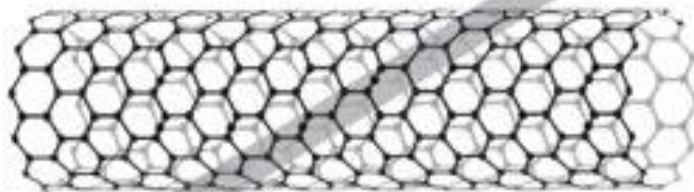


*Современные проблемы
технической физики*

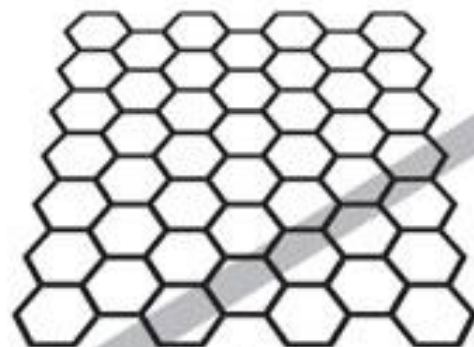
Новые материалы



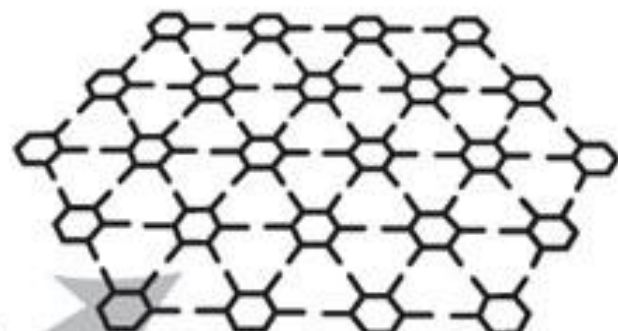
Fullerenes
1985



Carbon nanotubes
1991

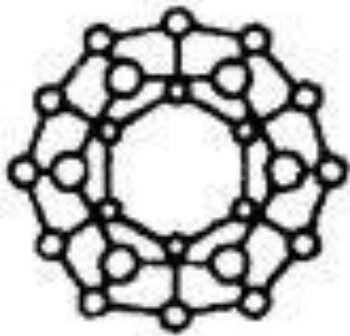


Graphene
2004

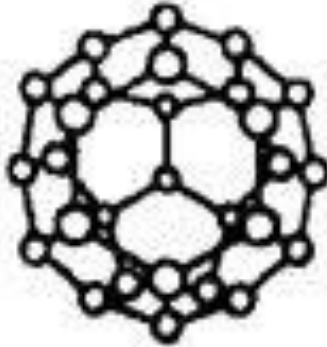


Many undiscovered
allotropes for example
 sp - sp^2 -graphyne
20??

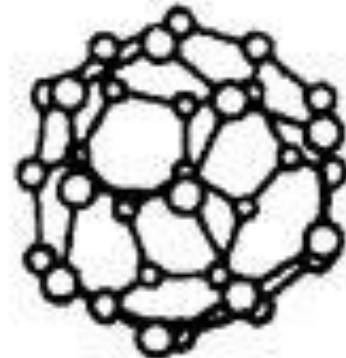
Фуллерены



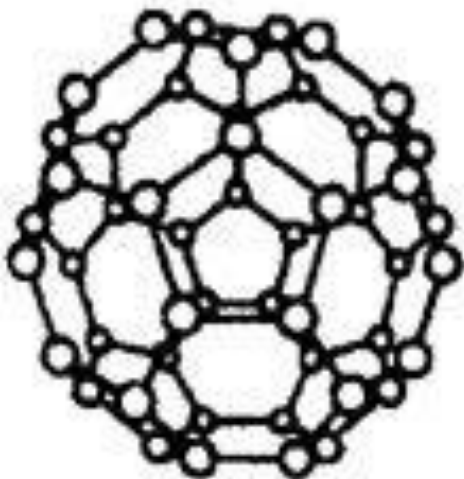
C_{24}



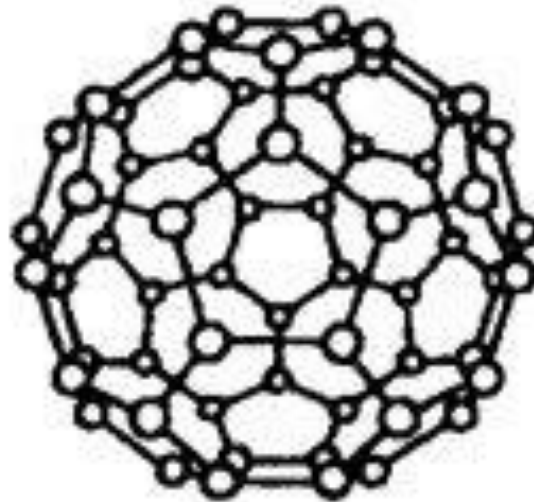
C_{28}



C_{32}



C_{50}



C_{60}



Фуллерены были открыты в 1985 г. Это аллотропные формы углерода, которые содержат чётное (более 20) количество атомов углерода, образующих три связи друг с другом. Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сферы или сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Фуллерены с количеством атомов более 70 называются высшими фуллеренами.

Научный интерес к изучению фуллеренов проявился после изобретения в 1990 г. способа их производства в больших количествах и, особенно, после присуждения в 1996 г. Нобелевской премии по химии за открытие фуллеренов. Интерес к исследованиям фуллеренов обусловлен разнообразием новых физико-химических явлений, происходящих при участии фуллеренов, и перспективами применения нового класса материалов, создаваемых на их основе.

Молекула C_{60} обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Каждый атом углерода в молекуле расположен в вершинах двух гексагонов и одного пентагона. Любопытно, что среди всех фуллеренов только C_{20} не имеет в своем составе гексагонов.

Валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями, так как атомы углерода в них обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов.

В перспективе фуллерены могут быть применены как наноструктурные материалы. Одним из типов таких материалов являются металл-фуллереновые плёнки, осаждаемые в вакууме. Уже при малых концентрациях фуллеренов в плёнках титан-фуллерен структурообразующие частицы имеют округлую форму и размеры 15-40 нм, поэтому добавление фуллеренов в сплавы может служить способом создания наноматериалов.

Еще одним особым свойством некоторых фуллерен-содержащих структур является сверхпроводимость: фуллериды щелочных металлов M_3C_{60} ($M = K, Rb, Cs$) обладают таким свойством. Температура фазового перехода зависит от постоянной решетки фуллерида. Температура сверхпроводящего перехода для системы $Rb-Tl-C_{60}$ достаточно высока — она превышает $40^\circ K$, для системы $Cu-C_{60}$ - температуру кипения азота. Таким образом, металлофуллерены при простом составе являются одними из самых высокотемпературных сверхпроводников (*Nature*, 2001, **413**, 831).

Для использования в качестве водород-аккумулирующих матриц в настоящее время наиболее перспективными представляются углеродные материалы, особенно в связи с открытием фуллеренов, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7.7 масс.% водорода. Однако получить такое соединение пока никому не удалось. Получаемые гидриды фуллеренов $C_{60}H_x$ (максимальный состав - $C_{60}H_{36}$) содержат до 6 массовых % водорода.

Эффект нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений открывает возможности их использования в качестве основы оптических затворов - ограничителей интенсивности лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в подобных целях (индантрон, фталоцианинат алюминия и др.).

Для C_{60} область оптического ограничения лежит в диапазоне длин волн 400-700 нм. Области оптического ограничения более высоких фуллеренов (C_{70} , C_{78} , C_{84}) лежат в видимой и ближней инфракрасной областях. Важным свойством фуллеренсодержащих оптических ограничителей является их быстроедействие - порядка фемтосекунд.

Фуллериты обладают фотопроводимостью в спектральном диапазоне, оптимальном для создания солнечных элементов. Спектр фотопоглощения фуллеритовых плёнок лежит в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм, а квантовый выход (вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона) составляет 0.9.

Учёные предложили использовать для лечения аллергии химические свойства фуллеренов. Они обратили внимание на "умение" фуллерена взаимодействовать со свободными радикалами - химическими молекулами, имеющими неспаренные электроны. Так, фуллерен C_{60} легко присоединяет свободные радикалы, чем и нейтрализует их. Ряд предыдущих исследований показал, что такая особенность фуллеренов может использоваться для защиты нервных клеток от разрушающего действия свободных радикалов.

Был создан фуллерен, в который интегрированы дополнительные функциональные группы, повышающие растворимость этих частиц. После такого изменения фуллерены оказались нетоксичными для живой ткани. Затем учёные внедрили эти модифицированные фуллерены мышам в так называемые тучные клетки - клетки соединительной ткани, играющие большую роль в воспалительных процессах при аллергии. После этого мышей подвергли действию аллергенов.

Оказалось, что у таких животных сила аллергической реакции резко уменьшилась. Причиной тому - уменьшение выброса гистамина (вещества, вызывающего патологические реакции при аллергии) в 50 раз, а также ослабление действия трёх десятков других веществ аналогичного действия. Это происходит из-за связывания растворёнными фуллеренами свободных радикалов, возникающих при аллергии.

Сами по себе фуллерены являются токсичными веществами, например, фуллерен C_{60} приводит к окислительному разрушению липидов. Это было выяснено изучением влияния коллоидного раствора C_{60} на мозг рыб, а затем и на клетки человека. Однако было выяснено, что при химической модификации фуллеренов гидроксильными или карбоксильными группами, фуллерен становится гораздо менее вредным. Данные группы повышает гидрофильность фуллерена, вследствие чего он становится водорастворимым. Было найдено, что чем больше фуллерен растворим в воде, тем менее токсичным он является. Например, соединение $C_{60}(OH)_{24}$ не проявляет цитотоксичности, даже при максимально возможной концентрации

Нанотрубки

Нанотрубка, иначе тубулярная наноструктура; нанотубулен (англ. *nanotube*) — топологическая форма наночастиц в виде полого наностержня.

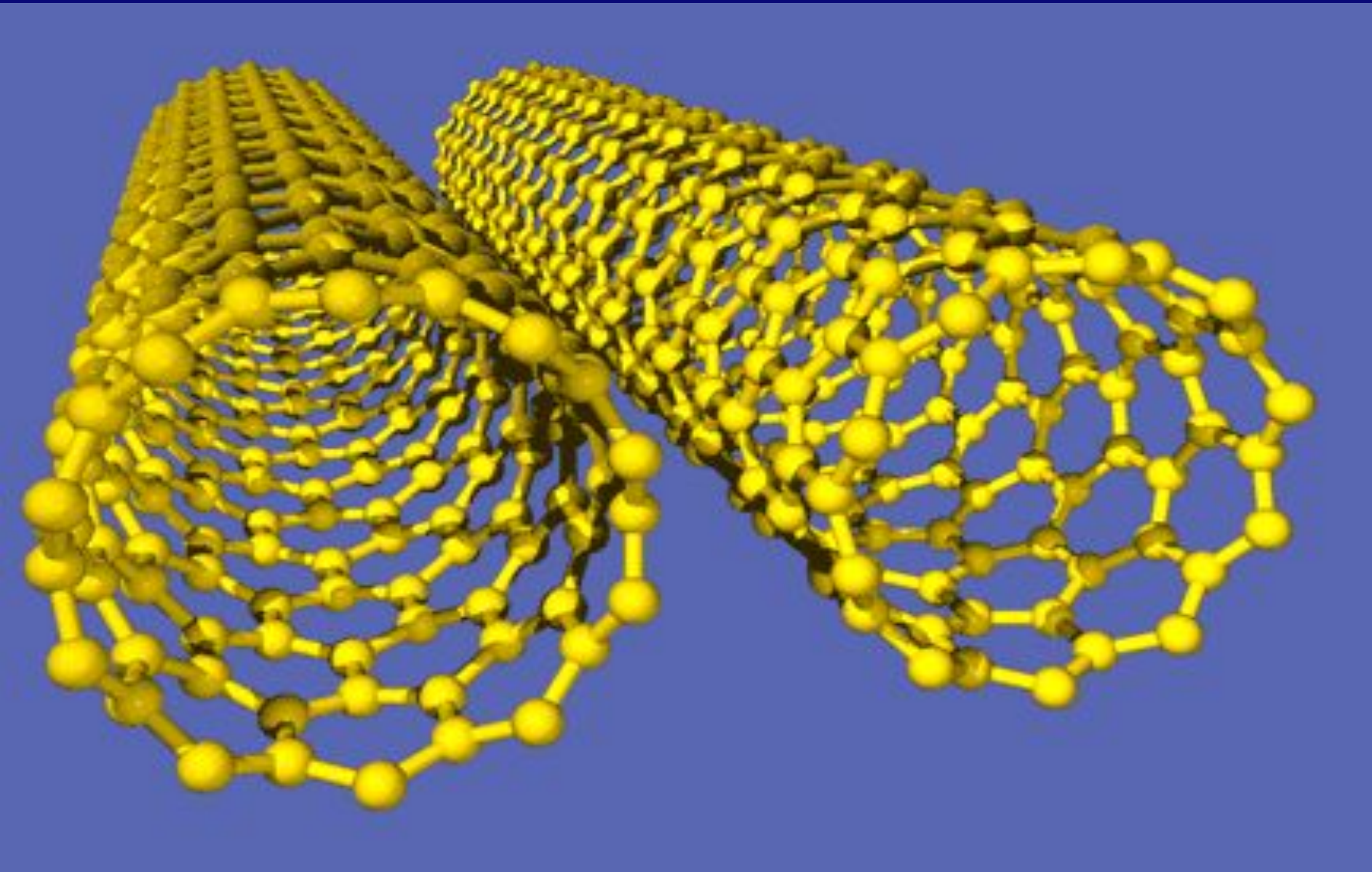
Углеродные нанотрубки — цилиндрические кристаллы, состоящие из одних лишь атомов углерода. Внешне выглядят как свёрнутая в цилиндр графитовая плоскость. Благодаря тому, что удельная проводимость соизмерима с проводимостью металла, а максимальная плотность тока — в десятки раз выше, чем у металла, углеродные нанотрубки рассматриваются как замена металлическим проводникам в микросхемах новых поколений.

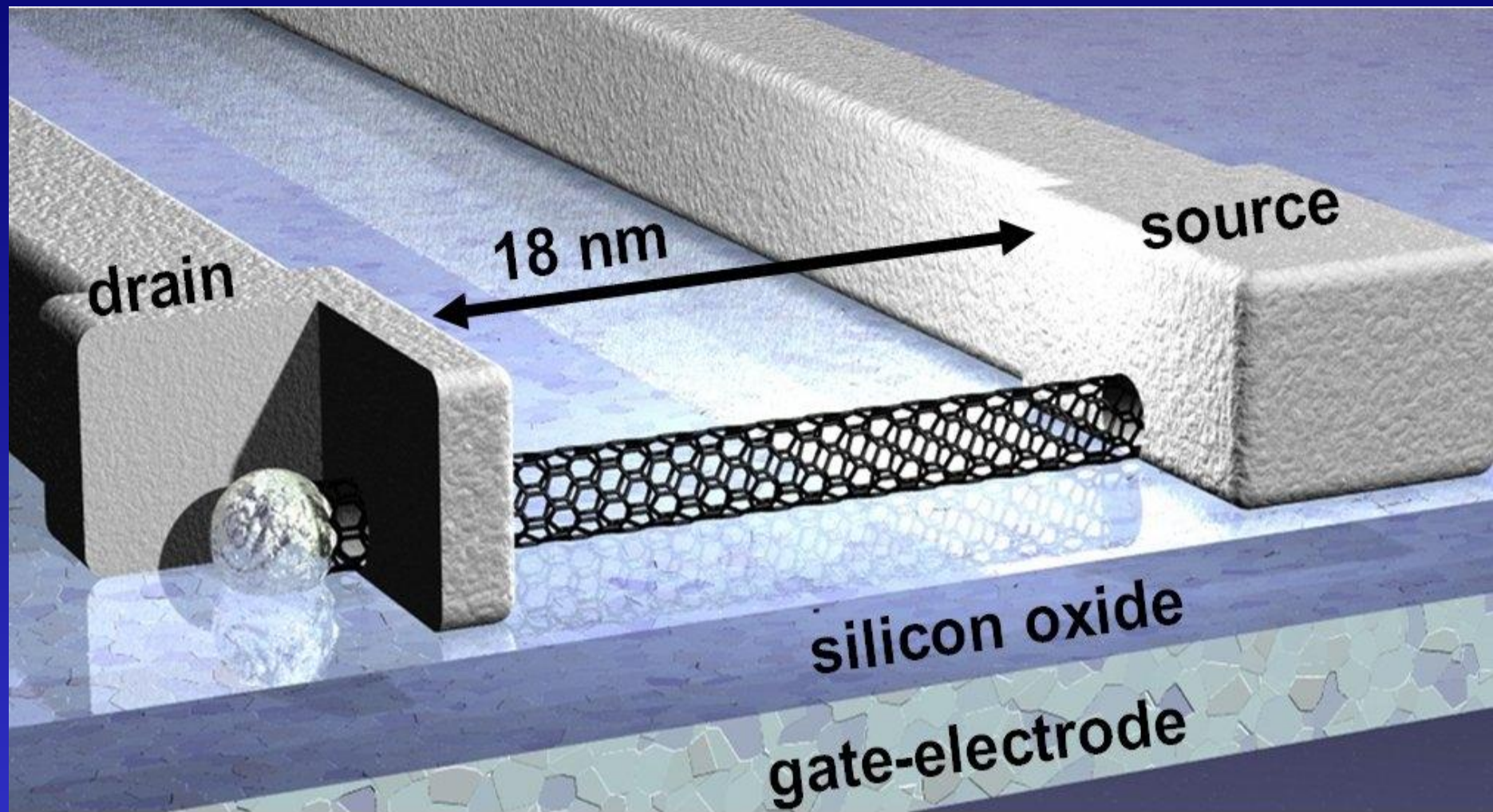
Нитрид-борные нанотрубки
(англ. *Boron_nitride-Boron_nitride_nanotubes*) —
аналогичны углеродным нанотрубкам по строению, но
состоят из соединения NB.

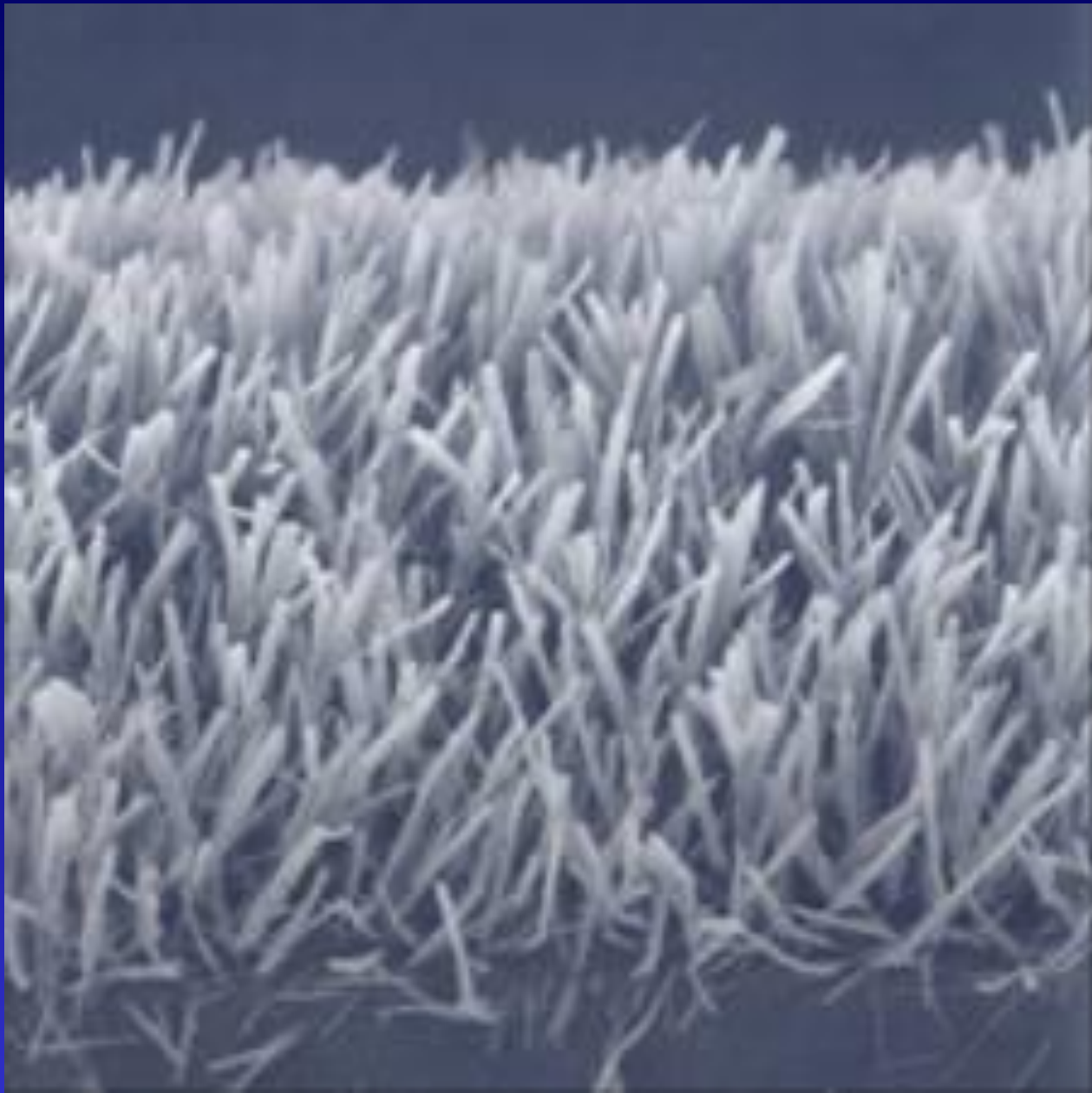
Неуглеродная нанотрубка — полая квазиодномерная
структура диаметром от 5 до 100 нм на основе
неорганических веществ и материалов.

Впервые возможность образования наночастиц в виде
трубок была обнаружена для углерода. В настоящее время
подобные структуры получены из нитрида бора, карбида
кремния, оксидов переходных металлов и некоторых
других соединений. Диаметр нанотрубок варьируется от
одного до нескольких десятков нанометров, а длина
достигает нескольких микронов.

При электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяженные цилиндрические структуры

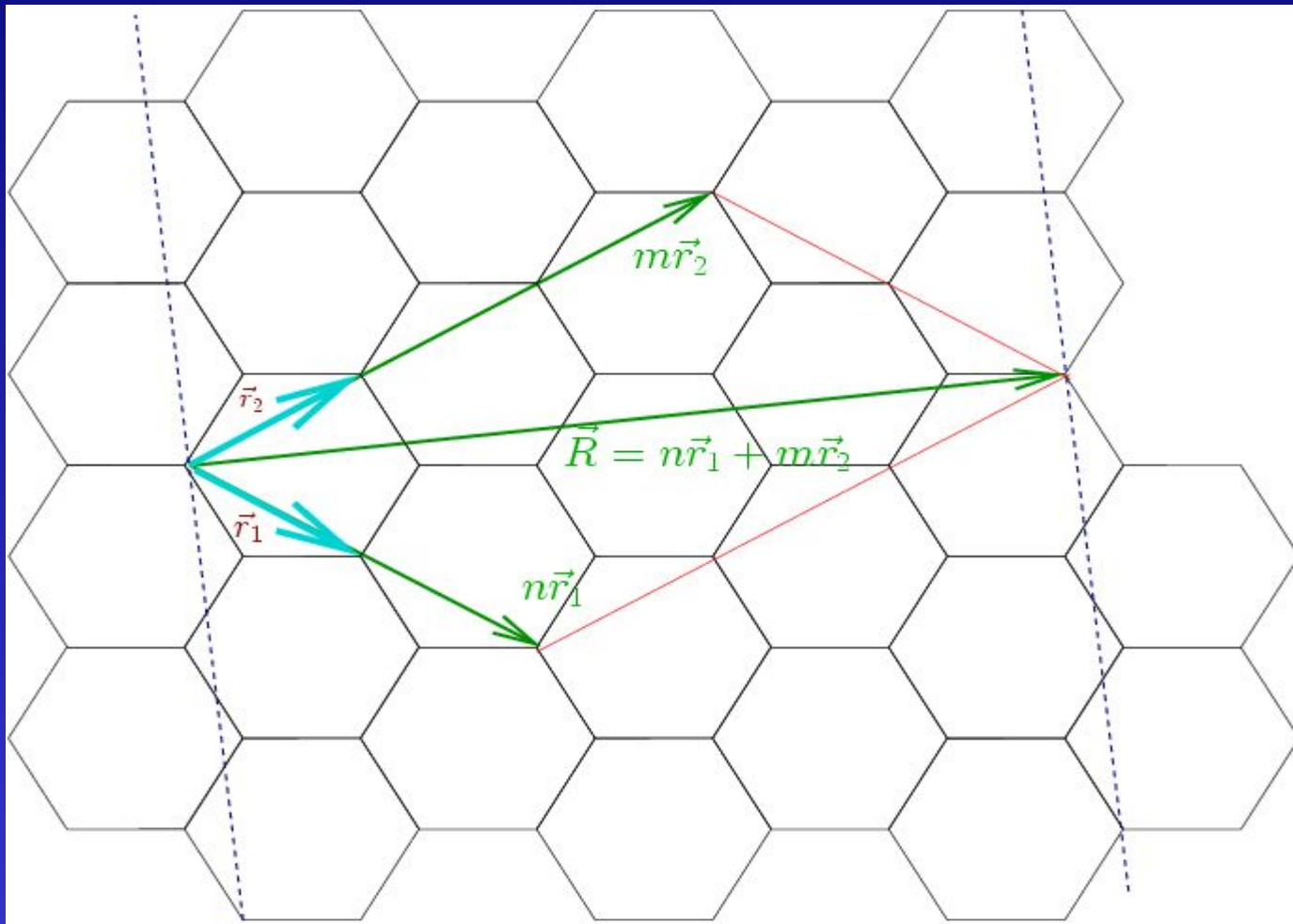


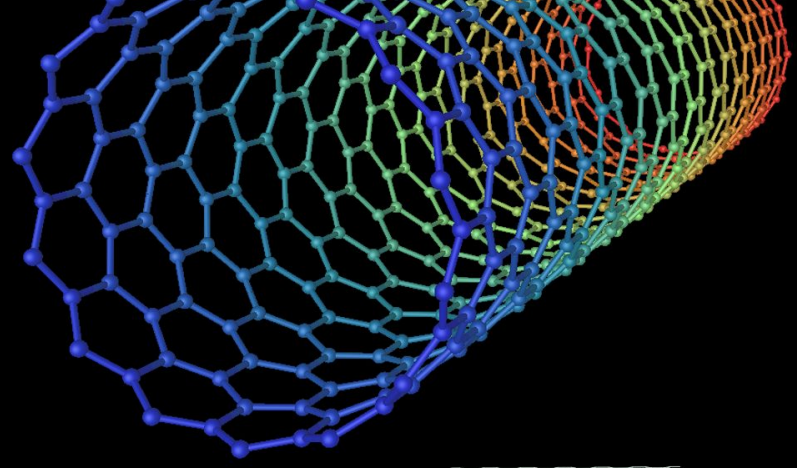
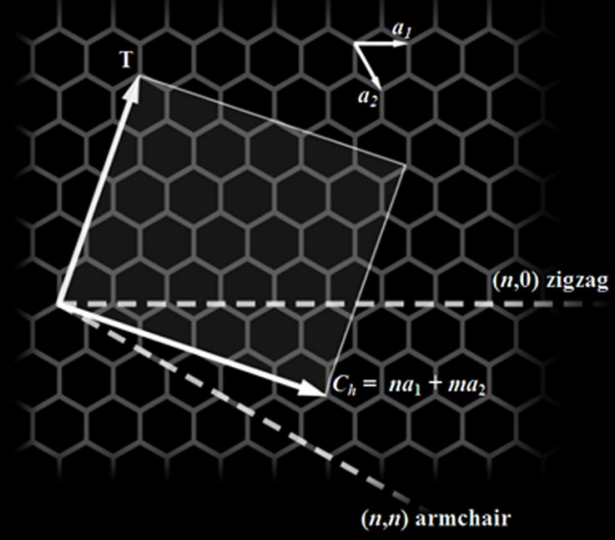




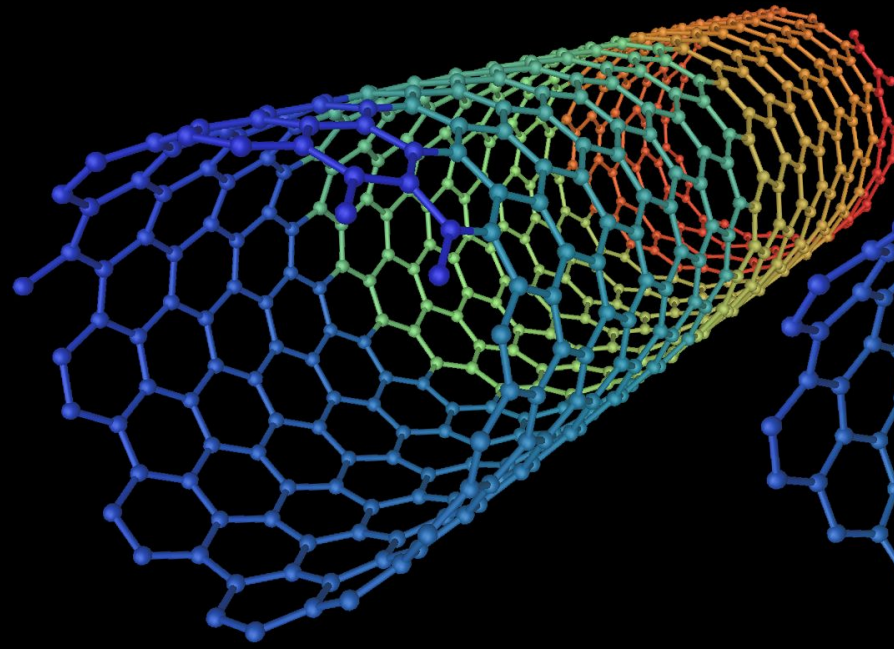
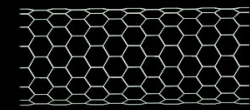
Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

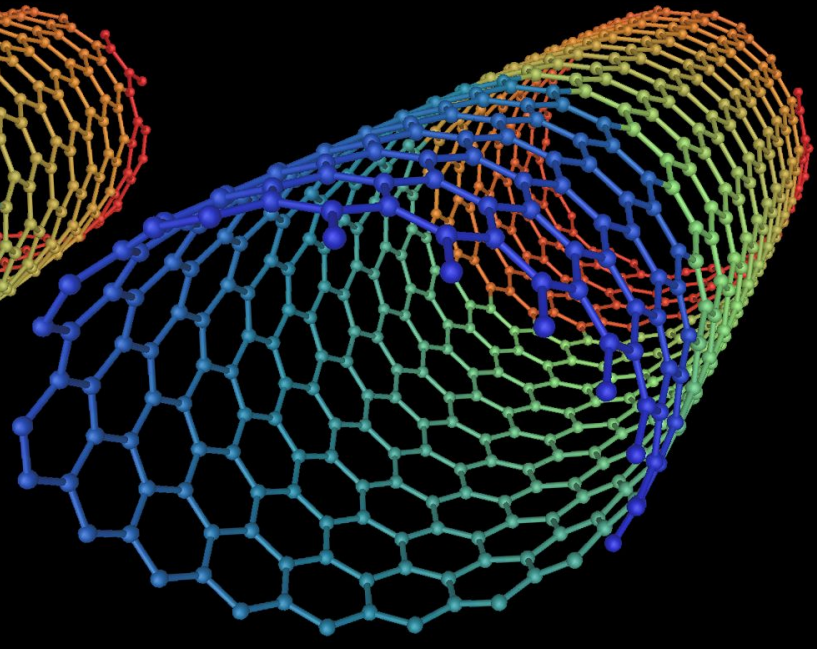
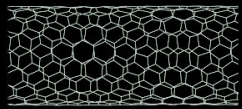




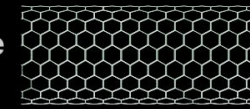
(0,10) nanotube
(zig-zag)



(7,10) nanotube
(chiral)



(10,10) nanotube
(armchair)



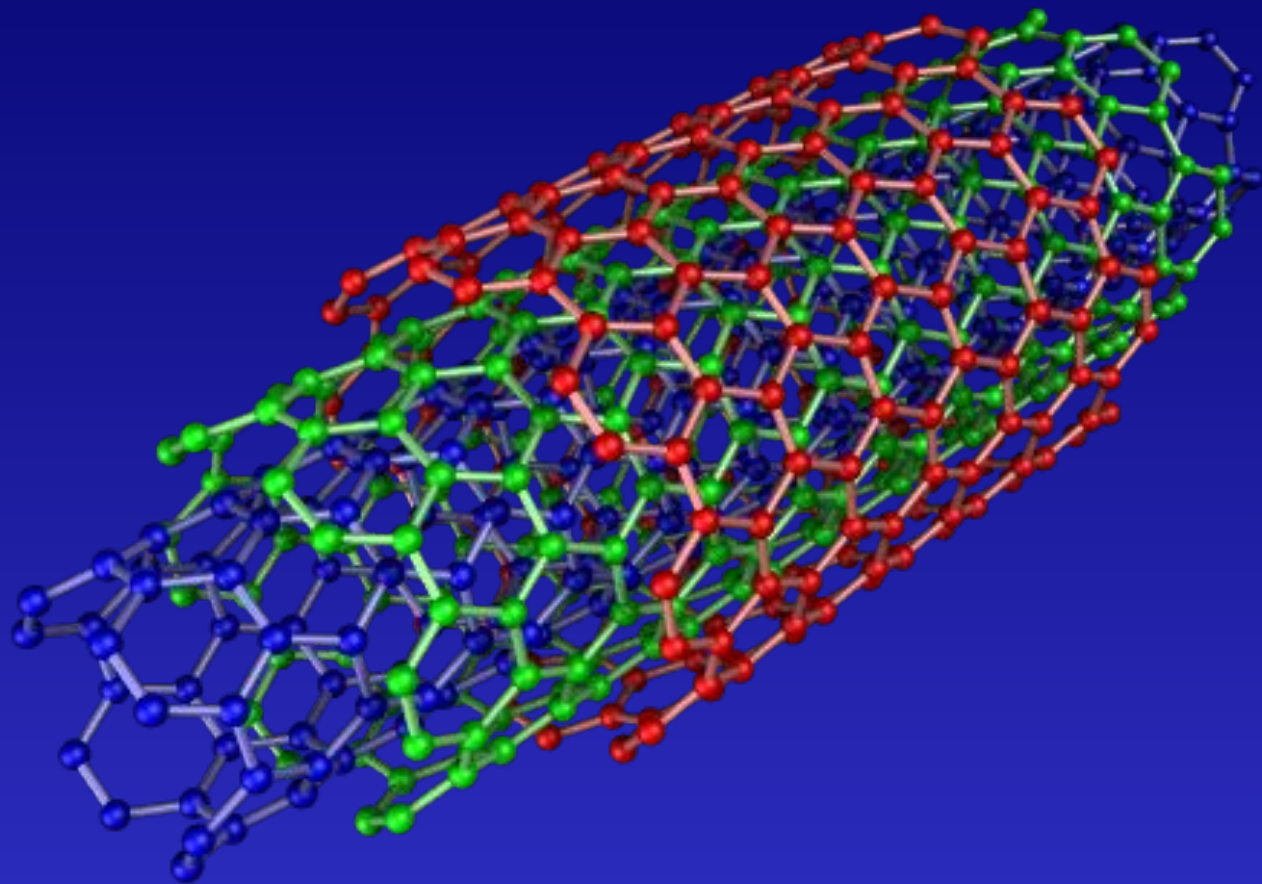
Одностенные нанотрубки

Структура одностенных (single-walled) нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

Особое место среди одностенных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. В нанотрубках такого типа две из C-C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической структурой.

Многостенные (multi-walled) нанотрубки

отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Структура типа «русской матрёшки» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведённых структур напоминает свиток (scroll). Для всех структур на рис. характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита.



Сверхпроводимость

углеродных нанотрубок открыта исследователями из Франции и России (ИПТМ РАН, Черноголовка). Ими были проведены измерения вольт-амперных характеристик:

- отдельной одностенной нанотрубки диаметром ~ 1 нм;
- свёрнутого в жгут большого числа одностенных нанотрубок;
- также индивидуальных многостенных нанотрубок.

При температуре, близкой к 4 К, между двумя сверхпроводящими металлическими контактами наблюдался ток. В отличие от обычных трёхмерных проводников, перенос заряда в нанотрубке имеет ряд особенностей, которые, судя по всему, объясняются одномерным характером переноса (например, квантование сопротивления)

Полупроводниковые модификации углеродных нанотрубок (разность индексов хиральности не кратна трём) являются прямозонными полупроводниками. Это означает, что в них может происходить непосредственная рекомбинация электрон-дырочных пар, приводящая к испусканию фотона. Прямозонность автоматически включает углеродные нанотрубки в число материалов оптоэлектроники.

Возможные применения нанотрубок

Механические применения: сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы.

В микроэлектронике: транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы.

Для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках.

Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки.

Возможные применения нанотрубок

Оптические применения: дисплеи, светодиоды.

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью — при адсорбции на поверхности нанотрубки молекул её электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических применениях.

Возможные применения нанотрубок

Трос для космического лифта, так как нанотрубки, теоретически, могут держать и больше тонны... но только в теории. Потому как получить достаточно длинные углеродные трубки с толщиной стенок в один атом не удавалось до сих пор.

После создания технологии получения фуллеренов было обнаружено, что при электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяженные цилиндрические структуры .

К высокотемпературным методам получения УНТ относятся электродуговой метод. Если испарить графитовый стержень (анод) в электрической дуге, то на противоположном электроде (катоде) образуется жесткий углеродный нарост (депозит) в мягкой сердцевине которого содержатся многостенные УНТ с диаметром 15-20 нм и длиной более 1 мкм.

Формирование УНТ из фуллереновой сажи при высокотемпературном тепловом воздействии на сажу впервые наблюдали Оксфордская и Швейцарская группы. Установка для электродугового синтеза металлоемка, энергозатратна, но универсальна для получения различных типов углеродных наноматериалов. При этом существенной проблемой является неравновесность процесса при горении дуги. Электродуговой метод в свое время пришел на смену метода лазерного испарения (абляции) лучом лазера. Установка для абляции представляет собой обычную печь с резистивным нагревом, дающую температуру 1200С. Чтобы получить в ней более высокие температуры, достаточно поместить в печь мишень из углерода и направить на нее лазерный луч, попеременно сканируя всю поверхность мишени. Т.о. группа Смолли, используя дорогостоящие установки с короткоимпульсным лазером, получила в 1995 г. нанотрубки, «значительно упростив» технологию их синтеза.

Однако, выход УНТ оставался низким. Введение в графит небольших добавок никеля и кобальта (по 0.5 ат.%) позволило увеличить выход УНТ до 70-90 %. С этого момента начался новый этап в представлении о механизме образования нанотрубок. Стало очевидным, что металл является катализатором роста. Так появились первые работы по получению нанотрубок низкотемпературным методом — методом каталитического пиролиза углеводородов, где в качестве катализатора использовались частицы металла группы железа. Один из вариантов установки по получению нанотрубок и нановолокон CVD методом представляет собой реактор, в который подается инертный газ-носитель, уносящий катализатор и углеводород в зону высоких температур.

Упрощенно механизм роста УНТ заключается в следующем. Углерод, образующийся при термическом разложении углеводорода, растворяется в наночастице металла. При достижении высокой концентрации углерода в частице на одной из граней частицы-катализатора происходит энергетически выгодное «выделение» избыточного углерода в виде искаженной полуфуллереновой шапочки. Так зарождается нанотрубка. Разложившийся углерод продолжает поступать в частицу катализатора, и для сброса избытка его концентрации в расплаве нужно постоянно избавляться от него. Поднимающаяся полусфера (полуфуллерен) с поверхности расплава увлекает за собой растворенный избыточный углерод, атомы которого вне расплава образуют связь С-С, представляющую собой цилиндрический каркас-нанотрубку.

Длинные многостенные углеродные нанотрубки могут вызвать отклик, аналогичный асбестовым волокнам. У людей, занятых на добыче и переработке асбеста, вероятность возникновения опухолей и рака лёгких в несколько раз больше, чем у основного населения. Канцерогенность волокон разных видов асбеста весьма различна и зависит от диаметра и типа волокон. Благодаря своему малому весу и размерам, углеродные нанотрубки проникают в дыхательные пути вместе с воздухом. В итоге они концентрируются в плевре. Мелкие частицы и короткие нанотрубки выходят через поры в грудной стенке (диаметр 3—8 мкм), а длинные нанотрубки могут задерживаться и со временем вызвать патологические изменения.

