоянство относительного содержания фуллеренов С60, С70, C76, С78, С84.

 Следует отметить, что появившаяся в 2006 году работа Морокумы [1] подтверждает сделанный в работе вывод о ключевой роли больших замкнутых углеродных оболочек в механизме образования фуллеренов. В этой работе компьютерным моделированием процесса конденсации показано, что в результате столкновений большого числа частиц С2 образуются большие замкнутые оболочки, а в 2007 году экспериментально был обнаружен процесс превращения этих больших замкнутых оболочек в обычные (легкие) фуллерены.

Исследования оптических свойств одностенных углеродных нанотрубок позволили разработать уникальную методику измерения абсолютного содержания нанотрубок в образце. Исследования изменчивости спектров нанотрубок в зависимости от степени их агломерации, совершенства структуры, взаимодействий с другими молекулами окружающей среды позволили обосновать эффективность спектроскопии в качестве инструмента диагностики электронных состояний нанотрубок и их качества. В отличие от электронной микроскопии, которая дает информацию о ничтожной доле образца, спектрофотометрия позволяет охарактеризовать весь образец, и в настоящее время нет более надежной и точной методики определения содержания нанотрубок в саже.

 Исследования радиационно-стимулированных реакций на поверхности нанотрубок показали, что в воде нанотрубки обладают высокой радиационной стойкостью, а молекулы ПАВ, окружающие нанотрубку, под действием гамма излучения сшиваются, образуя мохообразное покрытие. Показано, что поверхность нанотрубки каталитически ускоряет процессы сшивки, и высказано предположение, что это обусловлено организацией молекул на наноразмерной поверхности.

**Личный вклад автора.** Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор был руководителем проектов РФФИ **96-03-33580, 00-03-32933, 01-03-97004, 04-03-97200, 05-03-32743,** в рамках которых были выполнена основная часть работы и на средства которых привлекались сотрудники из других институтов. Автором обоснованы и поставлены задачи исследования, определены подходы к их решению, разработаны методики проведения исследований и процедуры обработки экспериментальных данных, интерпретированы все полученные результаты. Масс-спектральные исследования проводились совместно с Есиповым С.Е. и Козловским В.И., квантовохимическое моделирование с Будыкой М.Ф. и Зюбиной Т.С., синтез фуллеренов проводился Моравским А.П. и Мурадяном В.Е, синтез нанотрубок Крестининым А.В., электронная микроскопия Киселевым Н.А. и Жигалиной О.М., спектры комбинационного рассеяния снимались Мороз Т.Н. и Букаловым С.С., за что автор выражает им свою благодарность.

**Апробация результатов диссертации.** Список тезисов докладов на конференциях представлен в конце реферата. (35 тезисов)

**Публикации по теме**  Общее число публикаций в рецензируемых изданиях по теме диссертации (без учета тезисов докладов на конференциях, отчетов и других материалов служебного пользования) 23 статьи.

 Диссертация содержит 172 рисунка и 17 таблиц, в списке литературы 358 ссылок. Диссертация состоит из 8 глав. Общий объем диссертации 344 страницы.

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Разработаны две методики статистического анализа спектральных данных, - анализ главных компонент с построением трехмерных изображений и линейный дискриминантный анализ на базе вычислений симплекс методом, предложен новый метод определения числа физически значимых факторов, определяющих спектральную изменчивость данных и создан пакет необходимых программ. С помощью этих методик:

 а) Выявлен факт постоянства относительного содержания С60, С70, С76, С78, С84 в широком диапазоне изменений условий синтеза, когда суммарный выход фуллеренов меняется более чем в 10 раз.

 б). Обнаружено, что увеличение числа столкновений в зоне активного роста фуллеренов приводит к увеличению содержания фуллеренов с массами более 1200 а.е. и именно это обуславливает видимые изменения спектров поглощения экстрактов, но не меняет относительного содержания фуллеренов С60, С70, С78, С84 между собой..

 2. Проведено моделирование процесса роста “горячих” фуллеренов посредством исследования реакций испаренных лазером С60 С70 С78, и С84 во времяпролетном масс-спектрометре. Обнаружено:

 а) образование С70 из фуллерена С60, которое произошло не путем последовательного присоединения 5 частиц С2, а через образование димера С120.

 б) Все масс-спектрально изученные фуллерены (С60, С70, С78, С84) в «горячем» состоянии достаточно долго живут, чтобы испытать несколько столкновений даже в условиях низких давлений в ионном источнике масс-спектрометра. В этих столкновениях с заметной вероятностью происходит слияние фуллереновых оболочек, избыточная внутренняя энергия сталкивающихся частиц не препятствует этому.

 в) С ростом массы (или размера) фуллерена вероятность реакций, как слияния, так и развала, растет. Развал возбужденных сферических кластеров, образующихся в результате слияний, происходит преимущественно по двум каналам, с выбросом частиц С2, который может быть многократным, и с более предпочтительным развалом на примерно равные половины, при этом образование самых прочных фуллеренов С60 и С70 идет с максимальной вероятностью.

 г). Обнаруженные быстрые реакции слияния и развала горячих ионов фуллеренов позволяют предположить, что наблюдаемое постоянство состава продуктов электродугового синтеза обусловлено этими реакциями, которые приводят к установлению равновесия между концентрациями малых (С60, С70, С78, С84) фуллеренов, и продуктами их слияния (фуллеренами с массами более 1400).

 3. Проведено квантовохимическое моделирование реакции присоединения к фуллерену С60 частицы С2  с образованием замкнутой оболочки. Показано, что внедрение С2 происходит в два этапа: безактивационное присоединение одним концом, с образованием кластера типа “шар с вилкой” и затем полное внедрение в оболочку фуллерена с большим энергетическим барьером, величина которого сравнима с энергией обратного развала. Т.е. процесс роста фуллеренов через последовательное присоединение частиц С2 далеко не так легок, как это представлялось ранее.

 4. Показано, что наличие в среде химически активных частиц при CVD процессе существенным образом ускоряет процесс роста углеродной нити, и лимитирующей стадией становится диффузия углерода внутри каталитической частицы. Это приводит к автоколебательному режиму роста углеродной нити.

 5. Разработана методика спектрофотометрического определения содержания нанотрубок в сажах, проанализированы ее возможные погрешности из-за Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между нанотрубками.

 6. Показано, что внутренние Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия заметно влияют на оптические характеристики одностенных углеродных нанотрубок. Показано, что внутренние фуллерены расширяют электронное облако тонких нанотрубок, и стягивают у толстых. Показано, что агломерация нанотрубок не меняет частоту «дыхательной» моды в комбинационном рассеянии. Показано, что слияние внутренних фуллеренов с образованием внутренней нанотрубки существенным образом ослабляет полосы Ван-Хова внешней.

 7. Показано, что полисопряженные полимеры полианилин и поли-(1-метокси-4-(2-этилгексилокси)-фенилен-1,2-винилен) позволяют получать стабильные взвеси с рекордным содержанием нанотрубок и с хорошим разбиением связок, что открывает реальные возможности для создания сверхпрочных композитов. Показано, что хорошая диспергация нанотрубок в этих растворах обусловлена образованием комплексов с переносом заряда.

 8. Обнаружен процесс гамма-стимулированной полимеризации молекул CTAB на поверхности одностенных нанотрубок в водной среде. Сделан вывод, что малый размер поверхности нанотрубки приводит к упорядоченной упаковке молекул, которые под действием излучения сшиваются и образуют рыхлое покрытие нанотрубок. Это открывает возможность фиксации дисперсного состояния нанотрубок в сухих порошках.