

# **Углерод. Аллотропные состояния углерода.**

Москва 2012г.

# Классификация аллотропов углерода

**Алло́тро́пия** (от др.-греч. *αλλος* — «другой», *τροπος* — «поворот, свойство») — существование одного и того же химического элемента в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам.

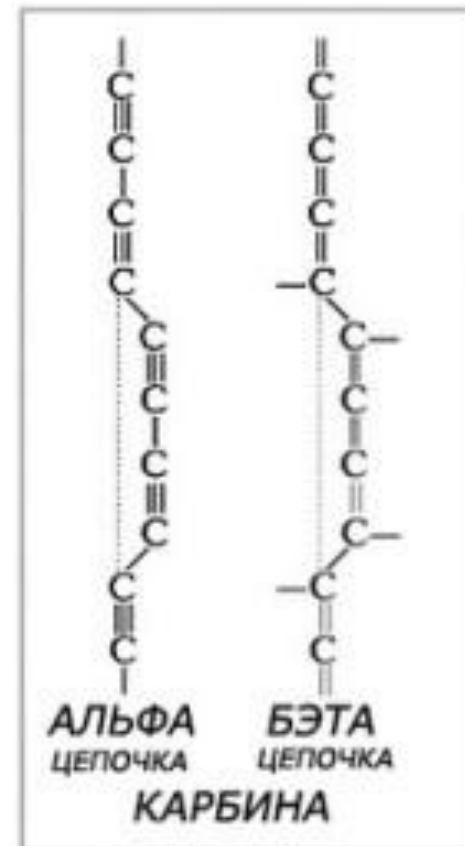
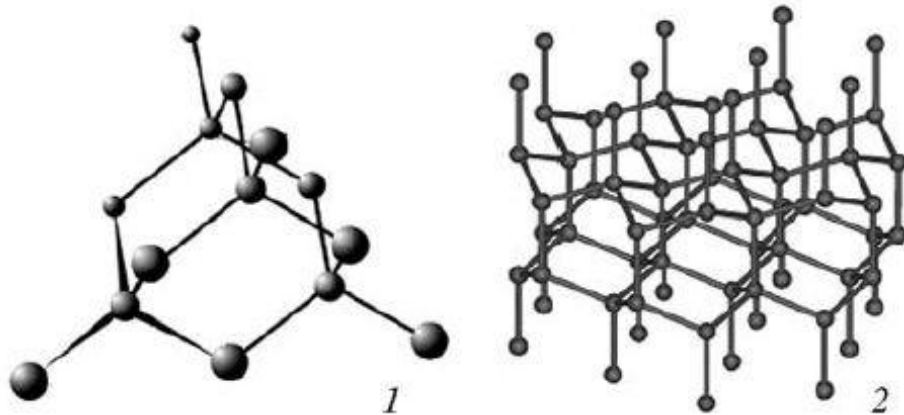


Рис. 1 : Схема классификации углеродных материалов в зависимости от степени гибридизации составляющих их атомов |

# Алмаз, графит, лонсдейлит



Проводник

$a=0,1418 \text{ нм}$

$\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$

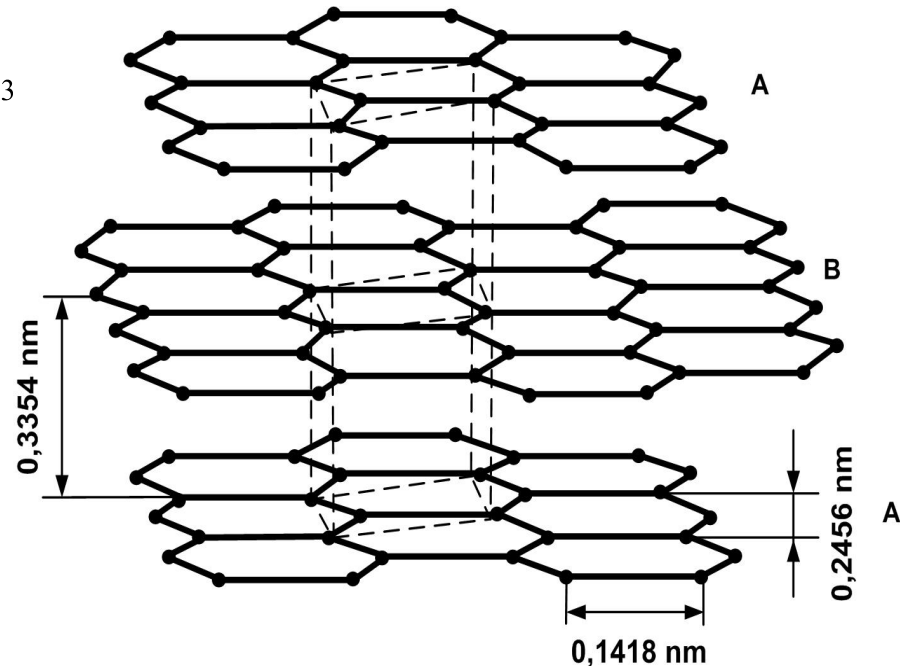
Рис. Фрагменты кристаллических структур алмаза (1) и лонсдейлита (2)

Диэлектрик

1-  $a=0,356 \text{ нм}$ ,  $C-C 109,47^\circ$   $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$

2-  $a=0,252 \text{ нм}$ ,  $c=0,412 \text{ нм}$

**Лонсдейлит** (англ. *Lonsdaleite*) — гексагональная модификация углерода с кристаллической решеткой типа вюрцита ( $a = 0,252 \text{ нм}$ ,  $c = 0,412 \text{ нм}$ ) и плотностью  $3,51 \text{ г/см}^3$ . Найден в метеорите, а затем получен искусственно.



# Кубан, регтангулан

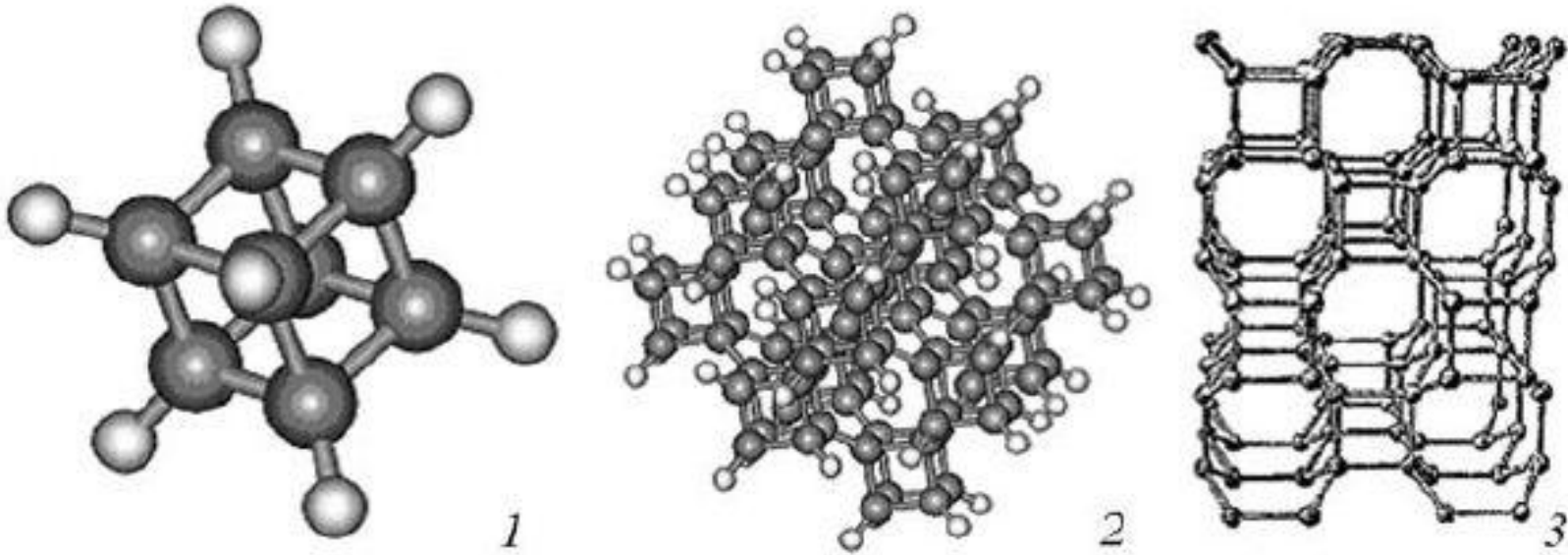
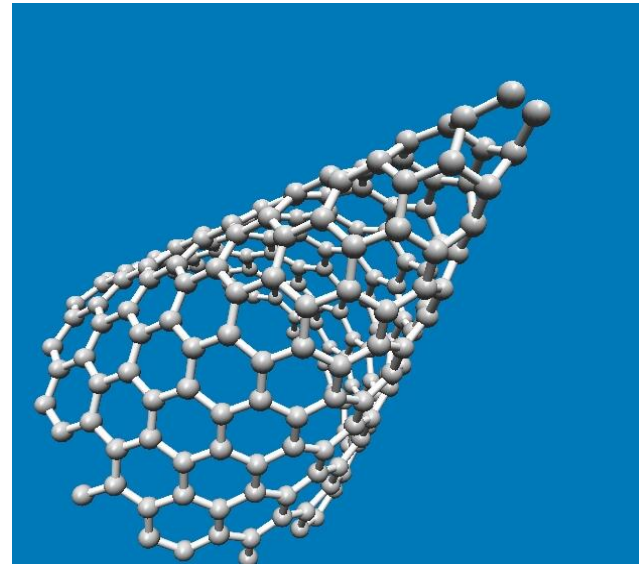
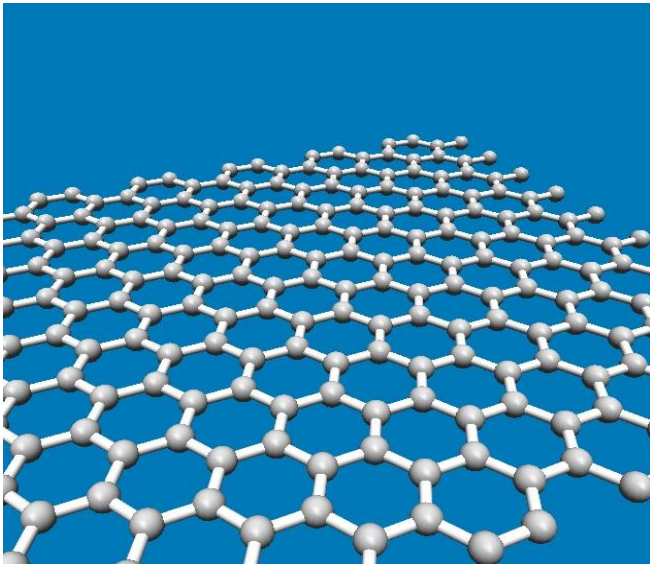
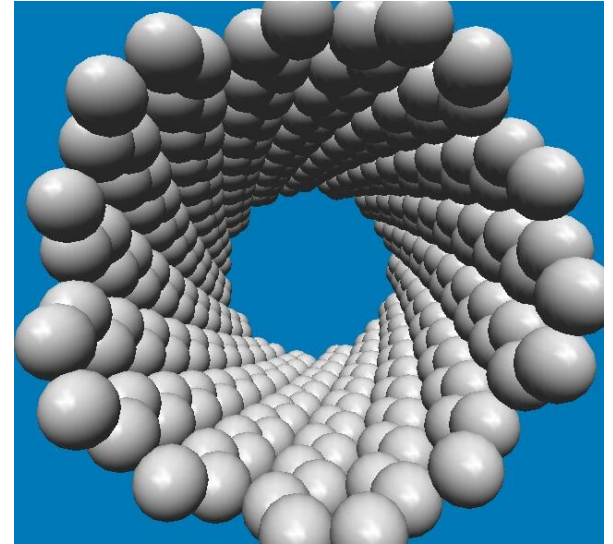
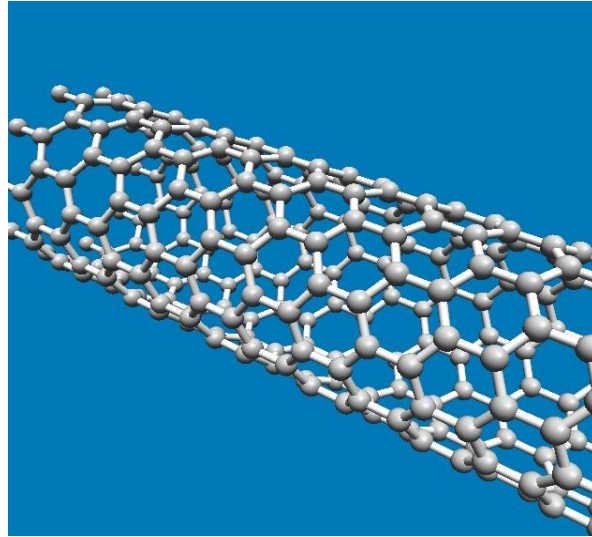
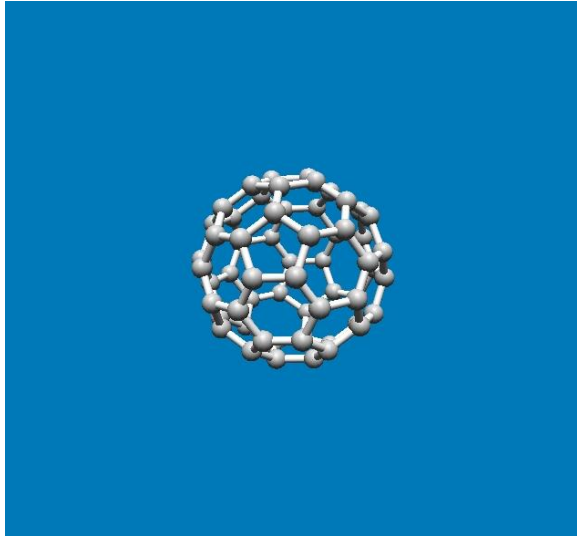


Рис. Молекула кубана  $C_8H_8$  [30], кластер  $C_{120}H_{56}$  со структурой углеродного каркаса суперкубана [30] и фрагмент решетки регтангулана

1;2-  $a=0,489$  нм,  $C-C-C$   $90^\circ \pm 15^\circ$   $\rho = 2,7 - 2,9$  г/см<sup>3</sup>

3-  $a=0,428$  нм,  $c=0.254$  нм  $C-C$   $90^\circ$

# Фуллерен, графен, УНТ



# Фуллереновые цеолиты

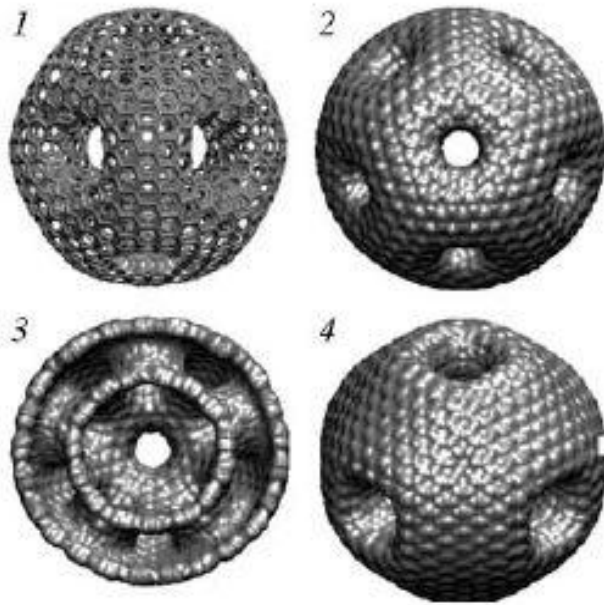


Рис. 1. Модели «фуллереновых цеолитов», содержащих гексагоны  $C_6$  и гептагоны  $C_7$ .

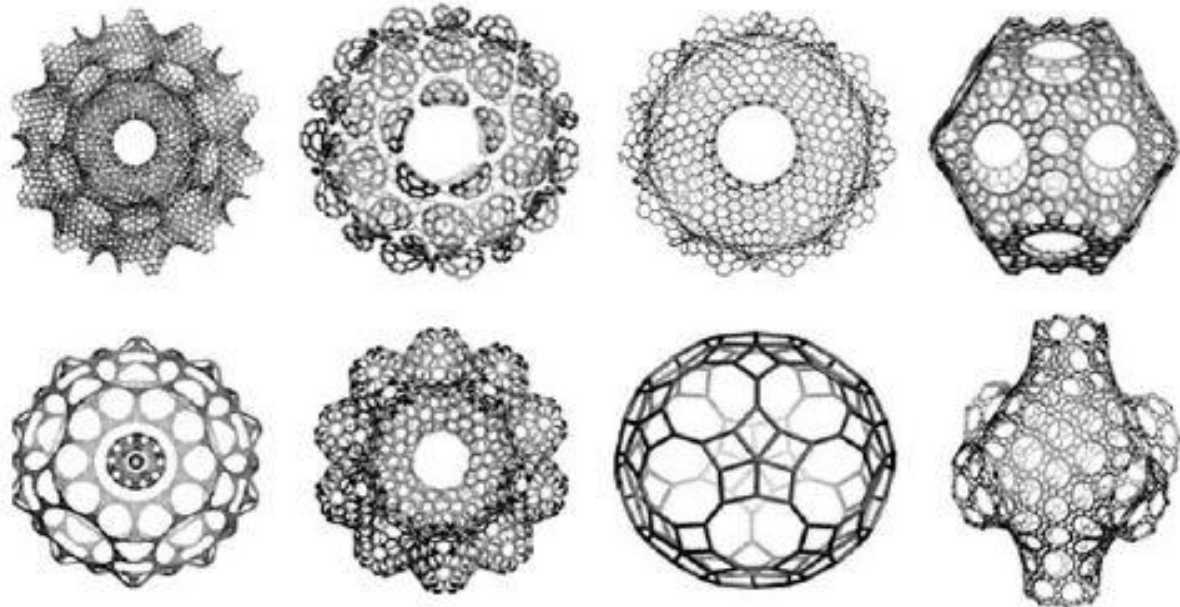


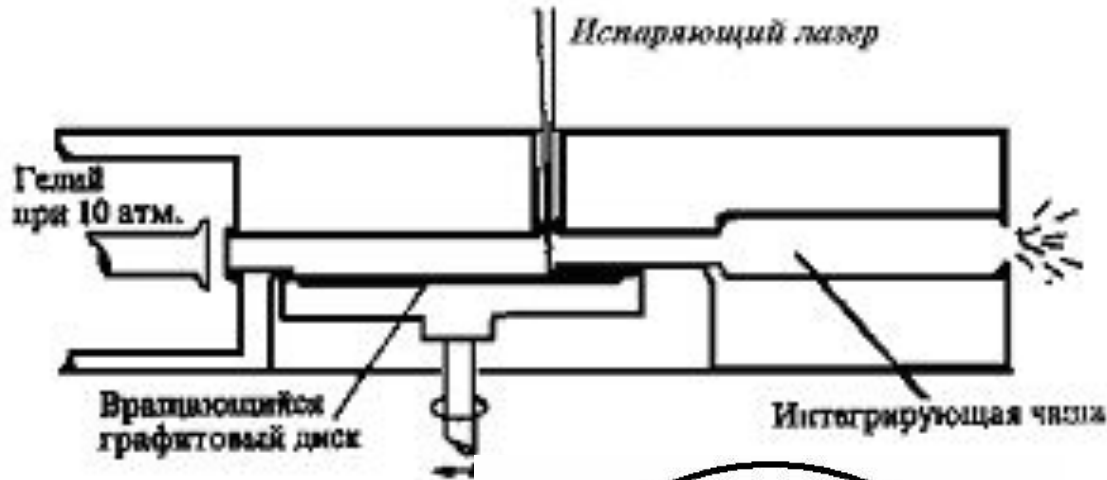
Рис. 2. Структурные формы возможных наноаллотропов углерода.

# Фуллерены

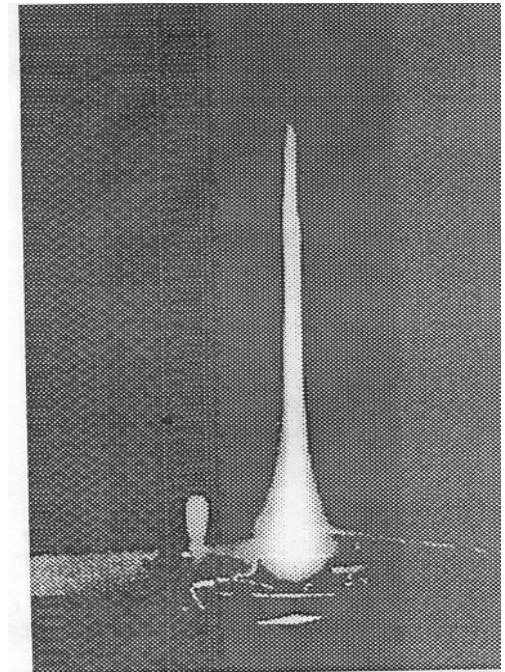
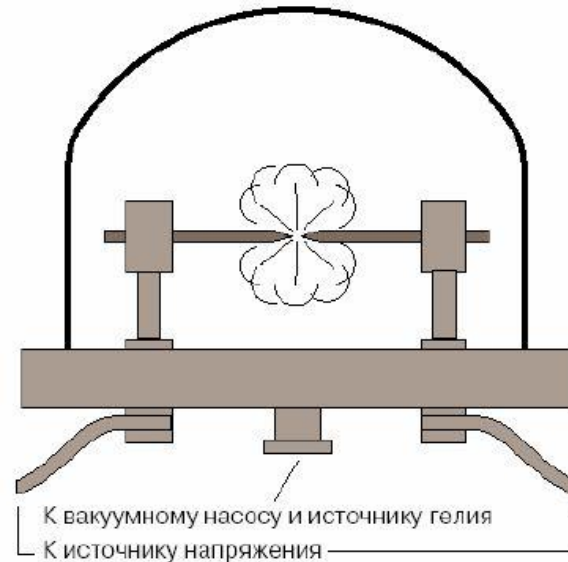
**Физика фуллеренов** — научное направление в физике по исследованию структурных, механических, электрических, магнитных, оптических свойств фуллеренов и их соединений в различных фазовых состояниях, а также изучению характера взаимодействия атомов углерода в этих соединениях, спектроскопии молекул фуллеренов, свойств и структуры систем, состоящих из молекул фуллеренов.

# Получение фуллеренов

**Дуга фуллереновая** — дуговой метод получения фуллеренов, основанный на термическом разложении графита при электролитическом нагреве графитового электрода или лазерном облучении поверхности графита.

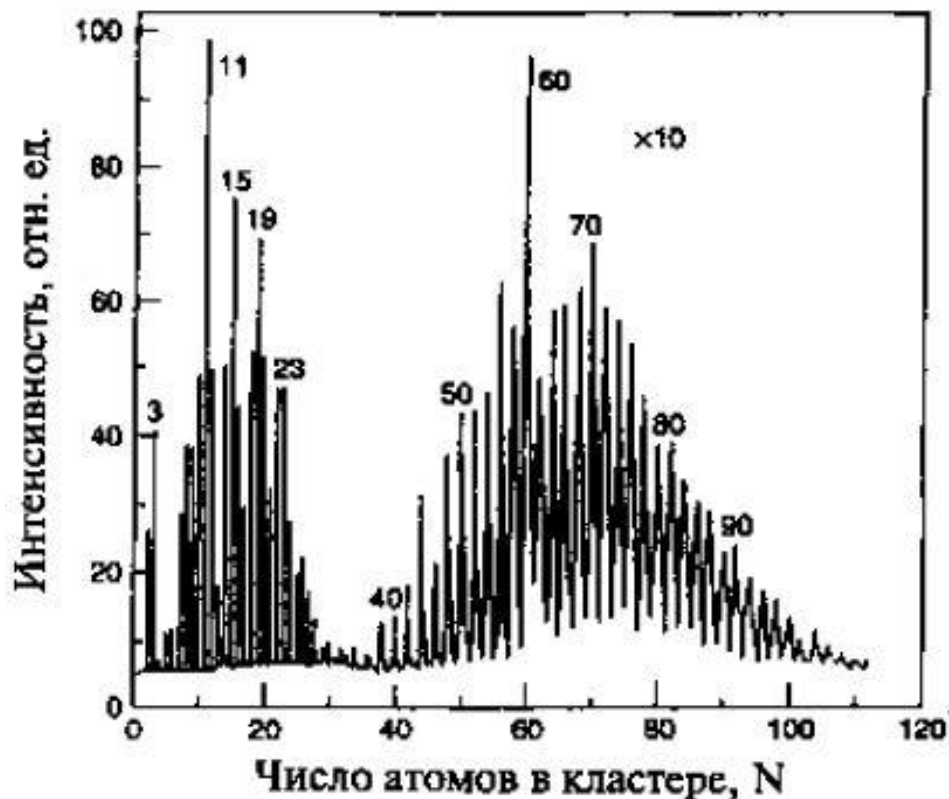


Буферный газ - гелий  
под давлением 10 атм.  
Через электроды  
пропускался  
переменный ток  $f=60$   
Гц,  $I=100\div 200$  А,  
 $U=10\div 20$  В.





# Масс-спектр кластеров углерода

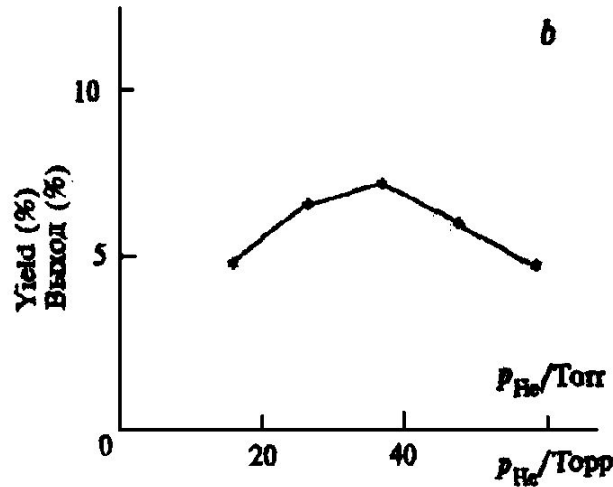
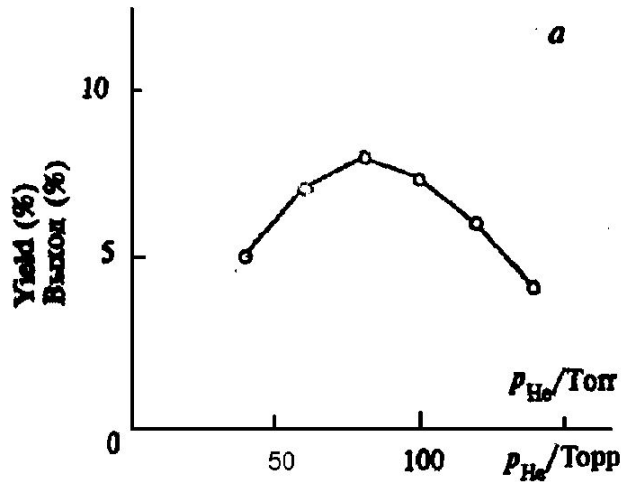


**Рис.** Масс-спектр кластеров углерода. Выделяются пики фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

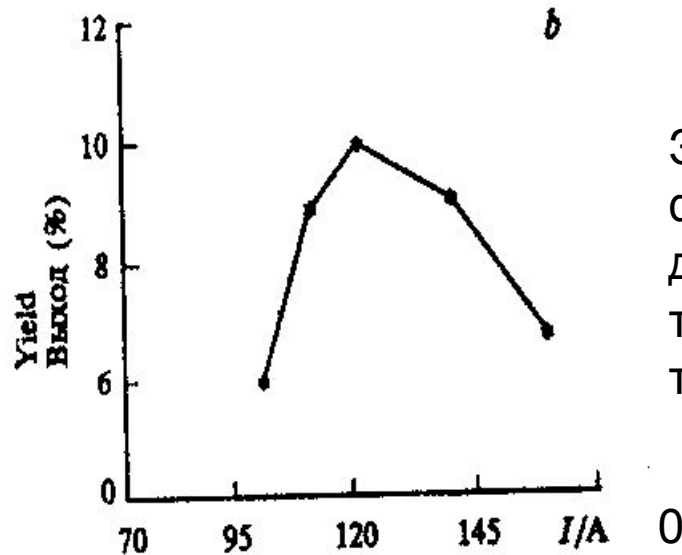
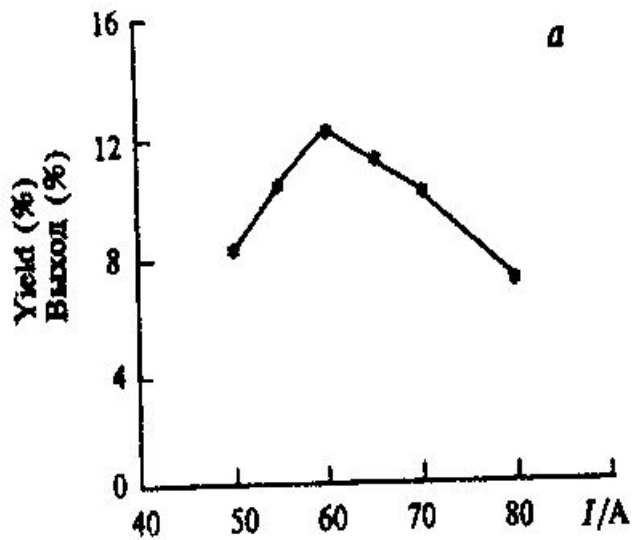
В 1985 году группа исследователей — Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам состоящими из 60 и 70 атомов углерода.

**Технология фуллеренов** — научно-практическое направление, занимающееся как методами производства фуллеренов, так и различными прикладными задачами их использования.

# Зависимость выхода фуллеренов от начальных параметров



Зависимость выхода фуллеренов от давления гелия :а- постоянный ток, б- переменный ток



Зависимость выхода фуллеренов от тока дуги: а- постоянный ток ;б- переменный ток.

# Фуллерен $C_{60}$ и его аналоги

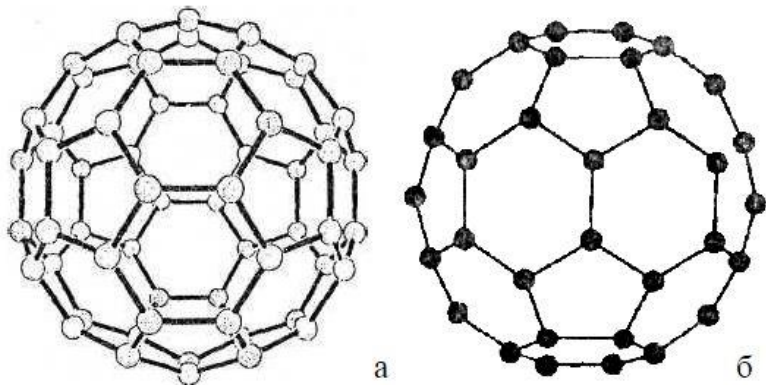


Рис. 1 Структура фуллерена  $C_{60}$  (а) и расположение атомов на его поверхности (б)

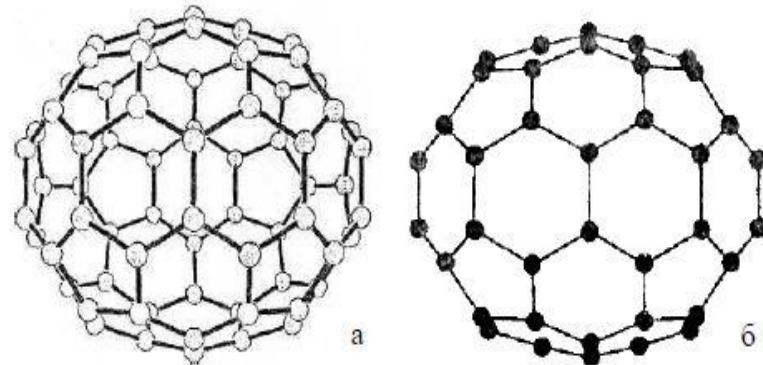
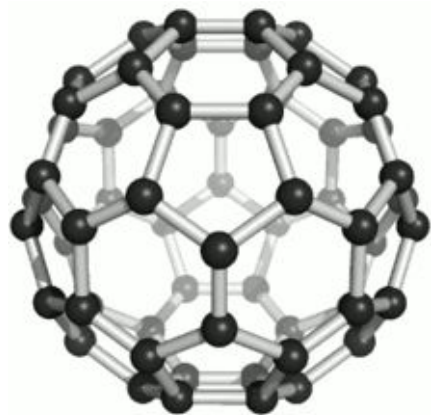


Рис. 2 Структура фуллерена  $C_{70}$  (а) и расположение атомов на его поверхности (б)



**Фуллерены** (англ. *fullerene*) — класс химических соединений, молекулы которых состоят только из четного количества атомов углерода. Химически стабильные замкнутые поверхностные структуры углерода, в которых атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, регулярным образом покрывающих поверхность сферы или сфероида.

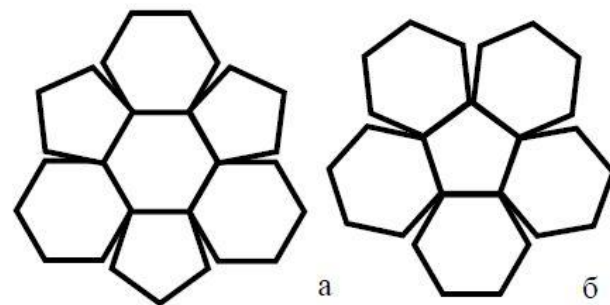
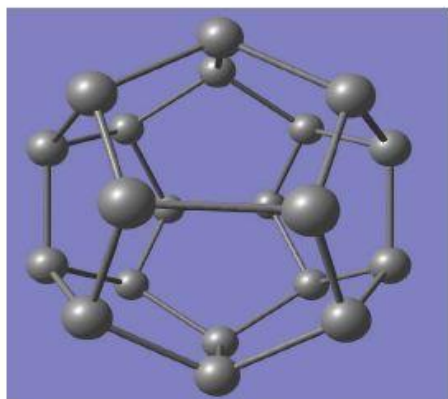
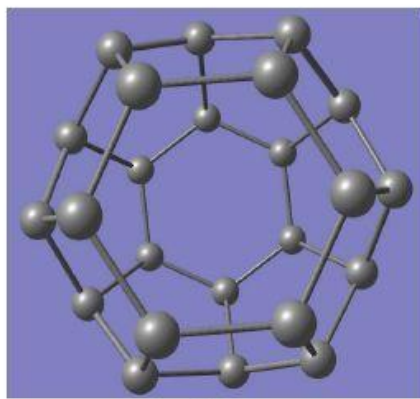


Рис. 3 Развертка поверхности фуллерена  $C_{60}$  вокруг шестиугольника (а) и пятиугольника (б)

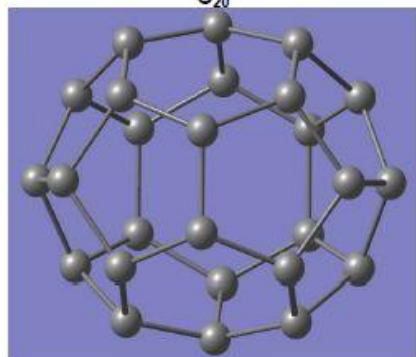
# Разновидности фуллеренов



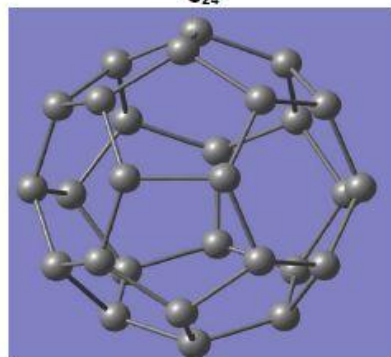
C<sub>20</sub>



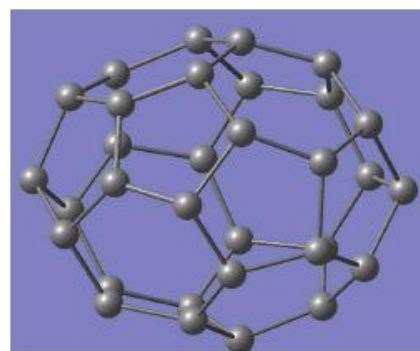
C<sub>24</sub>



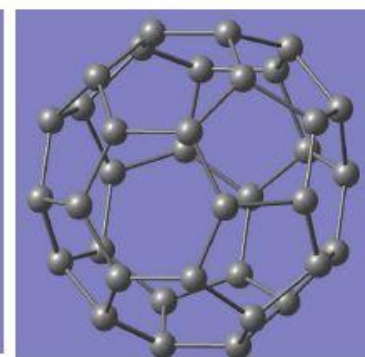
C<sub>26</sub>



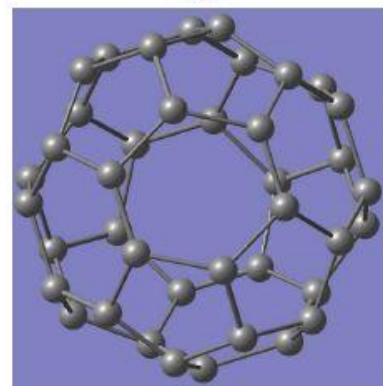
C<sub>28</sub>



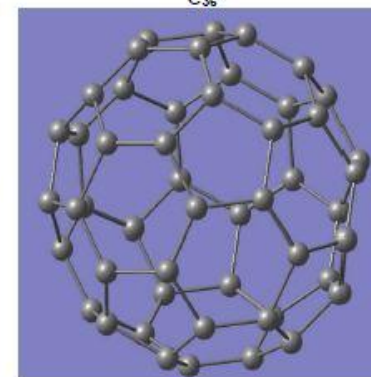
C<sub>32</sub>



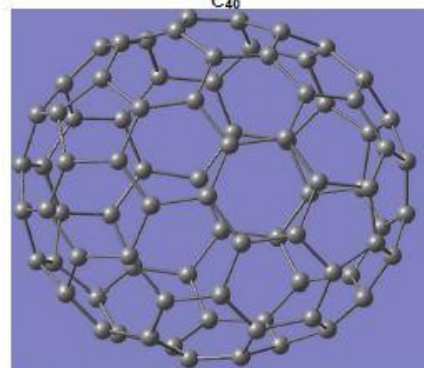
C<sub>36</sub>



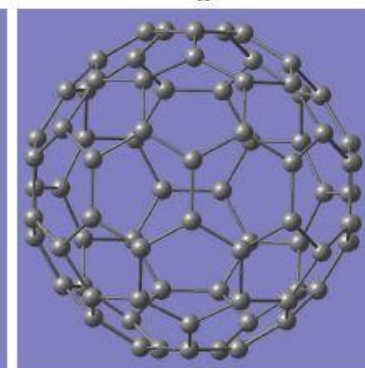
C<sub>40</sub>



C<sub>50</sub>



C<sub>84</sub>



C<sub>76</sub>

# Формирования фуллерена из фрагментов

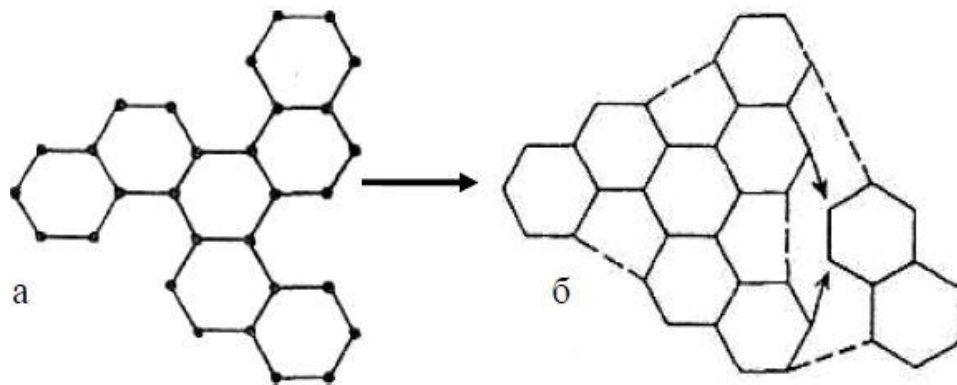


Рис. 1.1. Схема формирования фуллерена из фрагментов, содержащих шестиугольники  
а – отдельные фрагменты структуры,  
б – объединение фрагментов

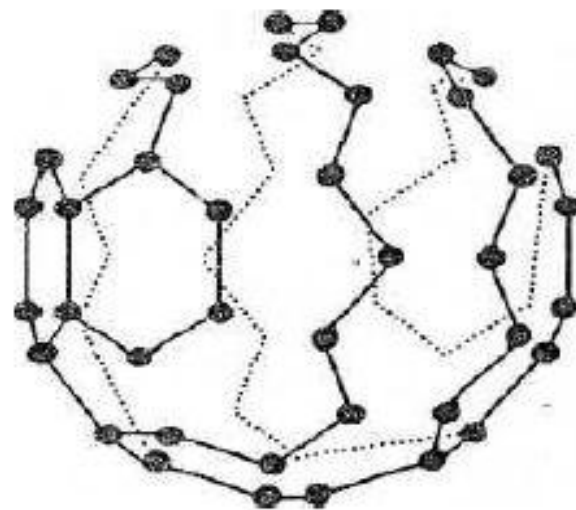


Рис. 2. Схема формирования фуллерена из атомных цепочек

**Синергетика** (греч. *син* — совместное и *эргос* — действие) — научное направление, изучающее общие закономерности, которые управляют процессами самоорганизации в различных системах: биологических, технических, химических и др.

# Формирования фуллерена из фрагментов

Схема образования фуллерена  $C_{60}$  согласно модели “сборки из колец”

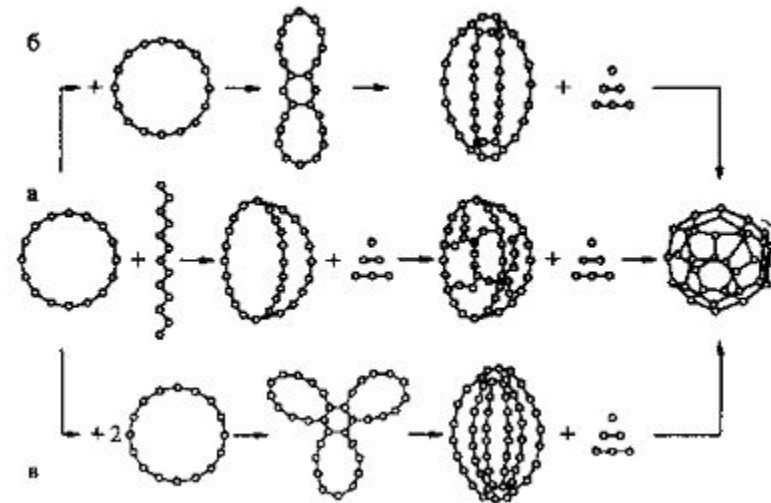
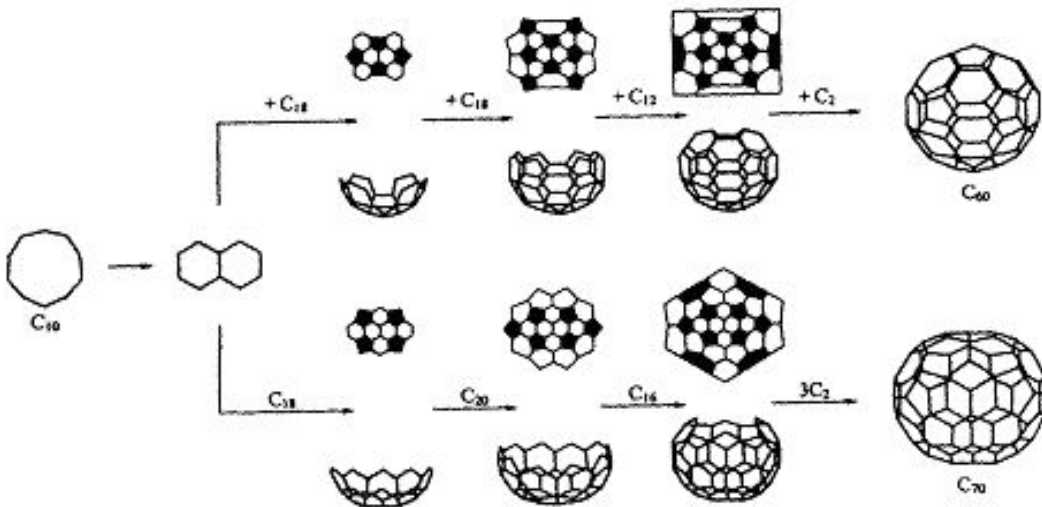
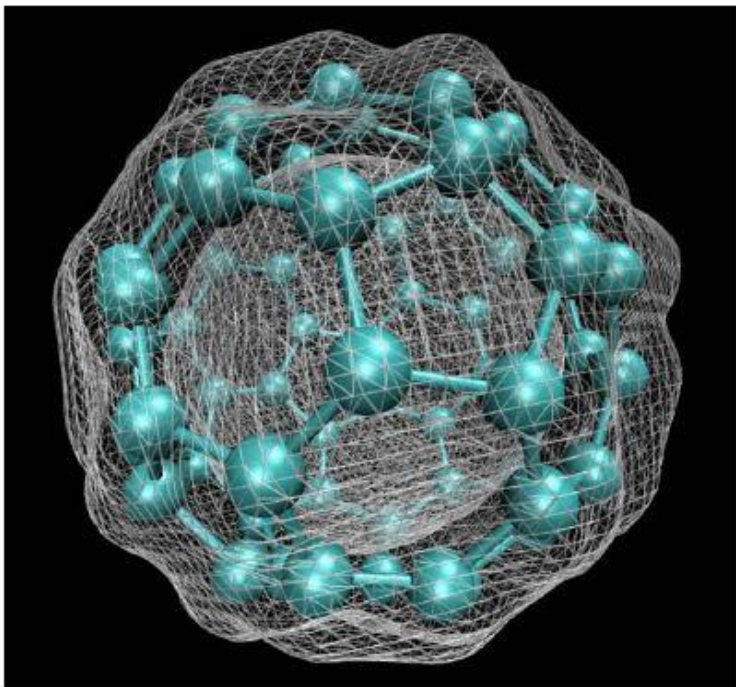


Схема роста углеродного кластера, учитывающая следующие этапы: цепочка-кольцо-трёхмерный полициклический кластер-трансформация в фуллерен. Показаны различные возможности образования трёхмерного полициклического кластера: (а) цепочка+кольцо –трёхмерный трёхциклический кластер-трёхмерный полициклический кластер;(б) два кольца-плоский бициклический кластер-трёхмерный полициклический кластер;(в) три кольца – плоский трёхциклический кластер-трёхмерный полициклический кластер

# Электронные плотности фундамент



*Электронная плотность* —  
плотность вероятности обнаружения  
электрона в данной точке  
пространства.

C<sub>60</sub>

Изоповерхность основного электрон-  
ной плотности основного состояния  
(DFT, CPMD)

**Сигма ( $\sigma$ )-, пи ( $\pi$ )-связи** — приближенное описание видов ковалентных связей в молекулах различных соединений,  $\sigma$ -связь характеризуется тем, что плотность электронного облака максимальна вдоль оси, соединяющей ядра атомов. При образовании  $\pi$ -связи осуществляется так называемое боковое перекрывание электронных облаков, и плотность электронного облака максимальна «над» и «под» плоскостью  $\sigma$ -связи.

# Инкапсулированный фуллерен

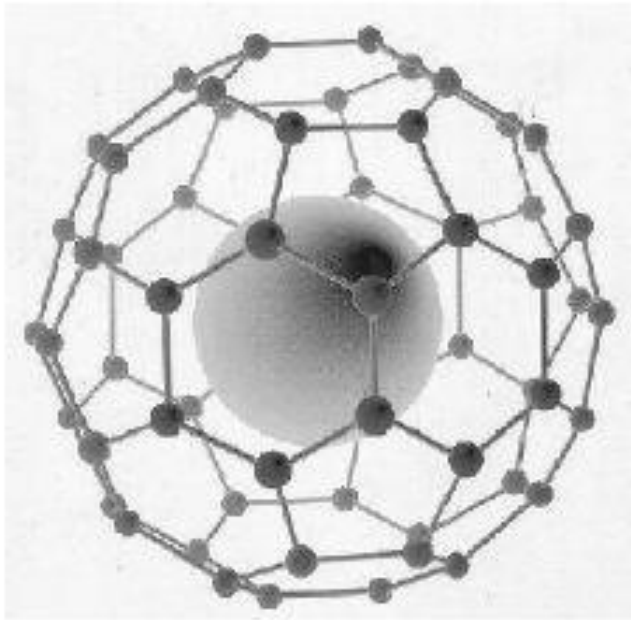


Рис. . . . Эндодральный комплекс  
 $\text{La@C}_{60}$

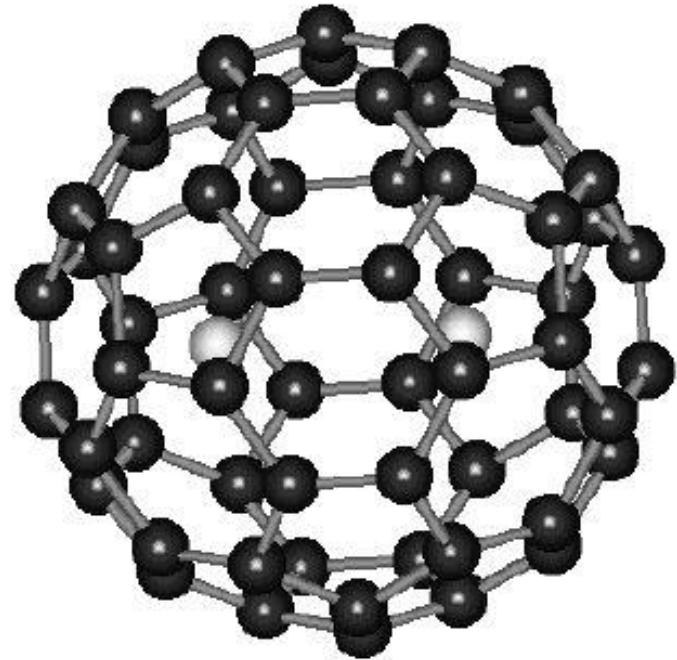
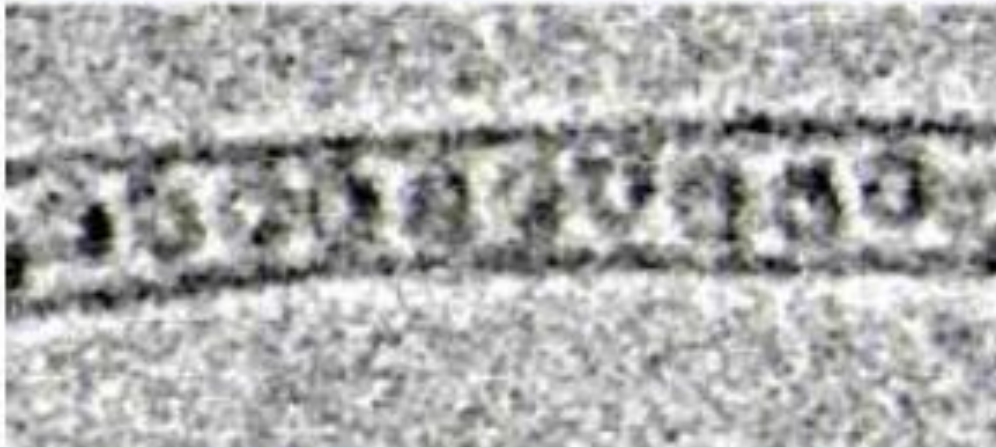
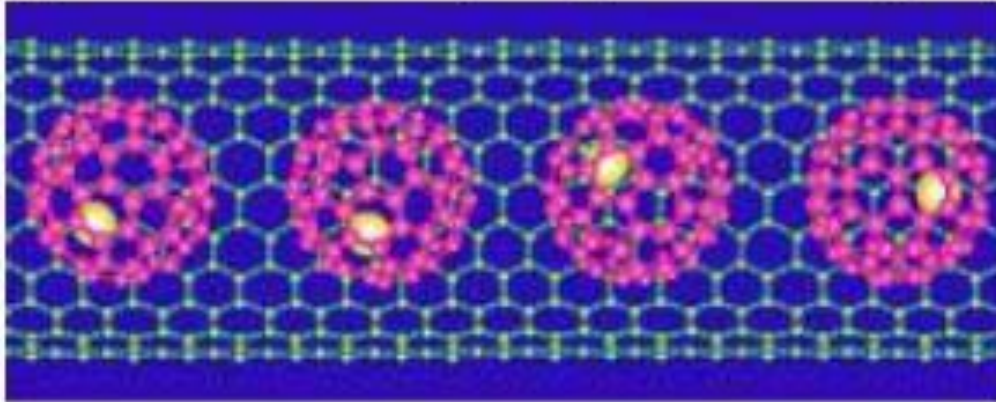


Рис. . . . Эндодральный комплекс  
 $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$

В 1985 году, в самом начале истории фуллеренов, английский ученый Г. Крото высказал предположение о том, что внутри фуллереновой сферы можно помещать атомы различного сорта.



# Инкапсуляция фуллерена



Фуллерены внутри нанотрубки

**Инкапсуляция** (лат. in-в, capsula- коробочка ; итал. incapsulare - закупоривать)  
Изоляция, закрытие чего-либо мешающего, ненужного, вредного с целью исключения отрицательного влияния на окружающее.

# Аддукты на основе фуллерена $C_{60}$

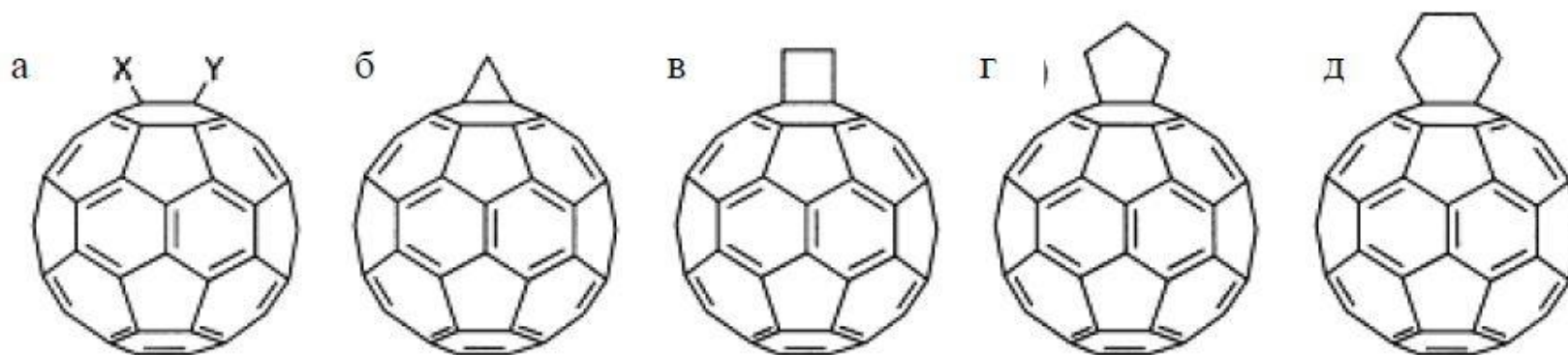


Рис. 5.12. Схемы синтеза аддуктов на основе фуллерена  $C_{60}$  с использованием 6,6-кольцевых соединений [5]

а – открытая структура, б – 3-членное кольцо, в – 4-членное кольцо, г – 5-членное кольцо,  
д – 6-членное кольцо

**Аддукт** (от лат. adductus-приведенный, притянутый) — химическое соединение АВ, образующееся в результате взаимодействия соединений А и В, при котором не происходит какого-либо отщепления фрагментов, продукт присоединения молекул друг к другу.

# Фуллерен содержащие полимеры

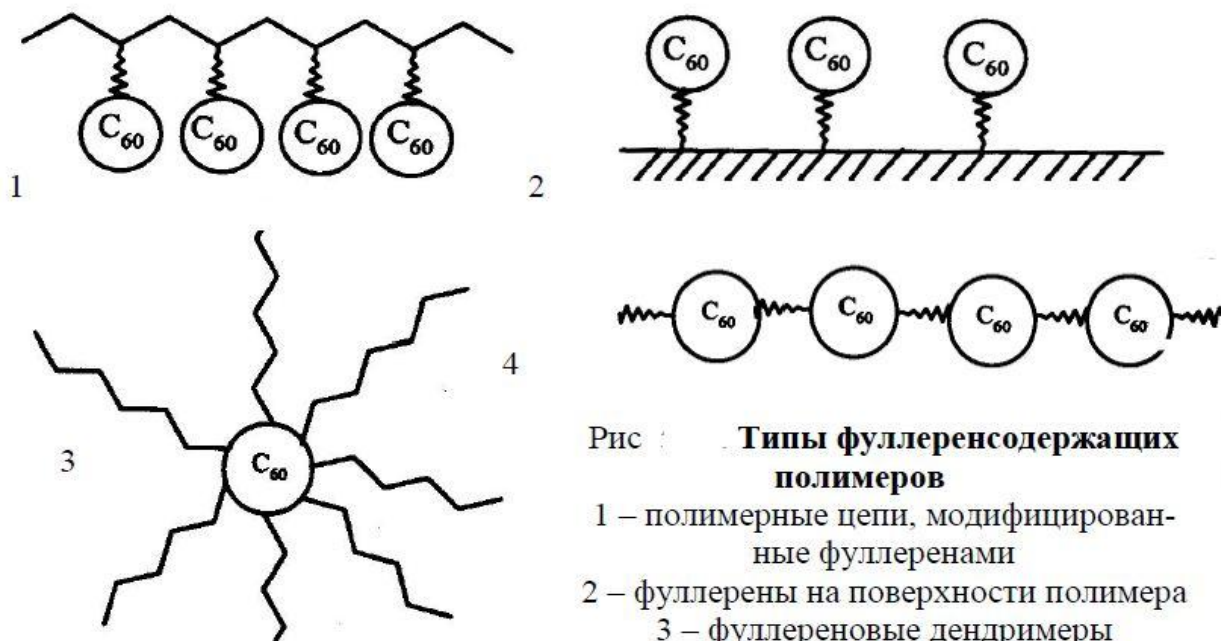


Рис. : Типы фуллеренсодержащих полимеров

- 1 – полимерные цепи, модифицированные фуллеренами
- 2 – фуллерены на поверхности полимера
- 3 – фуллереновые дендримеры
- 4 – фуллереновые сополимеры

**Химия фуллеренов** — научно-практическое направление химии, занимающееся созданием и изучением класса фуллеренов. По концепциям и методам исследования во многом принципиально отличается от традиционной химии.

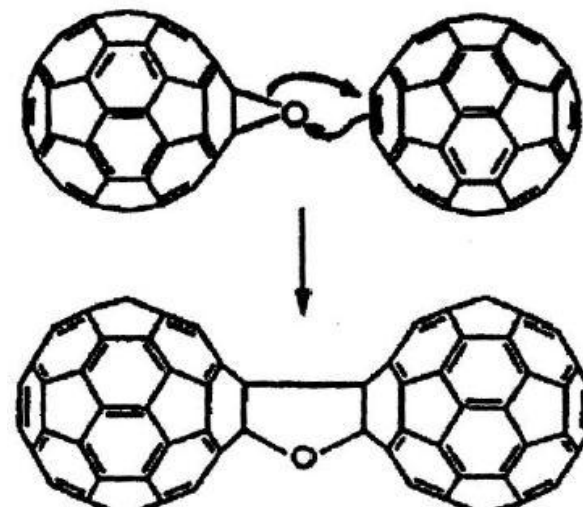
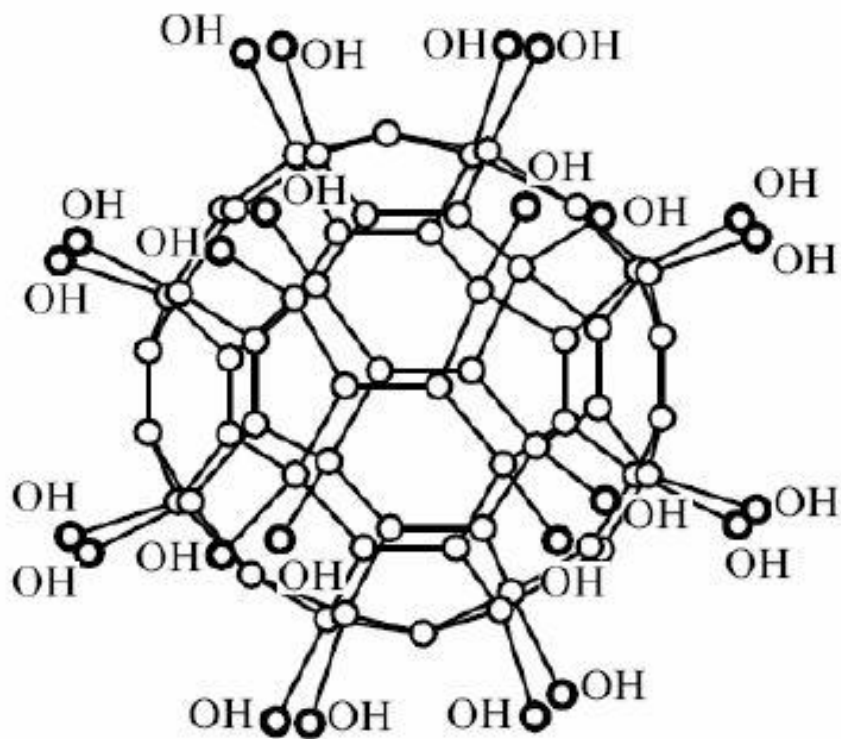


Рис. : Схема образования димерного оксида  $C_{120}O$  [3]

# Водорастворимые фуллерены



# Углеродные луковицы

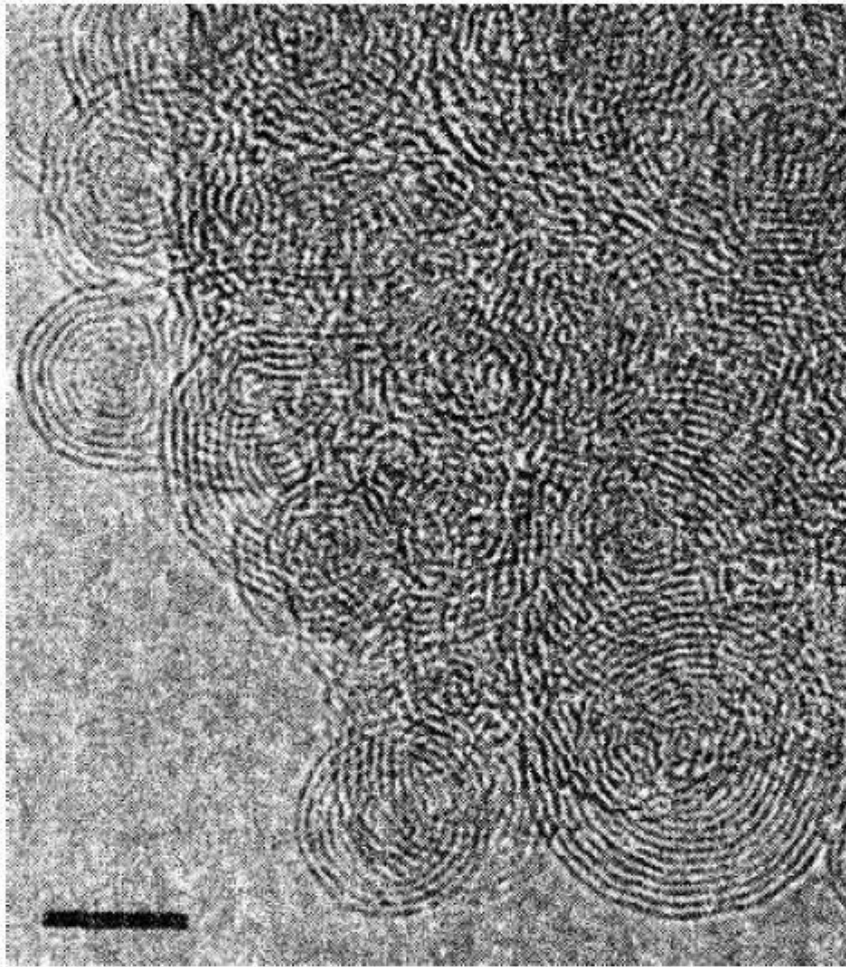


Рис. 1.1. Углеродные луковицы  
Масштабная шкала 5 нм

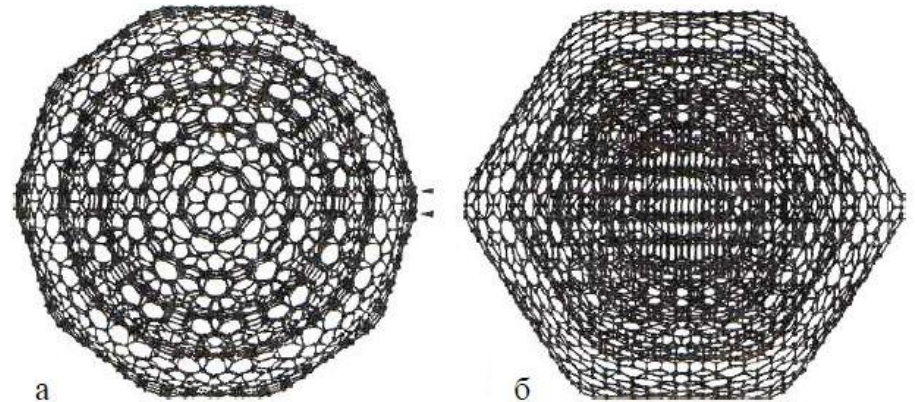
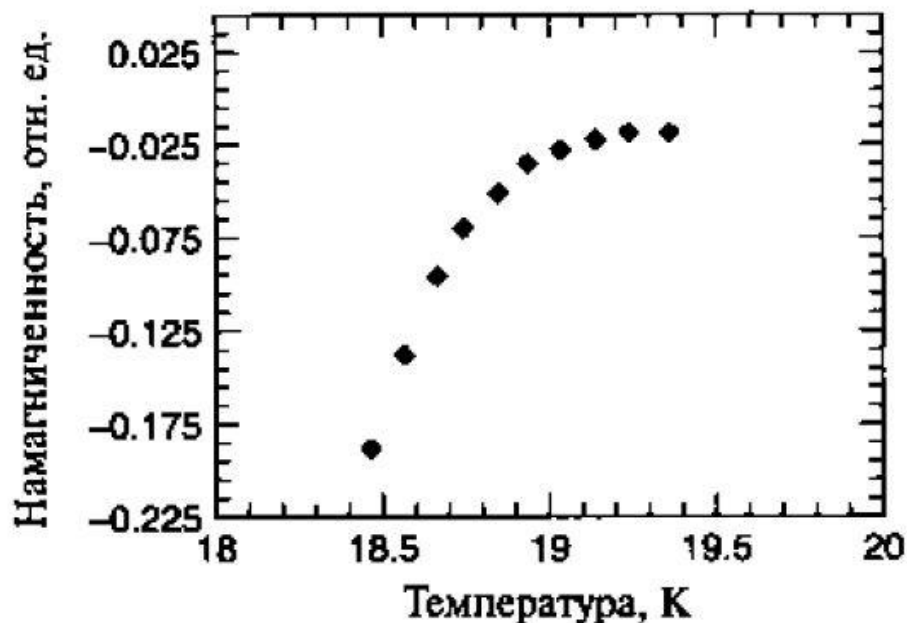


Рис. Проекции углеродной луковицы с пятью оболочками из концентрических фуллеренов вдоль осей симметрии  $C_5$  (а) и  $C_2$  (б)

Термин — **углеродные луковицы** был введен в 1992 году бразильским ученым Д. Угартэ, который впервые осуществил синтез структур, состоящих из набора концентрических углеродных каркасных оболочек с формой, близкой к сферической.

# Сверхпроводимость фуллеренов



**Рис.** — Кривая намагниченности  $K_3C_{60}$  от температуры демонстрирует переход в сверхпроводящее состояние.

Структура  $RbCs_2C_{60}$  становится сверхпроводящей уже при 33 К, а сплав  $RbTlC_{60}$  — при 42,5 К. Вероятно, в ближайшем будущем могут быть достигнуты температуры порядка 100 К.

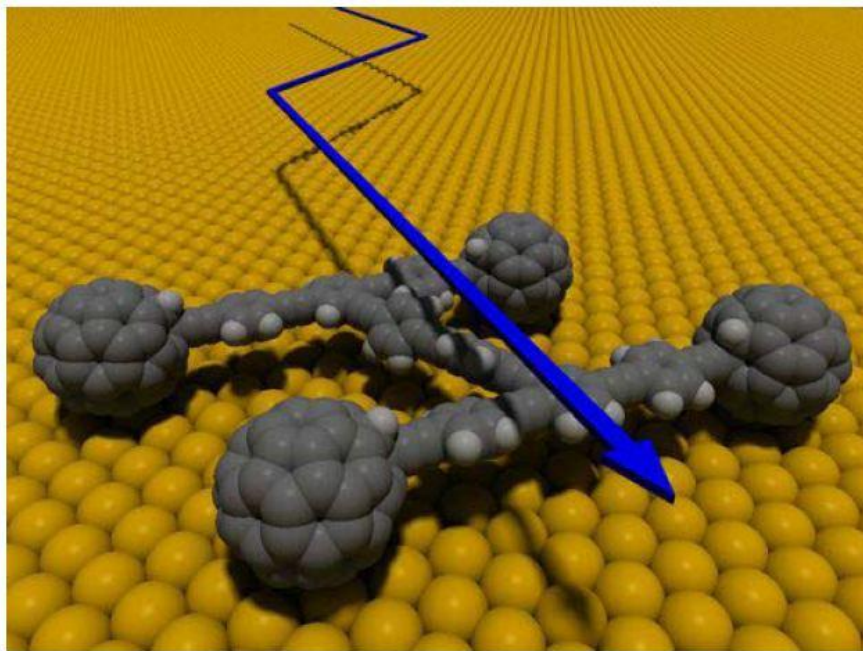
**Сверхпроводники**, вещества, в которых при понижении температуры до некоторой критической величины  $T_c$  обнаруживается явление сверхпроводимости — их электрическое сопротивление полностью исчезает.

Очень интересные результаты были получены при добавлении калия или натрия в кристаллические пленки  $C_{60}$ . Оказалось, что добавка щелочного металла приводит к повышению электрической проводимости таких пленок на несколько порядков. При этом состоянию с металлической проводимостью отвечает структура  $K_3C_{60}$ , где К — атом щелочного металла.

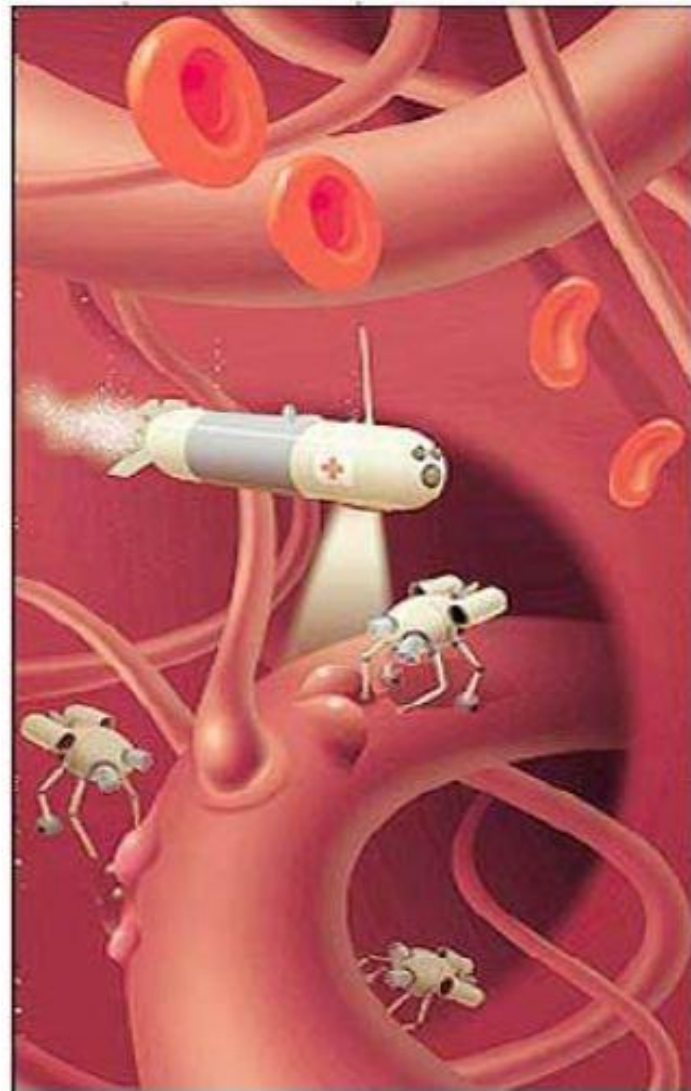
# Применение фуллеренов

- Аккумуляторные батареи
- Оптические затворы
- Запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации
- Присадки для ракетного топлива, смазочные материалы
- Противораковые медицинские препараты
- Фотоприемники и оптоэлектронные устройства
- Катализатор роста, алмазных и алмазоподобных пленок
- Краситель для копировальных машин
- Синтез металлов и сплавов с новыми свойствами

# Наномашины на фуллеренах



*Наноробот (нанобот)* — кибернетическое устройство нанометрических масштабов, изготовленное с атомарной точностью. Обладает функциями движения, обработки и передачи информации, а также выполнения программ.



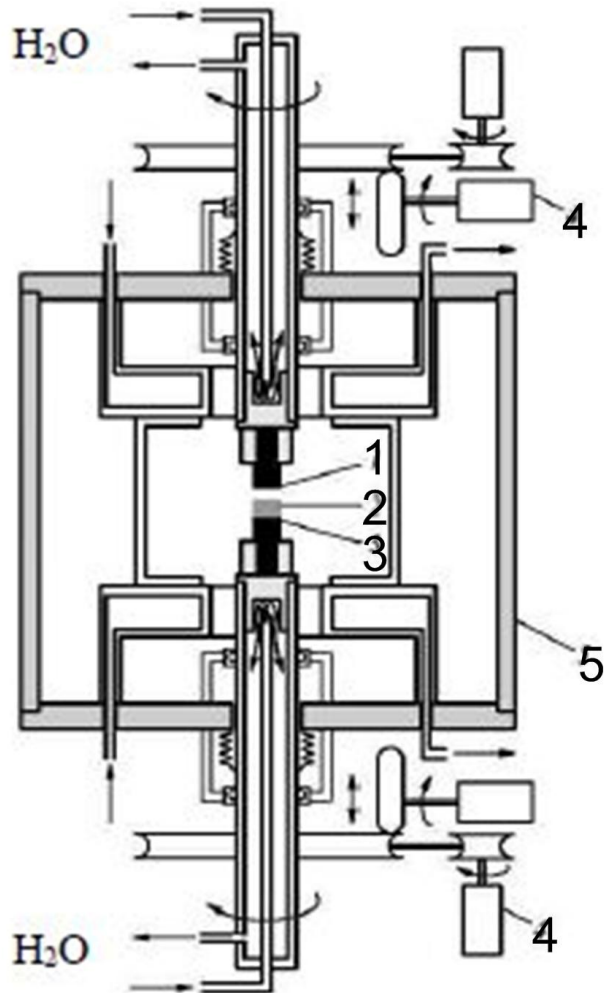
Медицинские нанороботы в представлении художников



# Нанотрубки

- **Нанотрубка** (англ, *carbon nanotube*, **CNT**) — трубка нанометрических размеров, состоящая из отдельных атомов углерода и имеющая искусственную структуру. Предназначена для коммуникаций, передачи энергии и сигналов, а также построения новых материалов на базе углерода.

# Получение нанотрубок



1. Графитовый анод.
2. Осадок содержащий нанотрубки.
3. Графитовый катод.
4. Устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне.
5. Стенка камеры.
  - Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения.

Рис. . Схема электродуговой установки для получения нанотрубок

# Каталитический синтез УНТ

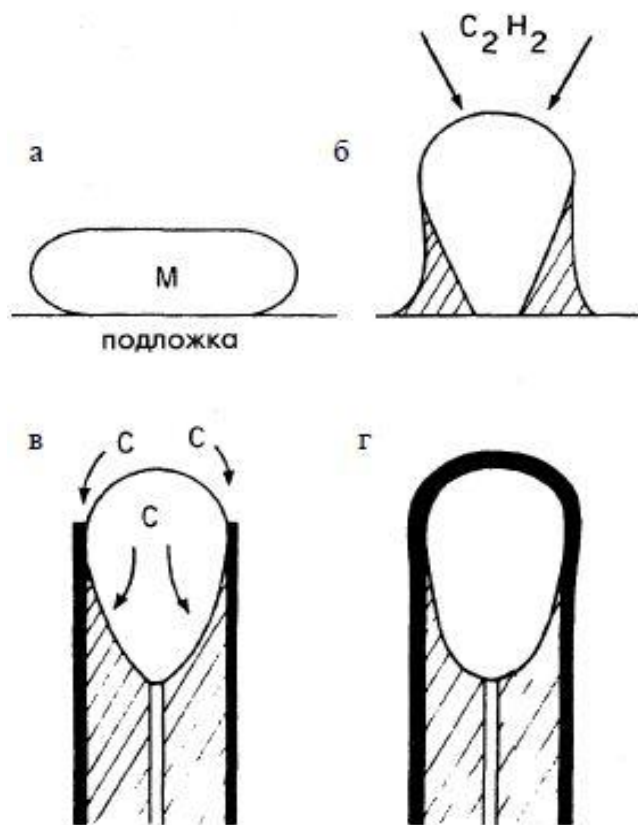


Рис. Схем каталитического синтеза многослойных нанотрубок

- а – исходная частица металла на подложке,
- б – разложение углеводорода,
- в – диффузия углерода сквозь металлы и рост стенки нанотрубки,
- г – завершение формирования нанотрубки

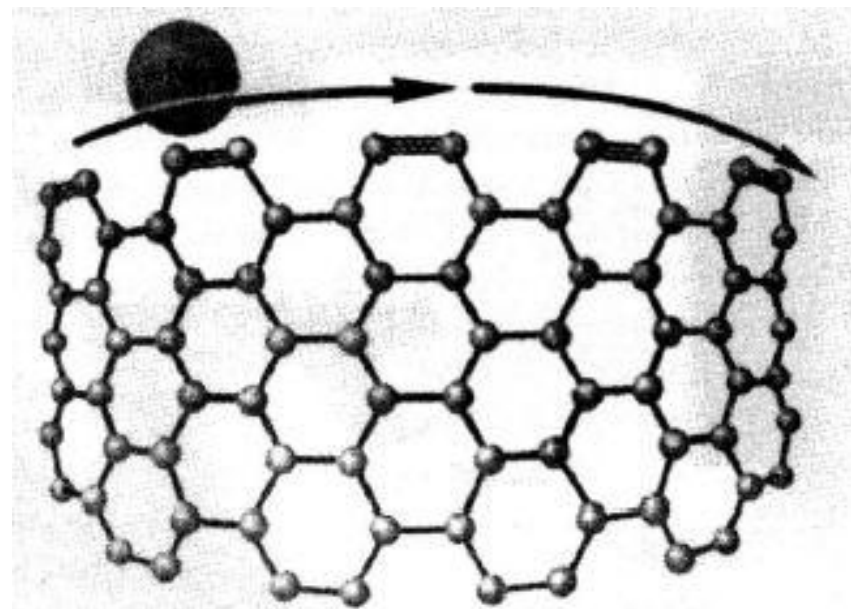
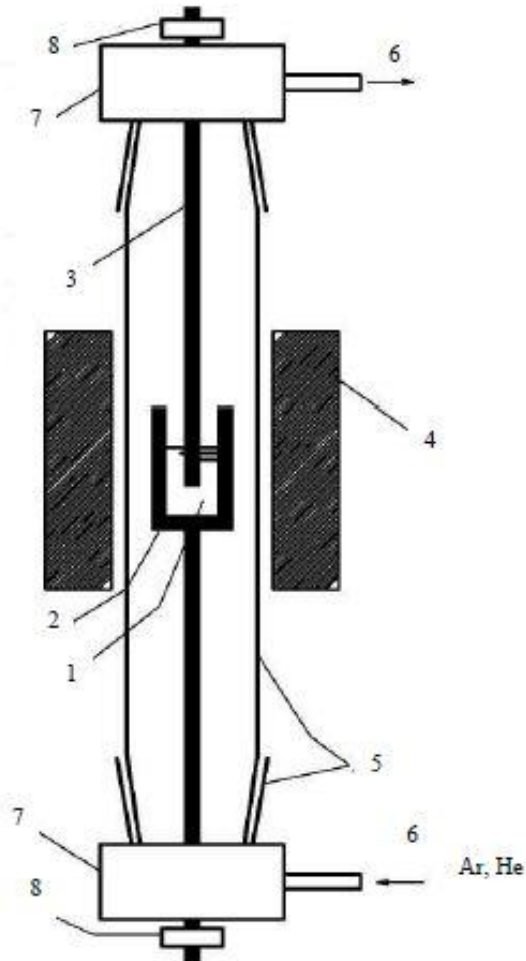


Рис. “Самокатный” механизм каталитического роста нанотрубок кресельного тип.

# Электролитический синтез нанотрубок



- 1- Жидкий электролит.
- 2- Графитовый анод
- 3- Графитовый катод
- 4- Печь
- 5- Кварцевая трубка
- 6- Трубка для прокачивания газа.
- 7- Медные фланцы.
- 8- Уплотнительные кольца.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для электролитического синтеза нанотрубок.

1 – жидкий электролит; 2 – графитовый анод с отверстием; 3 – графитовый катод; 4 – печь; 5 – кварцевая трубка; 6 – трубки для прокачивания газа; 7 – медные фланцы; 8 – уплотнительные кольца

# Виды нанотрубок

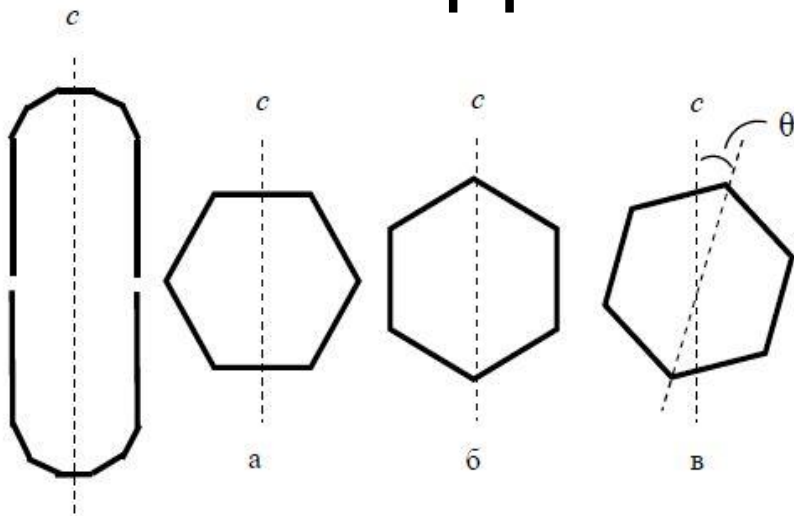
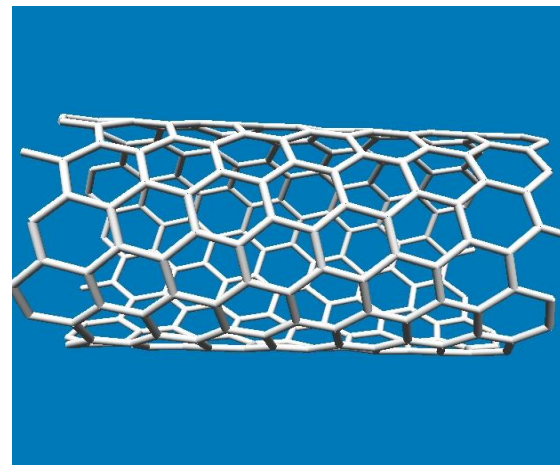
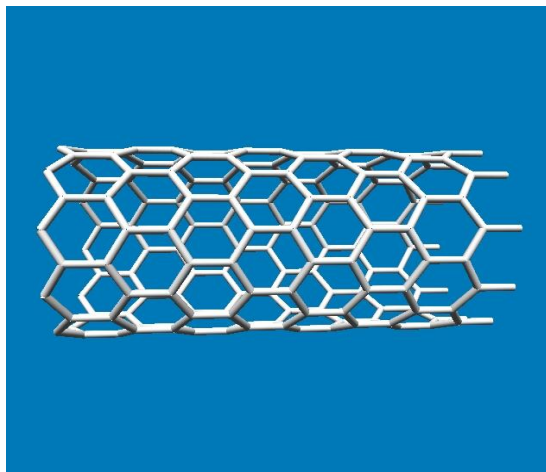
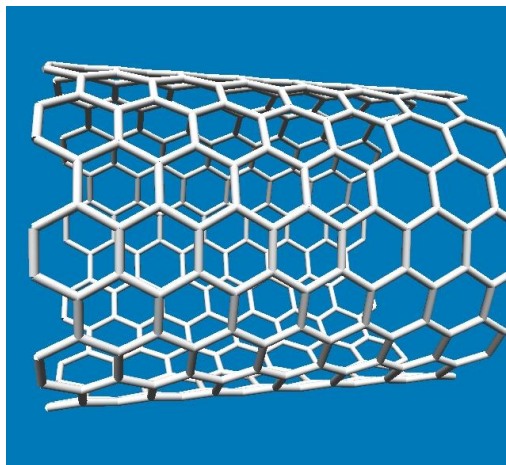
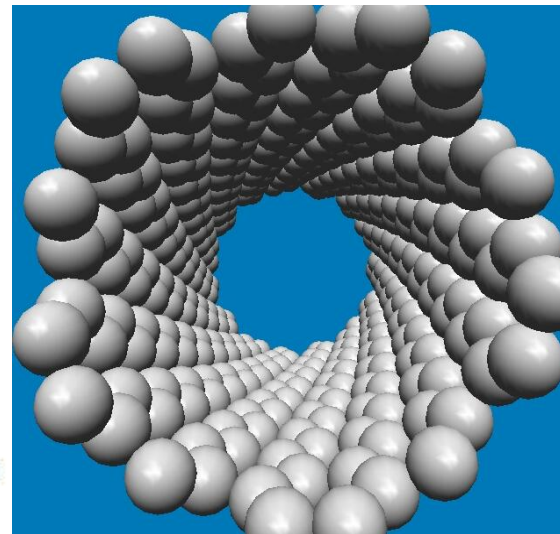


Рис. . . . . Различные расположения шестиугольников боковой поверхности нанотрубок относительно продольной оси  $c$

а – структура типа “кресло”, б – структура типа “зигзаг”, в – хиральная структура



# Модель образования УНТ

$$C = na_1 + ma_2$$

$$\sin \theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}$$

$n \geq m$  – целые числа

$n = m = 1$  – типа "кресло" УНТ

$m = 0$  – типа "зигзаг" УНТ

$n \neq m$  – хиральные УНТ

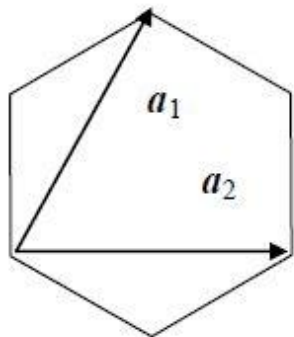


Рис. Базисные векторы элементарной ячейки графенового листа

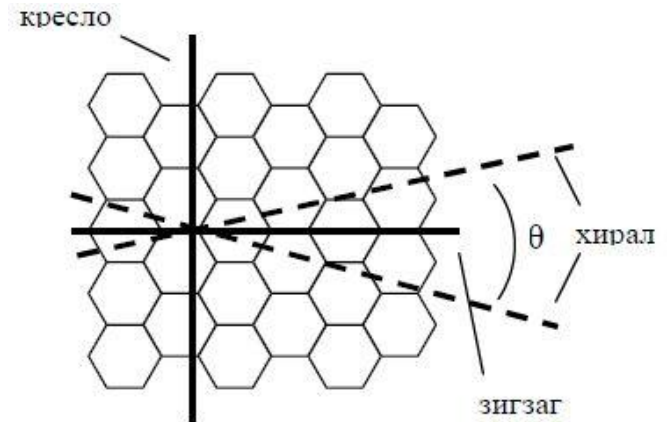


Рис. Модель образования нанотрубок различных типов при свертывании в цилиндр листа графена

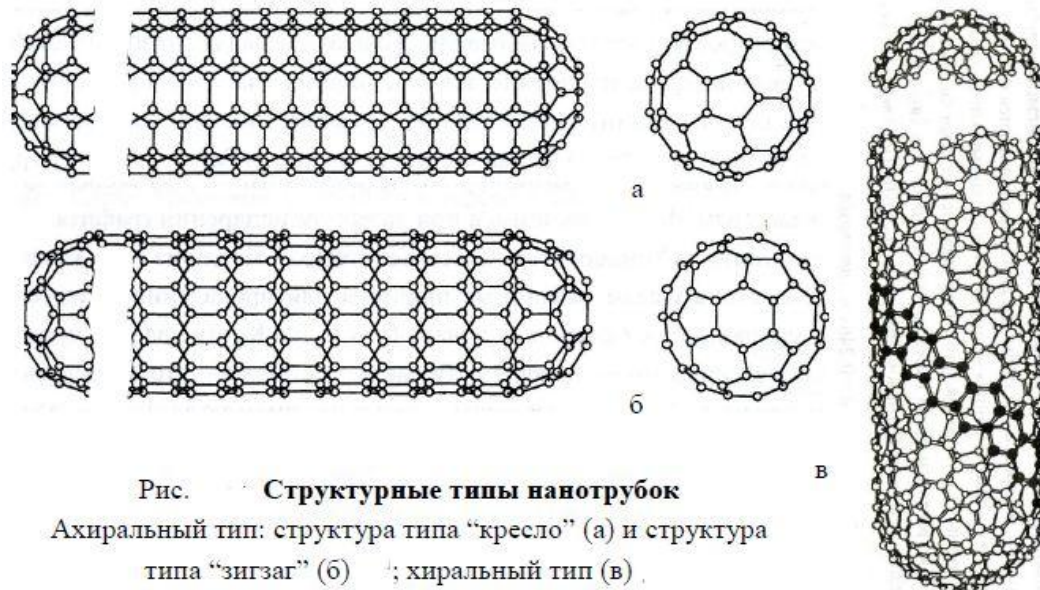


Рис. Структурные типы нанотрубок  
Ахиральный тип: структура типа "кресло" (а) и структура типа "зигзаг" (б); хиральный тип (в)

# Многослойные УНТ

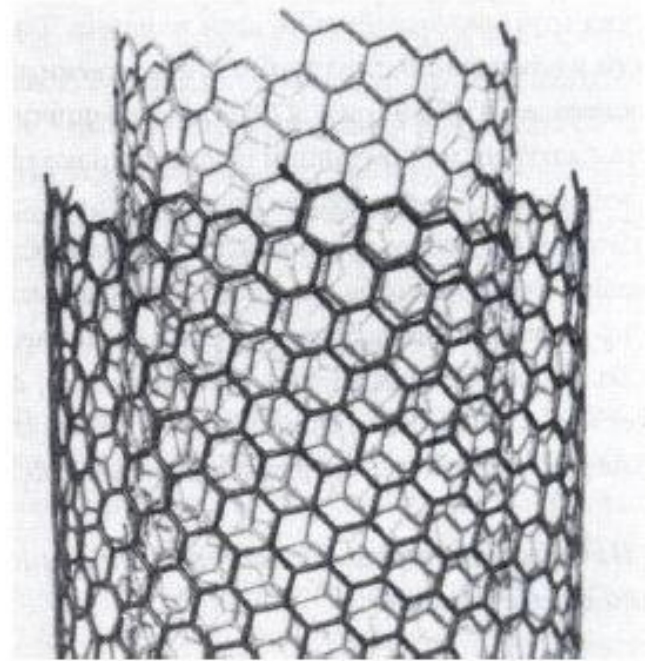
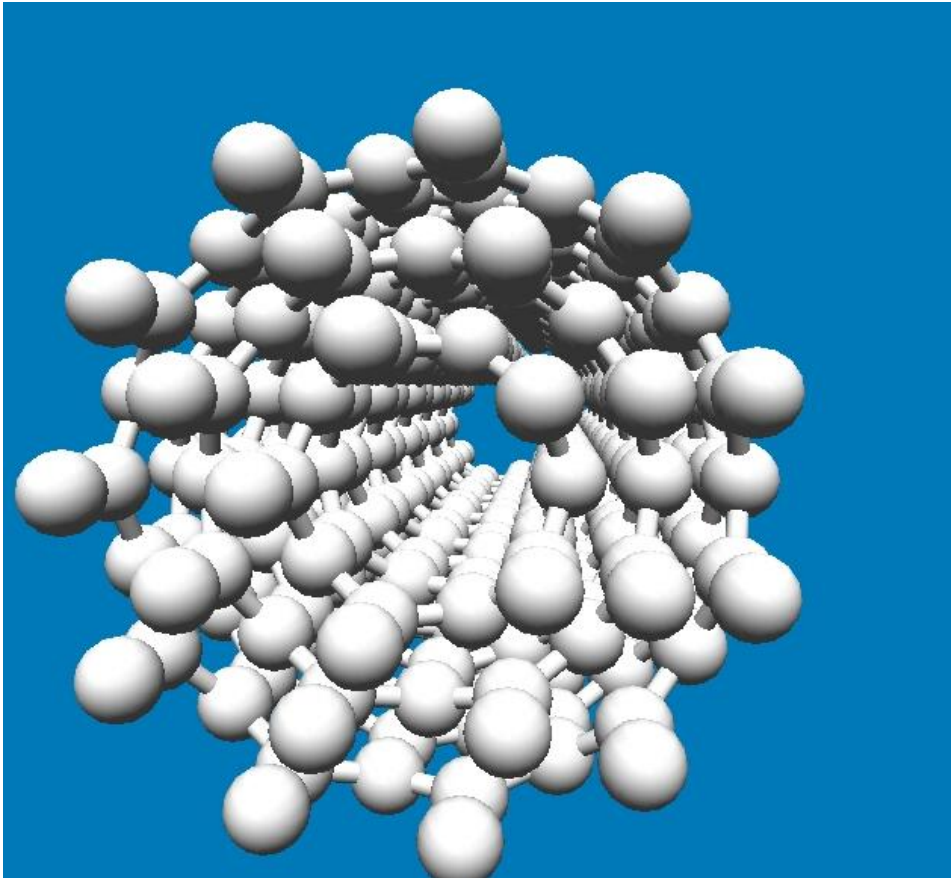
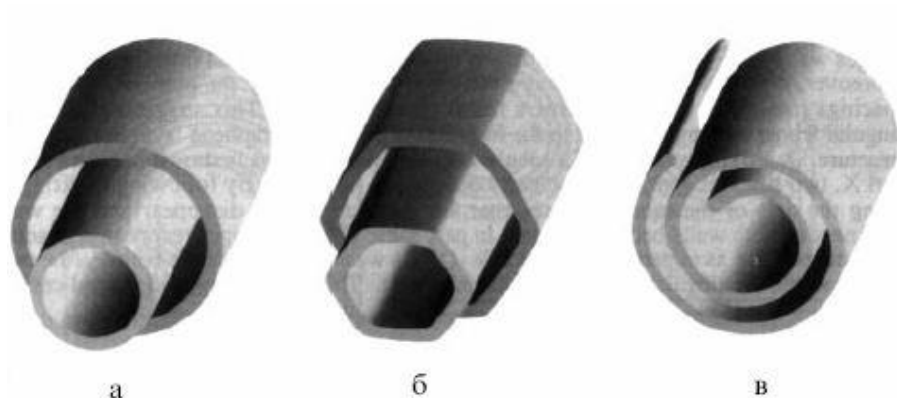


Рис.      **Формирование спиральной нанотрубки на ступеньках, расположенных на ее растущих концах**

# Виды многослойных УНТ



Модели поперечных структур многослойных нанотрубок:

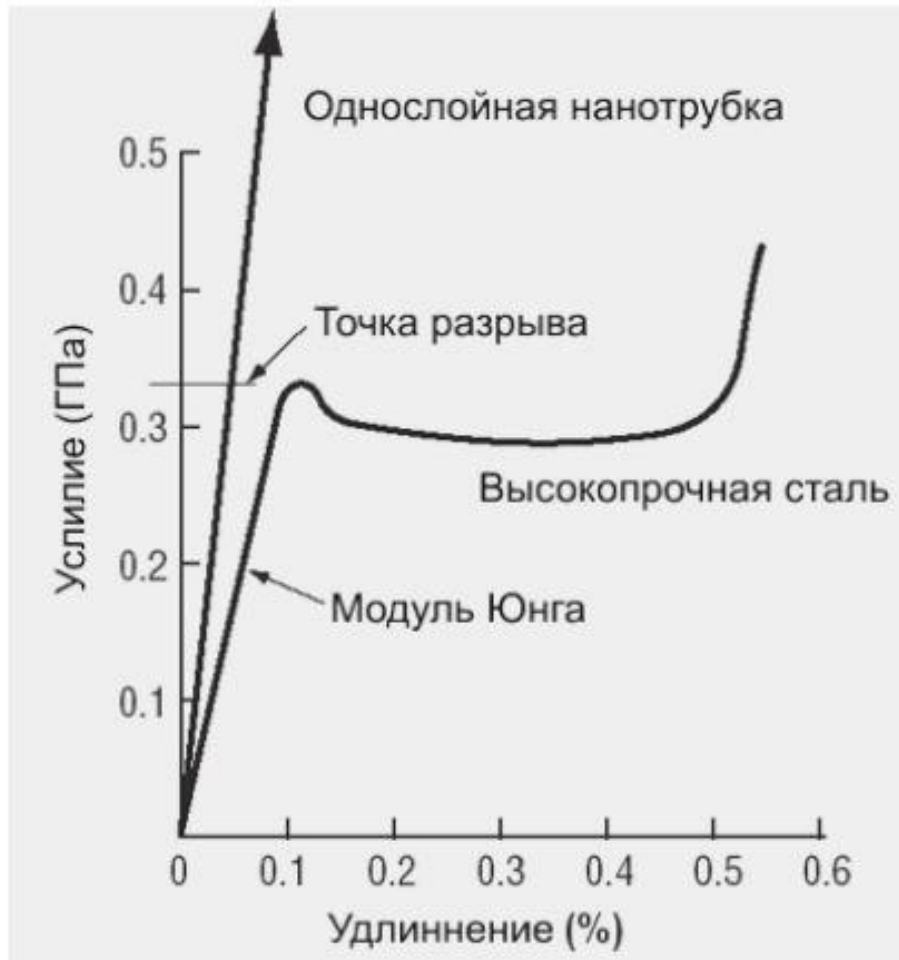
- а) – русская матрешка
- б) – шестигранная призма
- в) – свиток



Поверхность нанотрубок при сильном увеличении



# Механические свойства УНТ



**Модуль Юнга**

УНТ – 1,28 -1,8 ТПа

Сталь – 0,21 ТПа

Эбонит- 3-5 ГПа

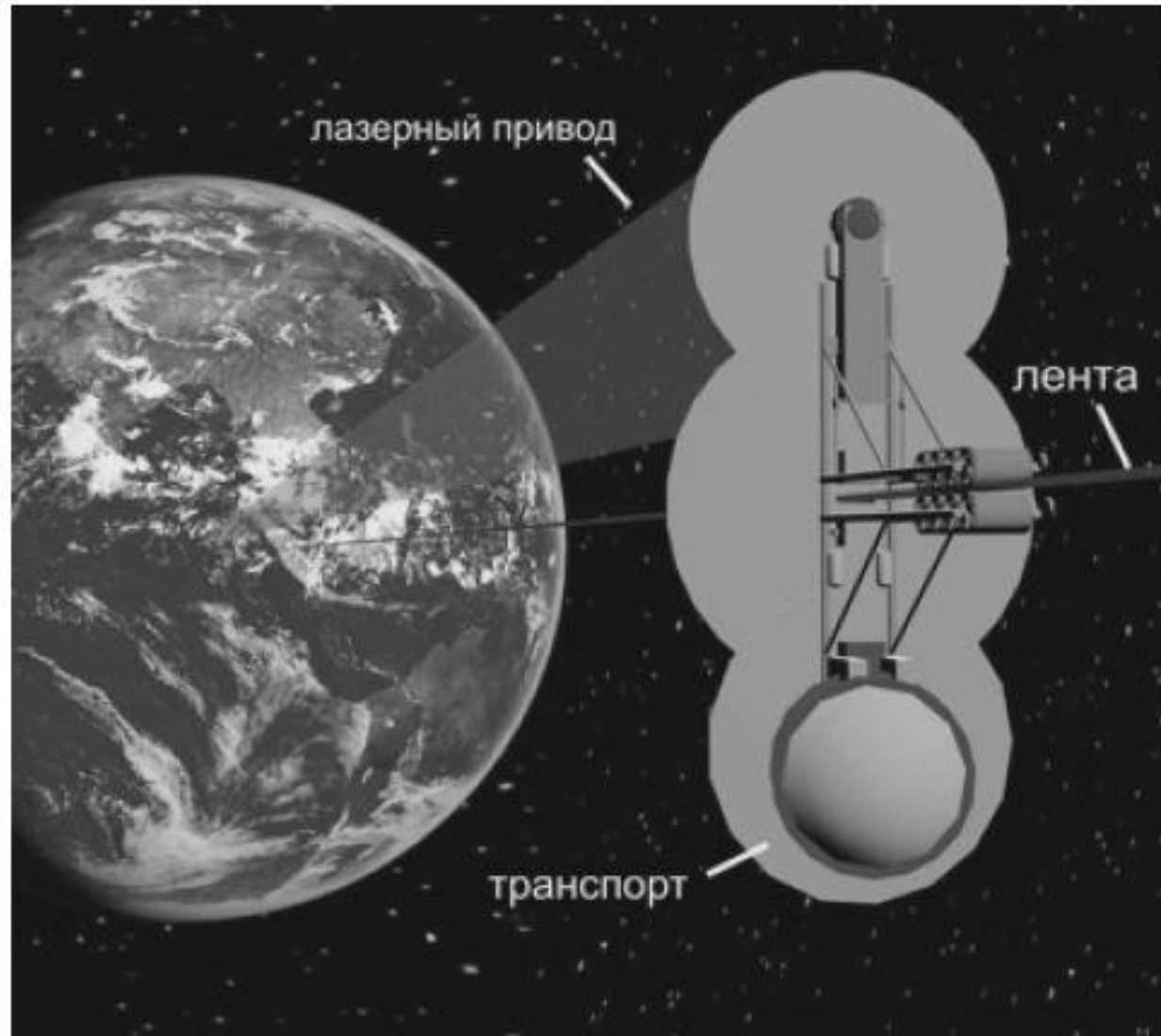
Каучук- 12 МПа

**Пределная прочность**

УНТ- 45 ГПа

Сталь- 2 ГПа

# Космический лифт



# Дефекты структуры УНТ

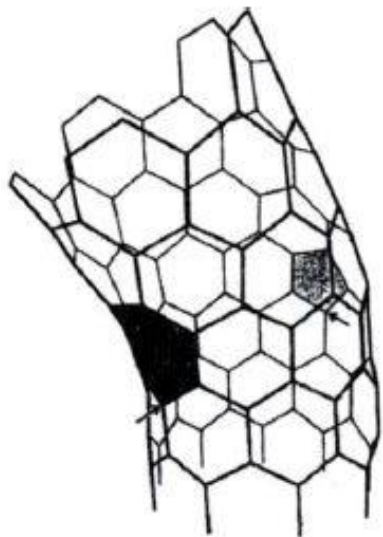


Рис. Локтевое соединение между кресельной и зигзажной нанотрубками

*26° разрушение УНТ*

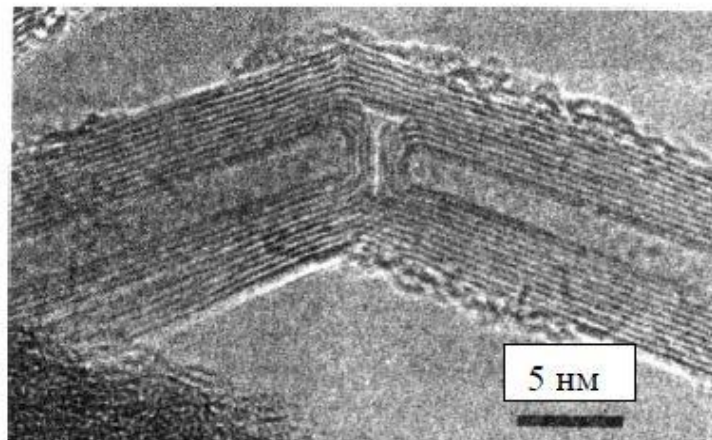


Рис. Локтевое соединение двух многослойных нанотрубок

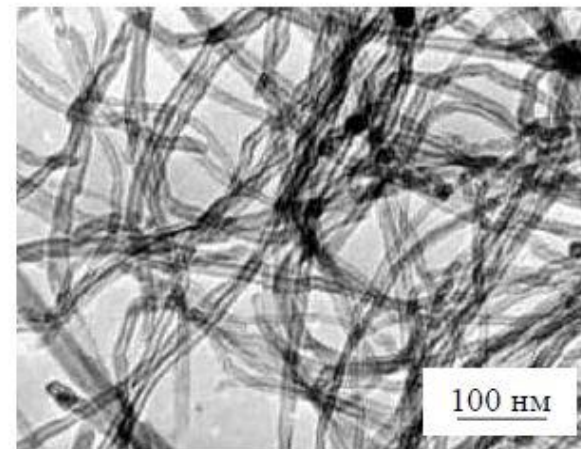


Рис. Агрегат в виде сплетения нанотрубок

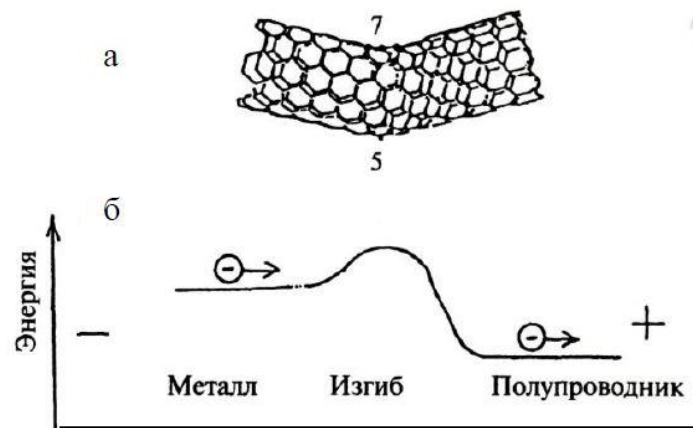


Рис. Структура локтевого соединения нанотрубок (а) и изменение потенциального барьера для электронов проводимости (б)

# Металл, полупроводник

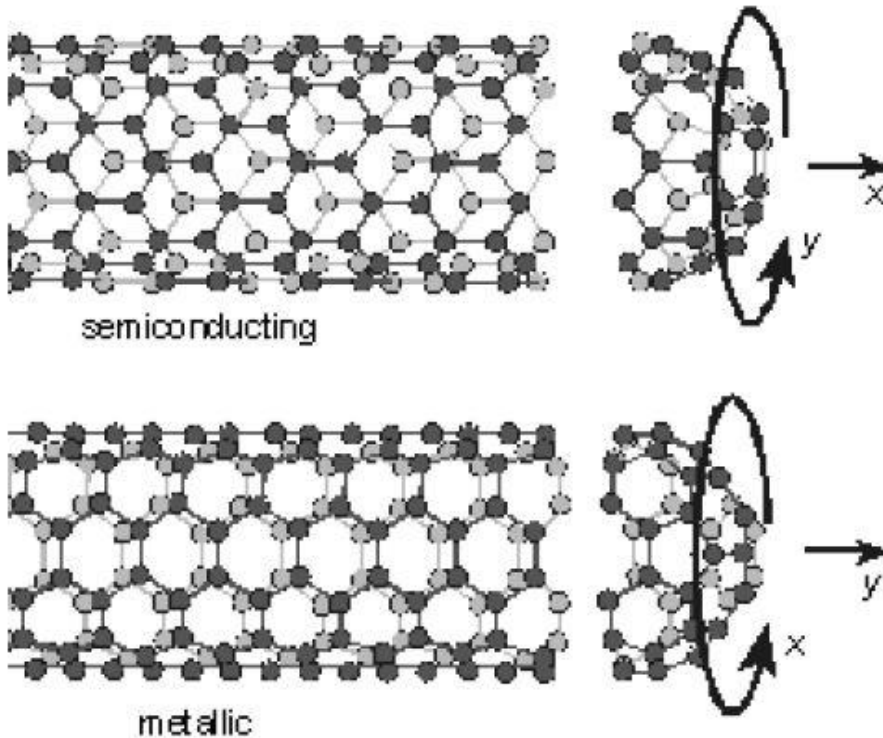


Рис. Углеродные нанотрубки:  
полупроводниковые (зигзагные)  
и металлические (кресельные)

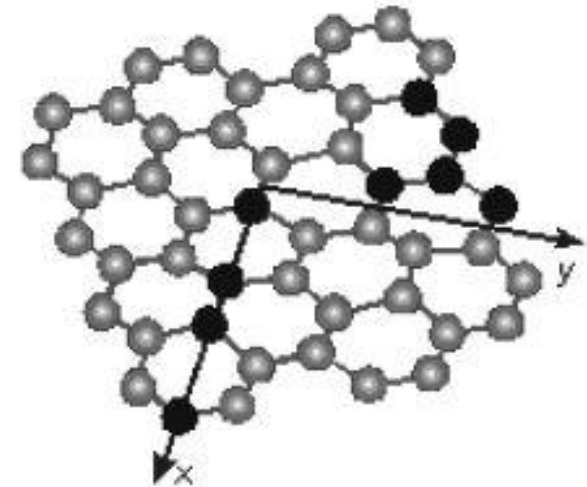


Рис. Решетка графена

$n-m=3q$  – Металлическая  
проводимость в хиральных НТ

Запрещенная зона 0,4-0,7 эВ.

# Инкапсулирование УНТ

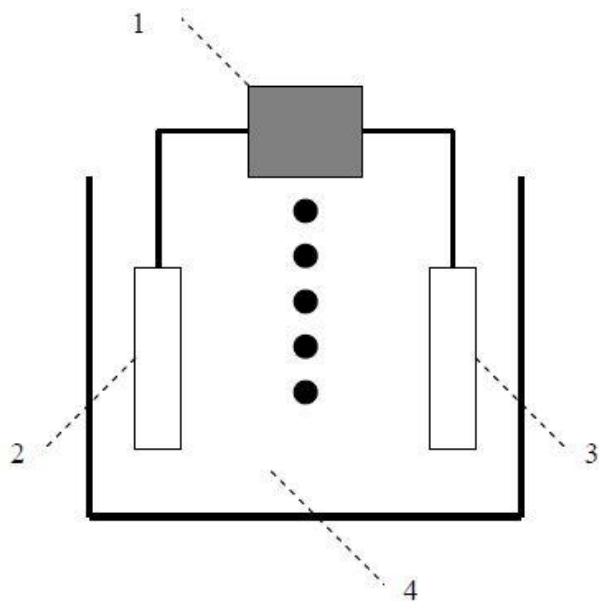


Рис. . **Схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок водородом**

1 – источник питания, 2 – отрицательный электрод, покрытый углеродными нанотрубками, 3 – положительный электрод, 4 – электролит (водный раствор KOH)

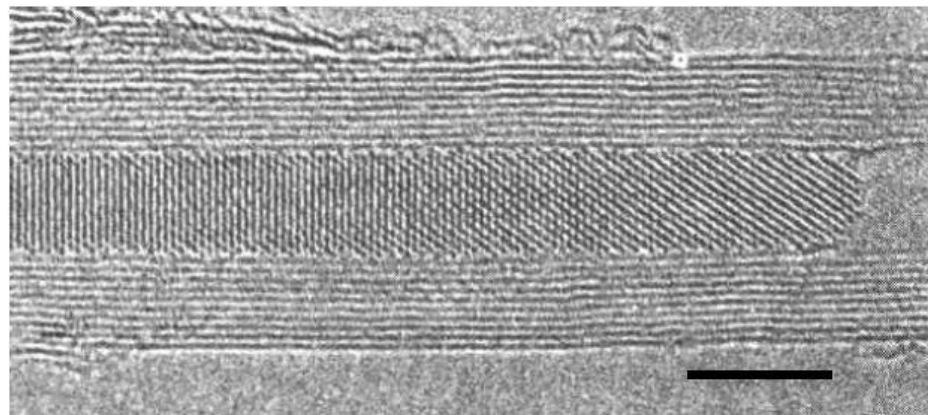


Рис. **Углеродная нанотрубка, заполненная оксидом самария  $Sm_2O_3$**   
Масштабная метка 10 нм

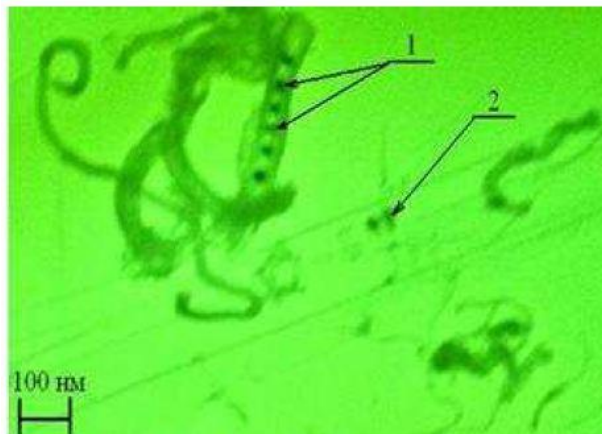


Рис. . **Инкапсуляция частиц никеля в нанотрубки**

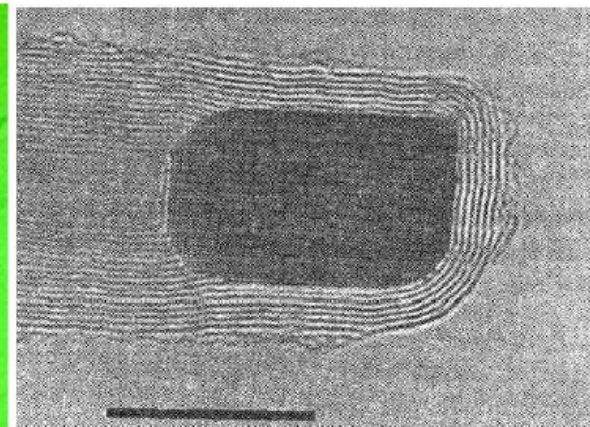
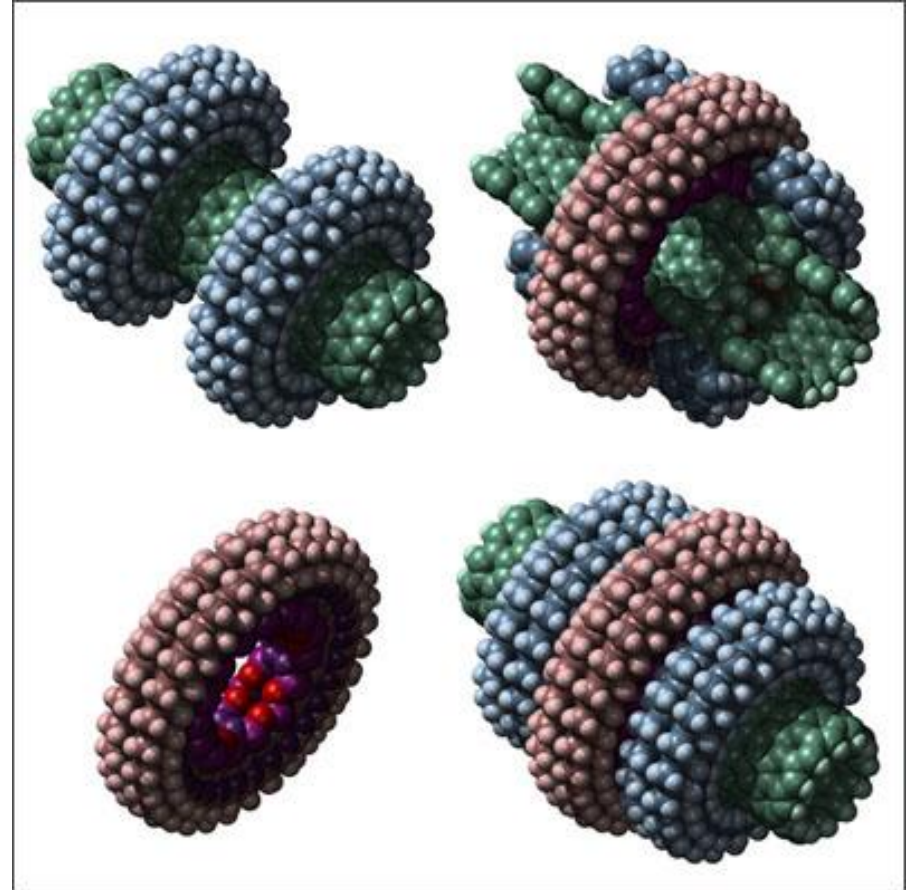


Рис. **Нанотрубное капсулирование карбида тантала TaC**  
Масштабная шкала 10 нм

# Наноподшипник

- **Наноэлектромеханических систем (НЭМС)** - это устройства, осуществляющие преобразование механической нагрузки в электрический сигнал и обратно и рассматриваются они в качестве основы будущих нанороботов, а также систем обработки, записи и передачи информации.



# Наномотор, актуатор

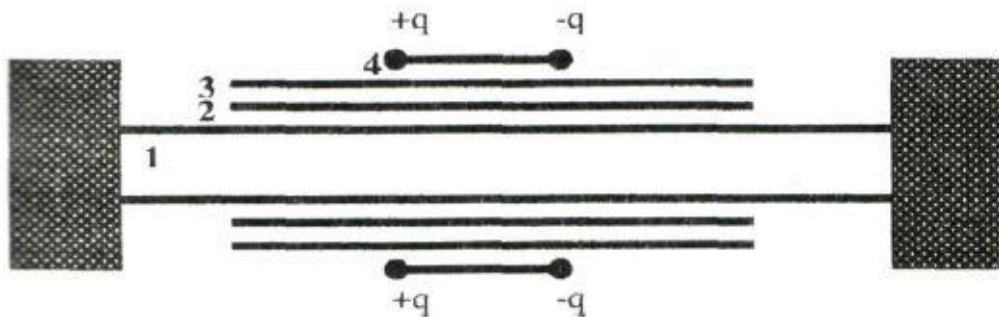


Рис. . **Наномотор на основе четырехслойной нанотрубки**

Заряды на краях слоев 4 могут быть получены в результате химической адсорбции и служат для управления наномотором с помощью электрического поля.

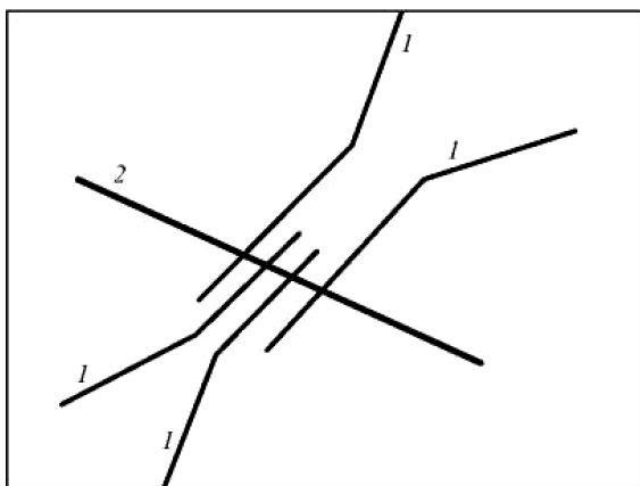


Рис. . **Схема измерения электросопротивления индивидуальных нанотрубок четырехзондовым методом**  
1 — проводники; 2 — нанотрубка

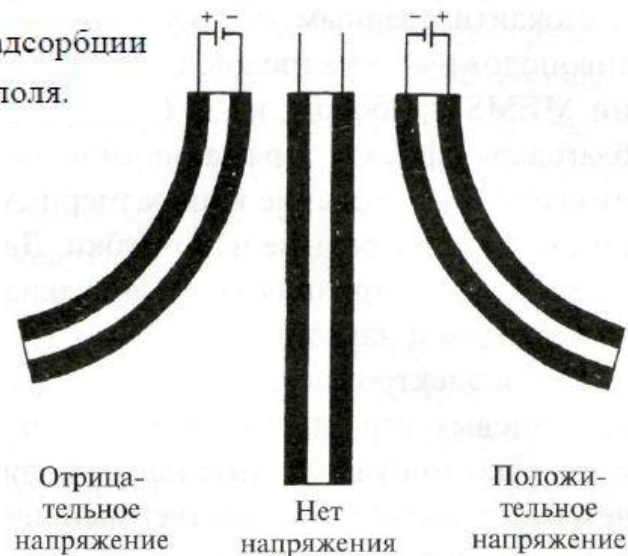


Рис. . **Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двусторонним скотчем**

# Колебательный спектр УНТ

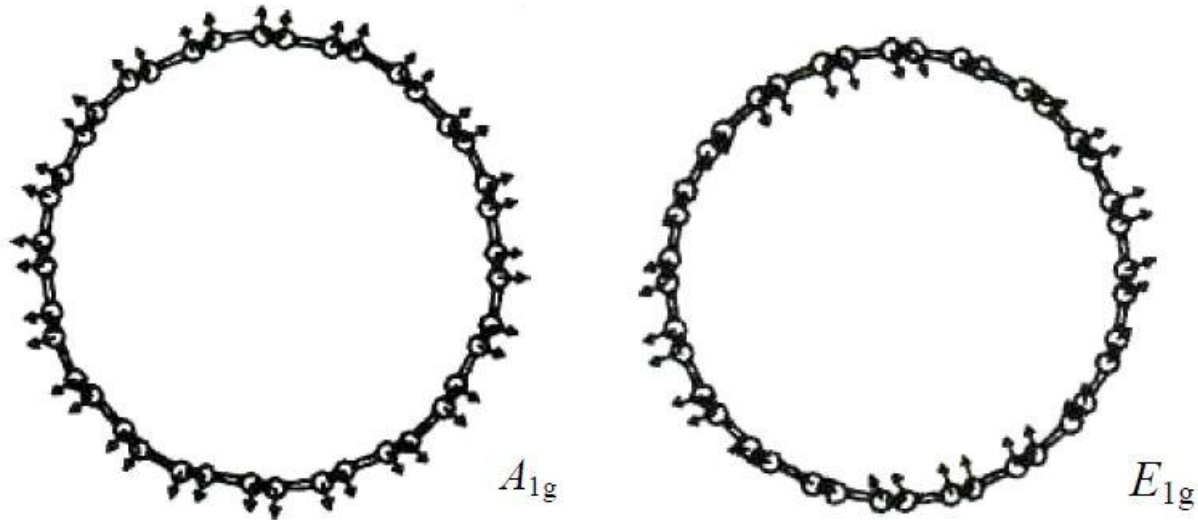
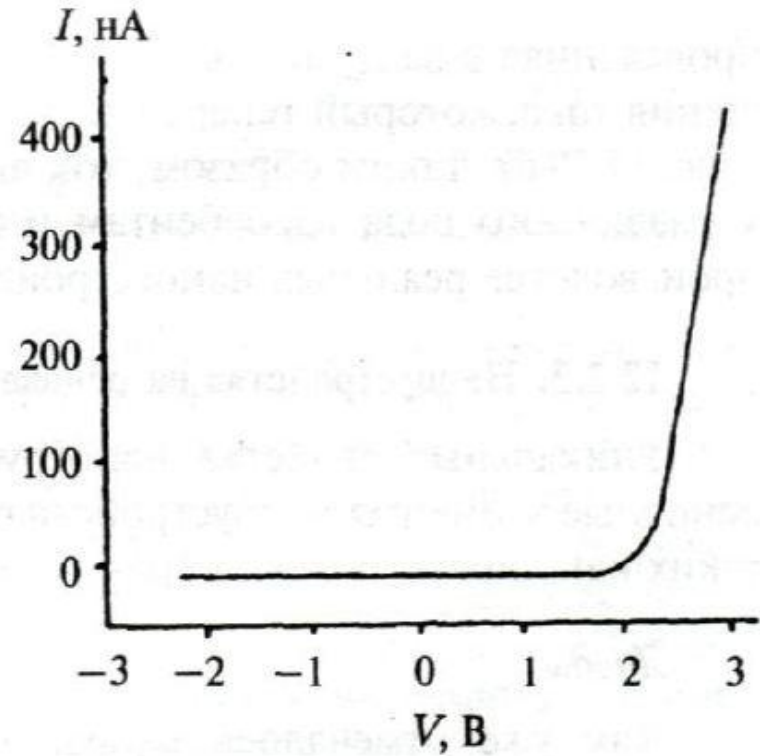


Рис. Изображение двух колебательных мод углеродной нанотрубки



# Нанодиод



**Выпрямляющий нанодиод на основе локтевого соединения нанотрубок**  
а – схема устройства, б – вольт-амперная характеристика устройства

# Полевой нанотранзистор

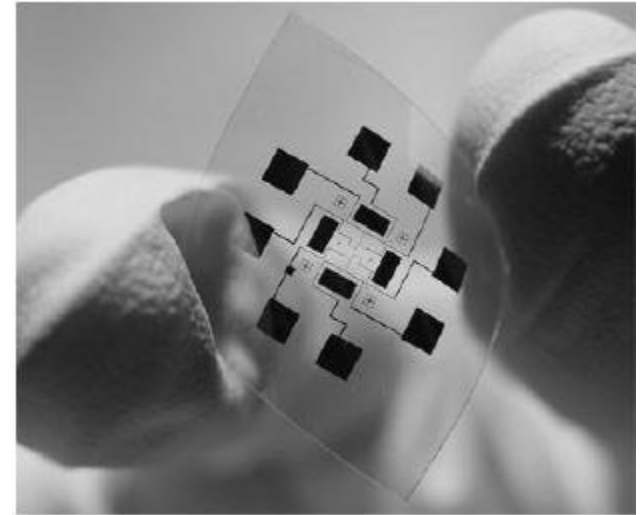
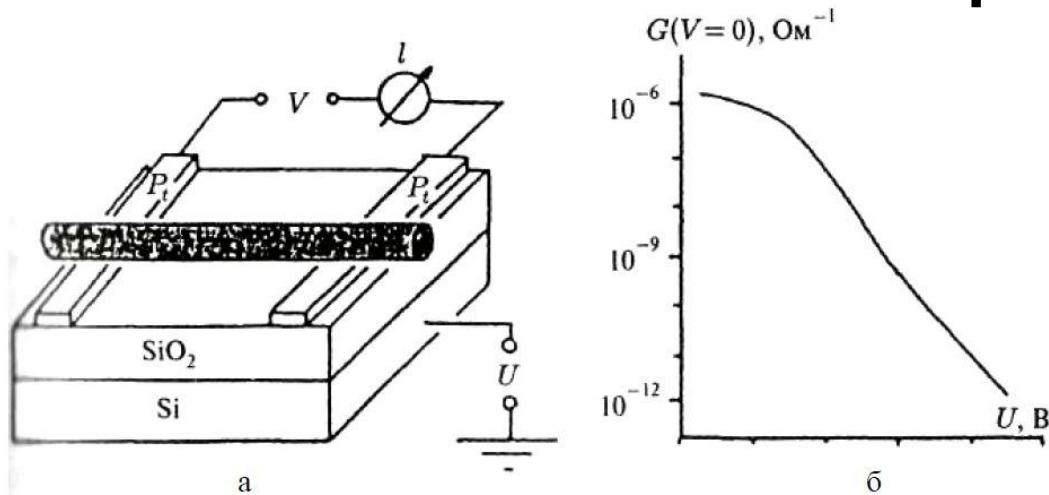
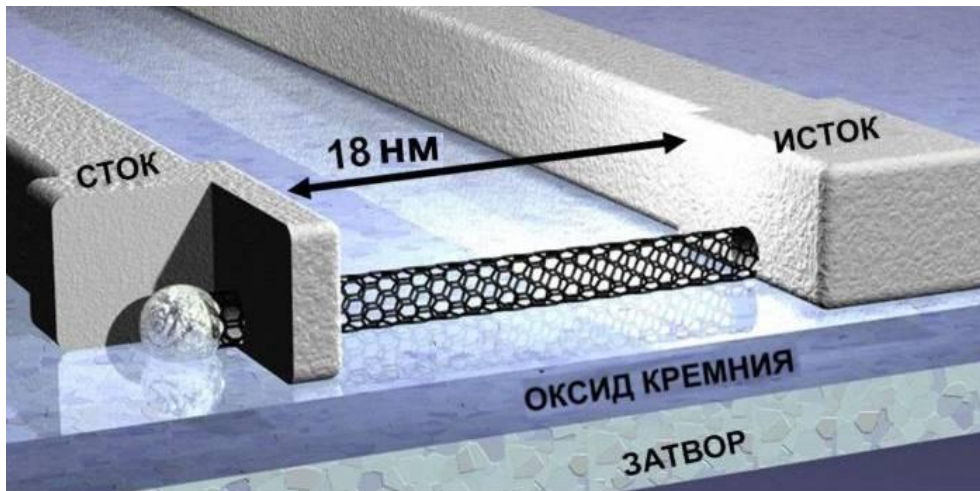


Рис. - Полевой нанотранзистор на полупроводниковой нанотрубке  
а – схема нанотранзистора, б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора  $G$  от потенциала затвора  $U$



Проводит токи до 15 мА при подаче на него напряжения всего 0.4 В (обычные нанотранзисторы работают на напряжении 0.7 В).

# Полевой нанотранзистор

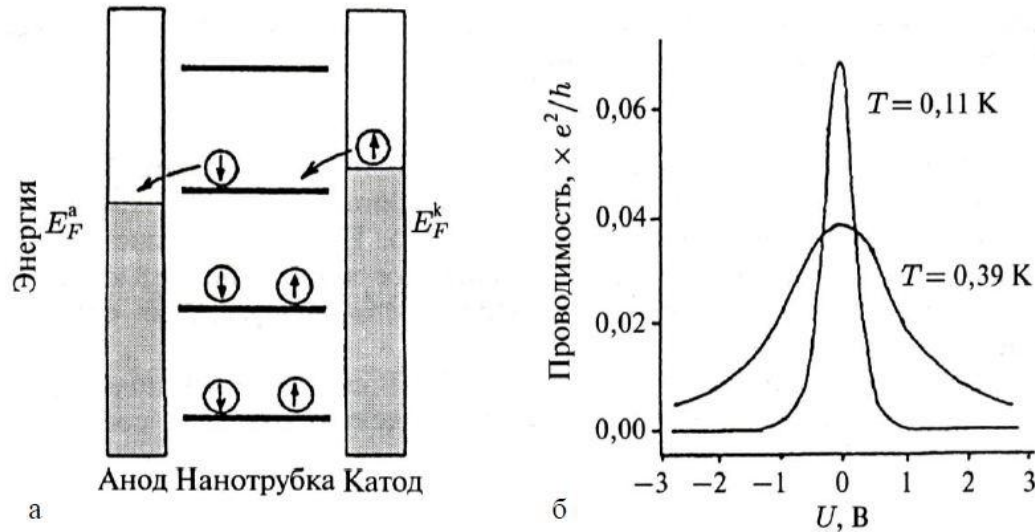
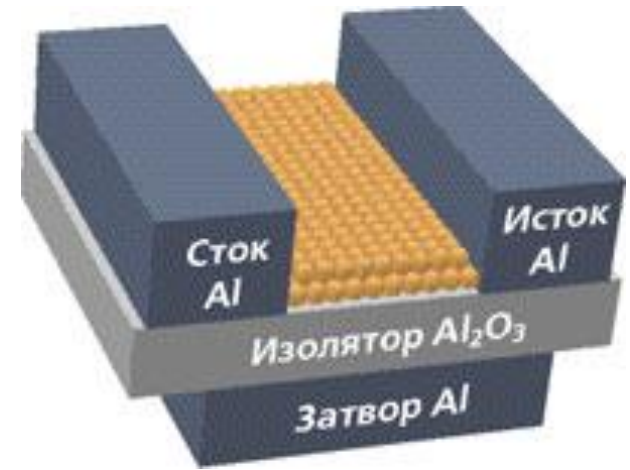


Рис. Полевой нанотранзистор на металлической нанотрубке

а – схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня для металлической нанотрубки, б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора от потенциала затвора  $U$



- **Транзистор** (англ. transistor) — радиоэлектронный компонент из полупроводникового материала, обычно с тремя выводами, позволяющий входным сигналам управлять током в электрической цепи.

# Нанотермометр

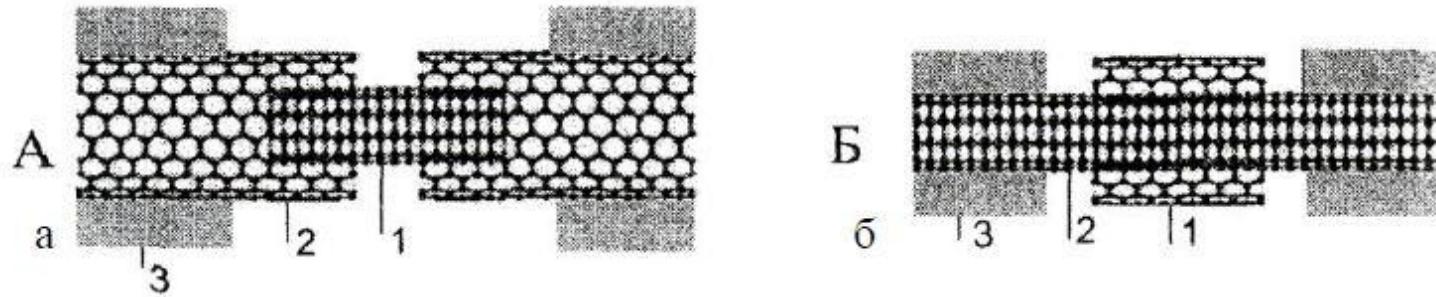


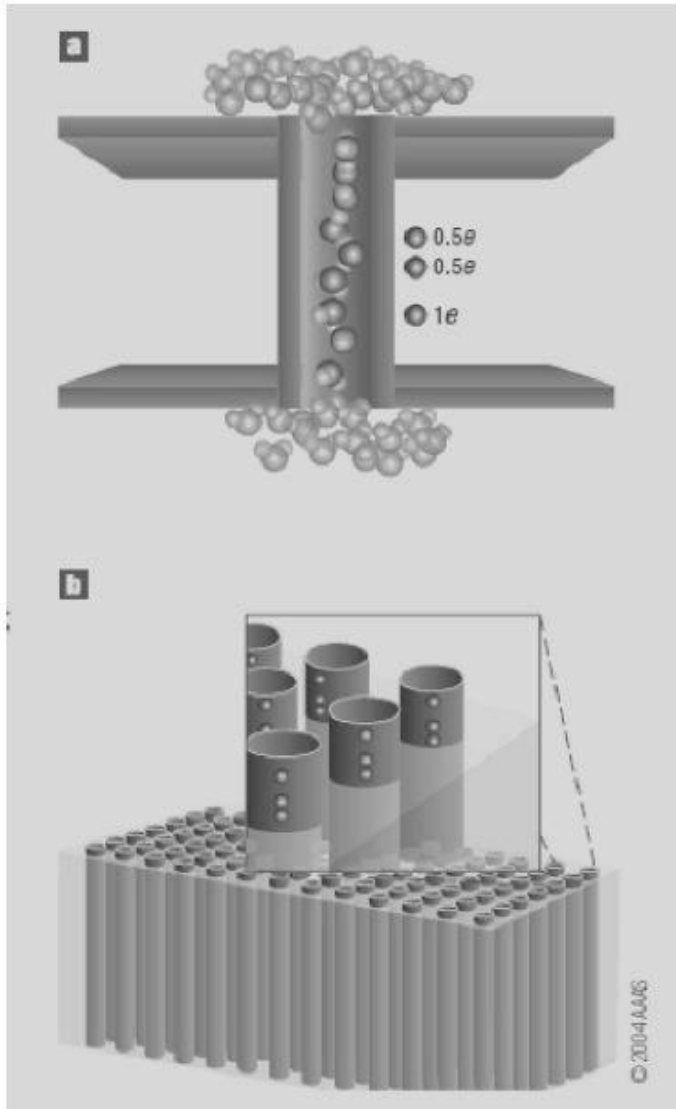
Рис. ... **Схемы нанотермометров на основе двухслойных нанотрубок**

а – телескопический нанотермометр с подвижным внутренним слоем, б – нанотермометр с подвижным внешним слоем

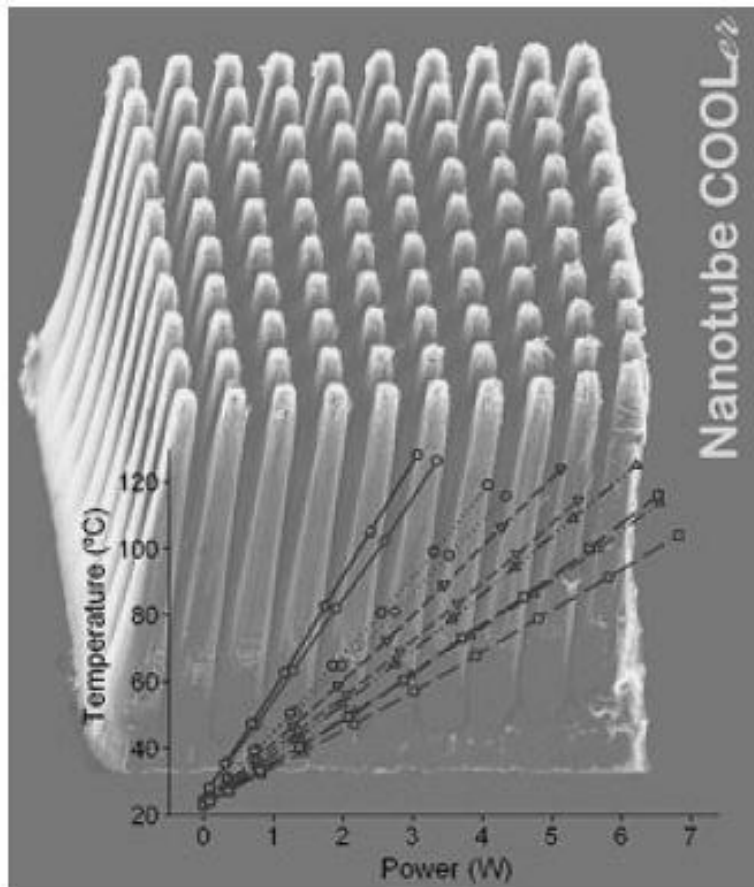
1 – подвижный слой, 2 – фиксированный слой, 3 - электроды

# Водный насос

*Водный насос на основе углеродной нанотрубки*



# Радиатор на УНТ



# Катодолюминесцентная лампа

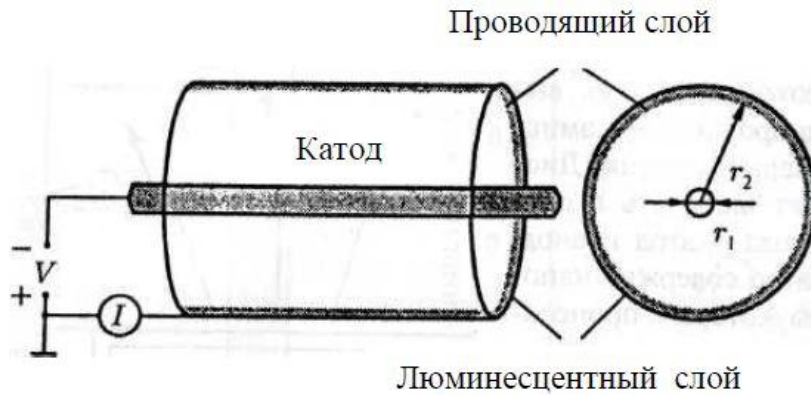


Рис. Схема катодолюминесцентной лампы с катодом на основе углеродной нанотрубки

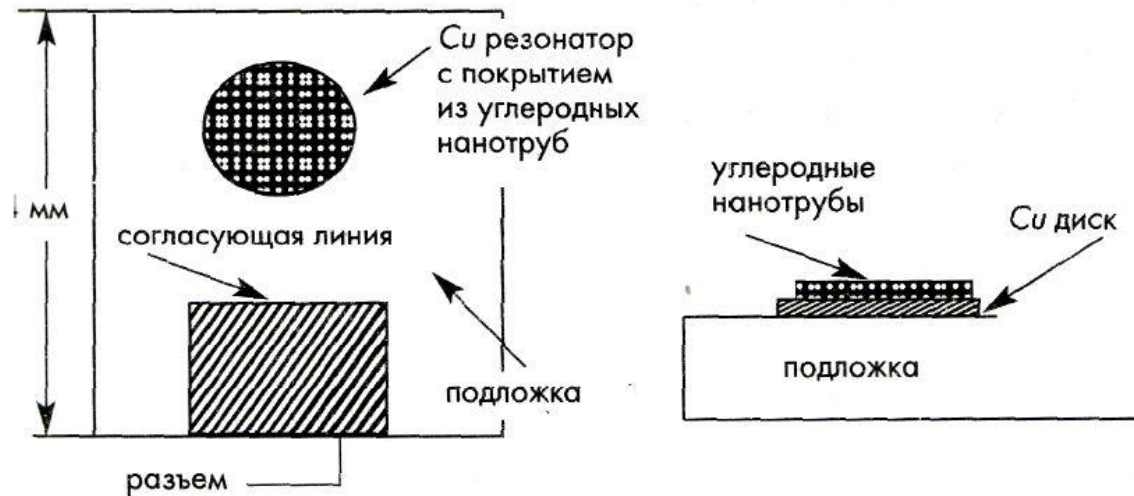


Рис. Схема газового наносенсора, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора

# Военная промышленность

