

# ФУЛЛЕРЕН

# Definition

“Нано” – от греческого слова “карлик”

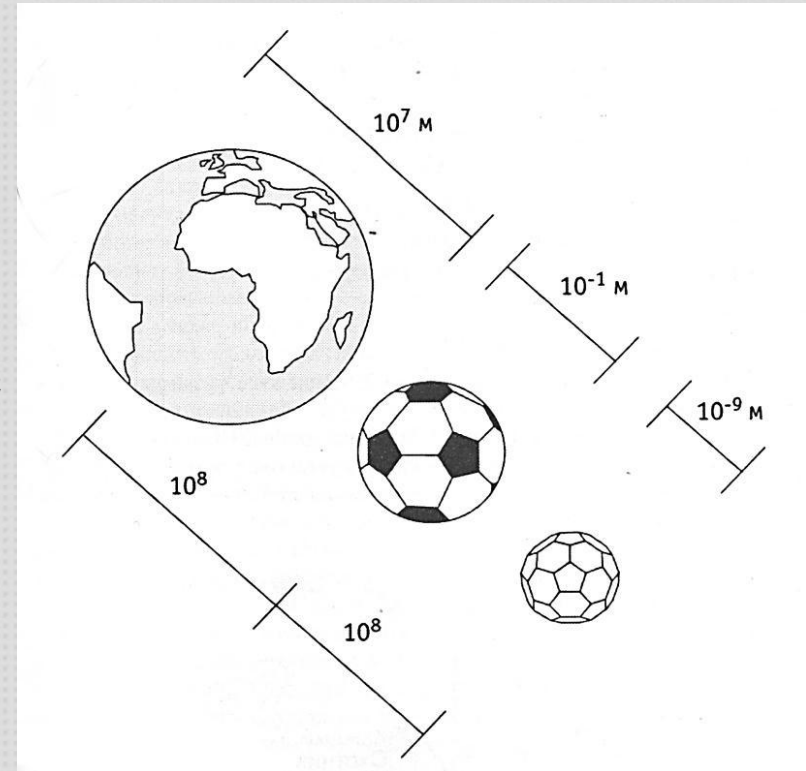
1 нм –  $10^{-9}$  м

Начальное слово направления нанофотоника и нанотехнология

Нанофотоника или фотоника наноструктур – новое направление, которое занимается исследованием взаимодействия излучения с наночастицами и наноструктурами

Нанотехнология – совокупность технических приемов и исследовательских методик, позволяющих создать объекты размером  $1 \div 100$  нм и манипулировать ими

Наносистема – это объект, размер которого хотя бы по одному измерению не превышает 100 нм



# Начало нанотехнологической эры

## **РИЧАРД ФЕЙНМАН**

Лауреат Нобелевской премии за создание теории квантовой электродинамики в 1965 г.

В 1959 г. Ричард Фейнман - провидческая лекция в Калифорнийском Технологическом институте

**“Там внизу еще много места”**

Гипотеза создания наноразмерных материалов и манипулирования ими (нанороботы, нанолитография, биофотоника и др.).

“Лекция была столь провидческой, что не доходила до людей, пока до нее не дошла технология”

# Немного истории

- Древний Египет

Синтез нанокompозитного материала галенита (сульфид цинка)

Размер – до 5 нм

- Древняя Греция

Чаша Ликурга (Британский музей)

Поглощение и рассеяние наночастиц золота и серебра

- Средневековая Европа

Витражи

Стекло с добавками наночастиц золота и др. металлов

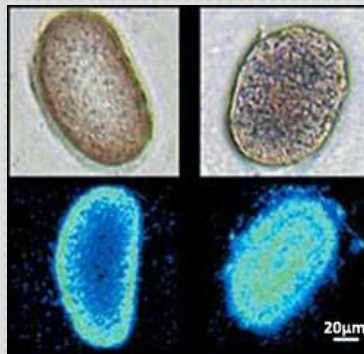
Наноплазмоника металлических структур

- Древний Восток

(Древняя Индия)

Углеродные нанотрубки в составе дамасской стали.

Гибкость и твердость



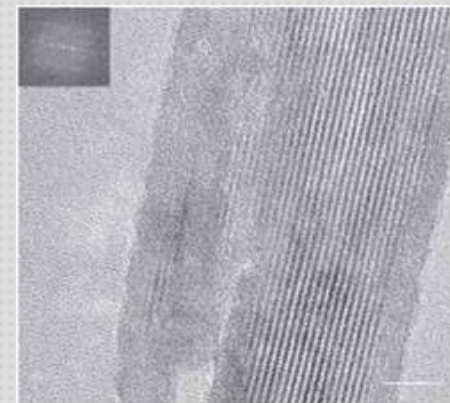
Поперечный срез волос, полученный оптическим (вверху) и флуоресцентным (внизу) методами. Видно, что при длительном воздействии древней краски наноразмерные кристаллы глубже проникали в структуру волоса (справа), чем при кратковременном (слева)

Чаша, на которой изображен царь эдонов Ликург, которого Дионис порастил безумием, меняет свой цвет в зависимости от того, где находится источник света: снаружи (слева) или внутри (справа). Посередине рисунка — наночастица золота из образца стекла чаши Ликурга, увиденная с помощью электронного микроскопа



Витраж из собора Нидарос в Трондхейме (Норвегия). Собор построен на месте захоронения Олафа Святого, покровителя Норвегии. (Фото Gerd A.T. Müller.)

Нановолокна цементита, заключенные в углеродные нанотрубки, в образце дамасской стали после травления соляной кислотой (получено методом электронной микроскопии)



# Фуллерены

молекулы, состоящие из атомов углерода  
( $n > 20$ ).

Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру

**РИЧАРДУ БАКМИНСТЕРУ ФУЛЛЕРУ**

чьи сферические конструкции построены по этому принципу.

**$C_{60}$  “БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕН”**

состоит из 60 атомов углерода, расположенных на сферической поверхности в вершинах 20 шестигранников и 12 пятигранников.

Первый фуллерен, и вообще представитель данного класса соединений, бакминстерфуллерен ( $C_{60}$ ) был обнаружен в 1985 году Ричардом Смолли, Робертом Керл, Джеймсом Хит, Шоном О'Брайен, и Гарольдом Крото в Университете Райса (Хьюстон, штат Техас, США).



# К истории открытия фуллеренов

**1970 г.**

- Первый человек, представивший молекулу фуллерена  $C_{60}$  в виде усеченного икосаэдра

**Эйдзи Осава** (Япония)

Статья в журнале “Катаку” на японском языке

Назвал “Сокербол”

soccer-ball – футбольный мяч



**1973-1974 гг**

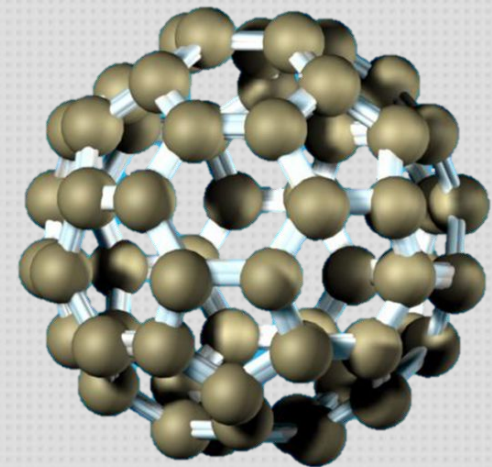
- Квантово-химические расчеты гипотетической замкнутой полой молекулы  $C_{60}$  - Бочвар, Гальперн, Станкевич, ИНЭОС, Россия

- Многогранники Эйлера

Рональд Эйлер (1706-1783гг.)

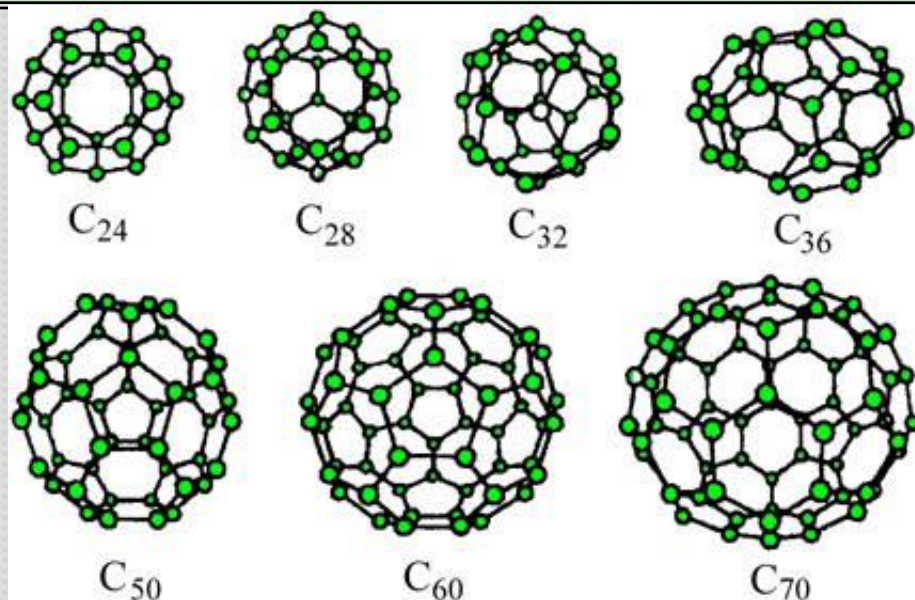
Член Петербургской Академии Наук

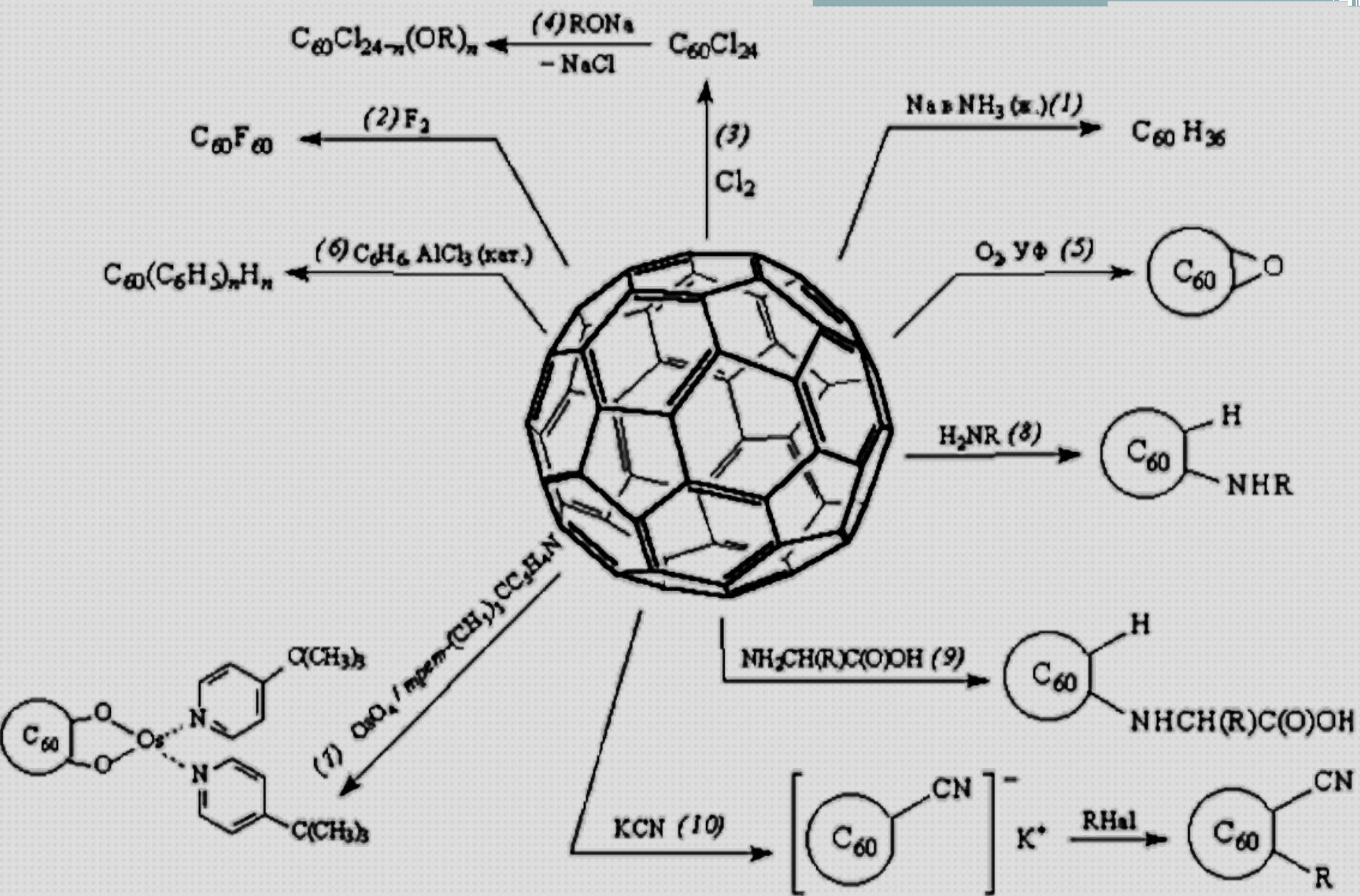
Теорема Эйлера  $V-P+Г=2$



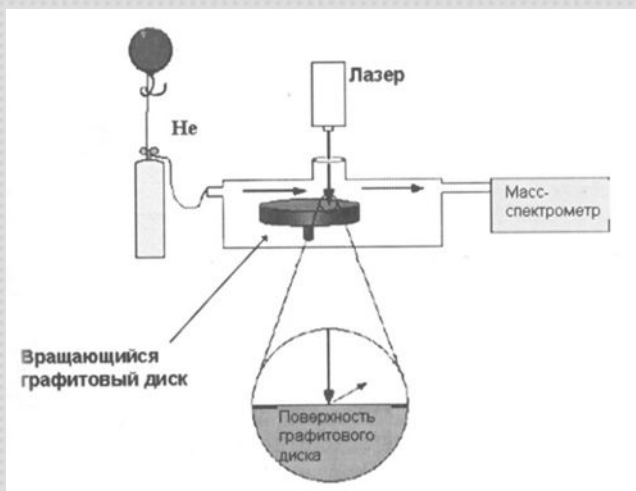
# Строение фуллеренов

- В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида
- Теоретически возможно 12500 вариантов расположения двойных и ординарных связей (Низший из теоретически возможных фуллеренов  $C_{20}$  представляет собой не что иное, как додекаэдр(двенадцатигранник ).
- В углеродном каркасе атомы С находятся в  $sp^2$ -гибридизацией, причем каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами. 4-х валентность реализуется за счет  $\pi$ -связей между каждым атомом углерода и одним из его соседей.
- По своей форме молекула  $C_{60}$  напоминает футбольный мяч, который также имеет форму Архимедового усеченного икосаэдра.

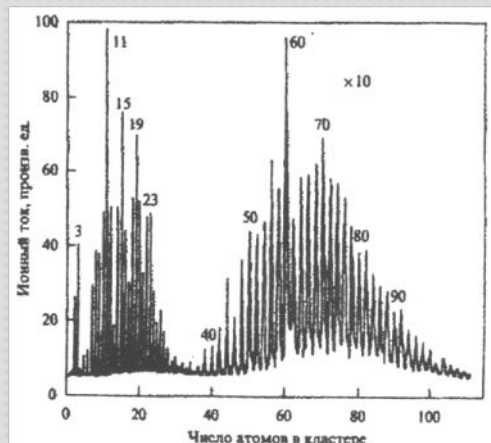




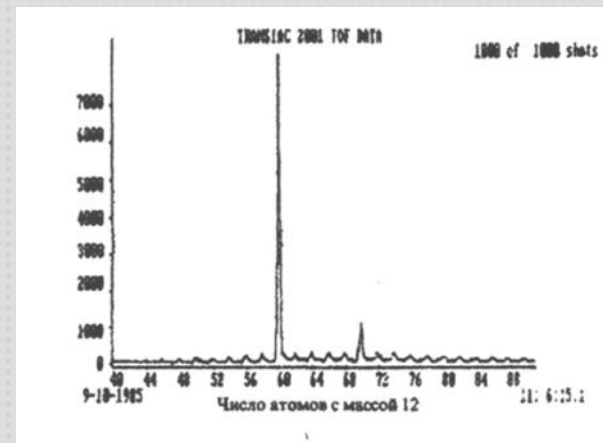




Установка для изучения образования кластеров



Масс-спектр углеродных наночастиц



Масс-спектр углеродных кластеров с пиком  $C_{60}$

Единственным способом получения фуллеренов в настоящий момент является их искусственный синтез. Так же фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах

# Синтез Фуллеренов

- метода Хаффмана — Кретчмера

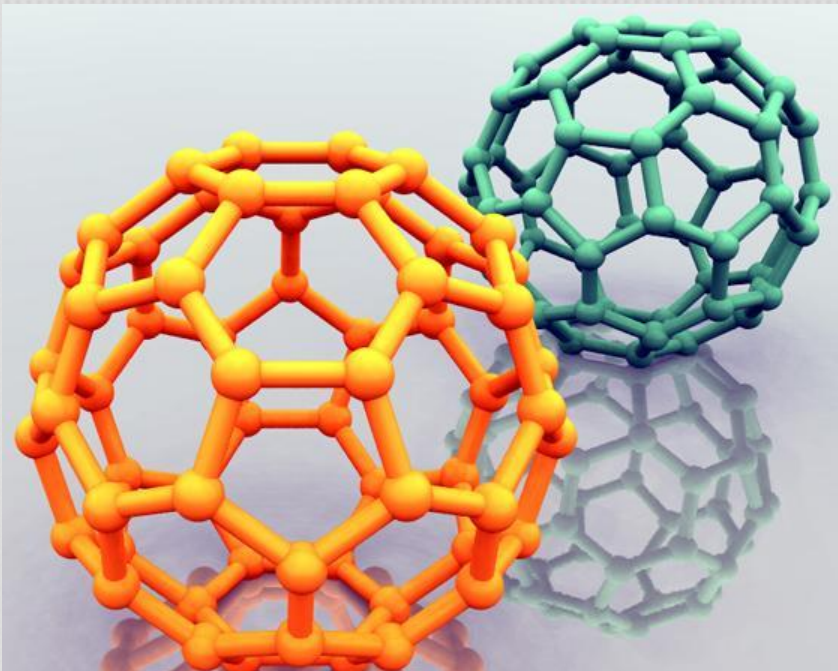


Схема установки для получения фуллеренов.

1 – графитовые электроды;

2 – охлаждаемая медная шина;

3 – медный кожух,

4 – пружины.

# Стандартный метод получения Фуллеренов

**Сжигание  
Графита**



**Сажу  
смешивают с  
органическим  
растворителем**

**Фильтрация и отгонка на  
центрифуге**

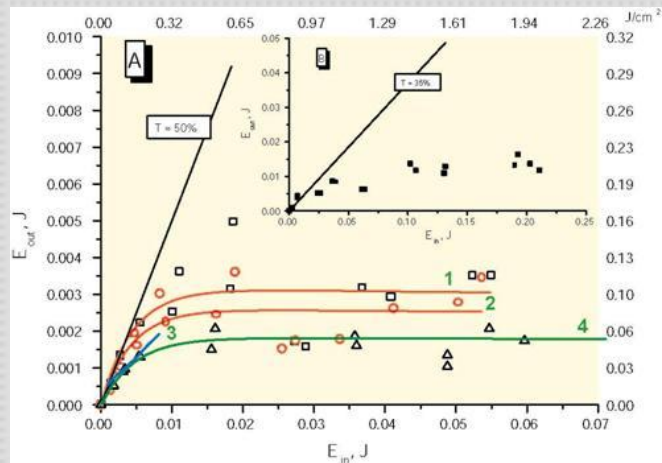


**Оставшийся  
раствор  
выпаривают**

**Фуллерит**

# Применение фуллеренов

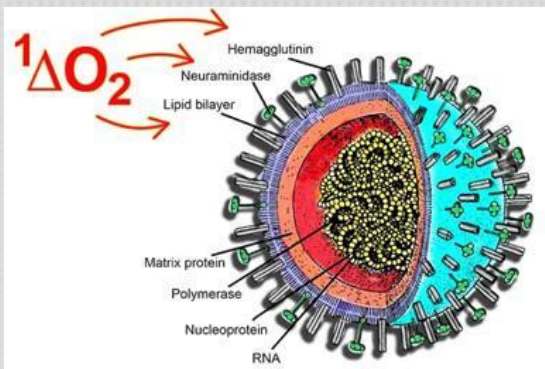
## Нелинейная оптика Управление лазерным излучением



Широкополосный быстродействующий нелинейно-оптический ограничитель лазерного излучения

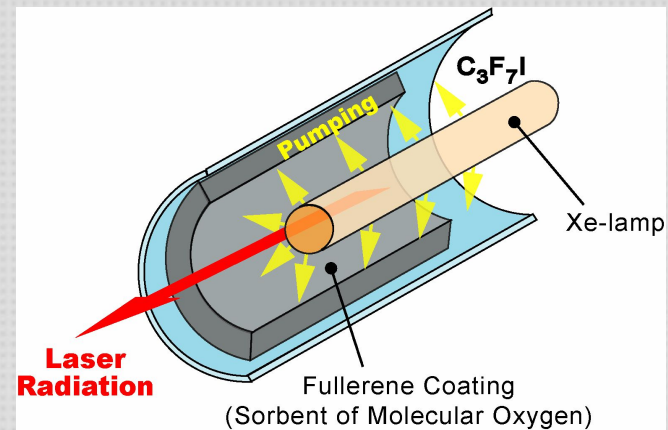


## Медицина и фармакология

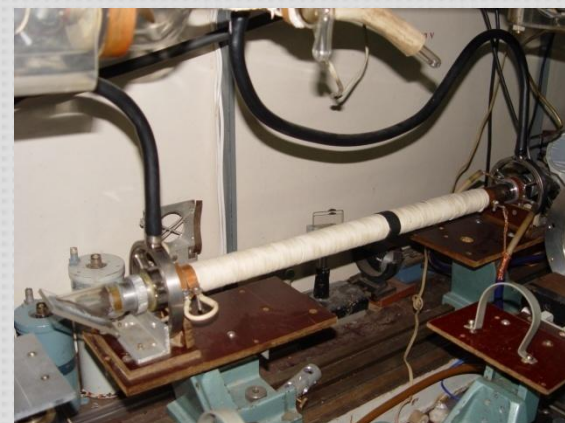
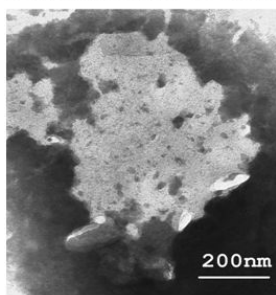
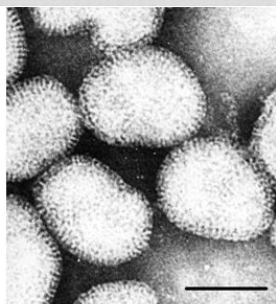


Инактивация вирусов в биологических жидкостях

## Фуллерен-кислород-йодный лазер



До облучения  
После облучения





# Новый подход к созданию йодного-газового лазера

## Типы существующих йодных лазеров:

- Фотодиссоционный йодный лазер (PDIL) имеет оптическую накачку с мощным импульсом генерации.
- Химический кислород-йодный лазер (COIL) имеет высокую мощность излучения для  $\lambda = 1.315 \mu\text{м}$ .

## НЕДОСТАТКИ:

- PDIL – обладает низкой эффективностью
- COIL – основан на циркуляции Cl, экологическая опасность
- Поэтому ИЛФ был предложен и разработан ФУЛЛЕРЕН-КИСЛОРОД-ЙОДНЫЙ ЛАЗЕР (FOIL).

## ПРЕИМУЩЕСТВА FOIL:

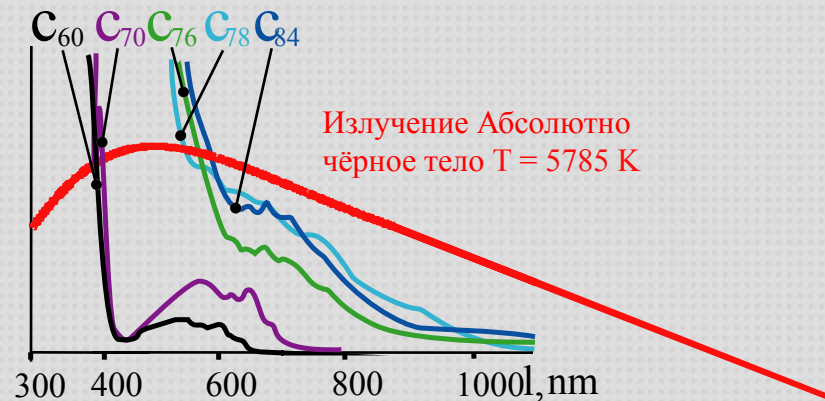
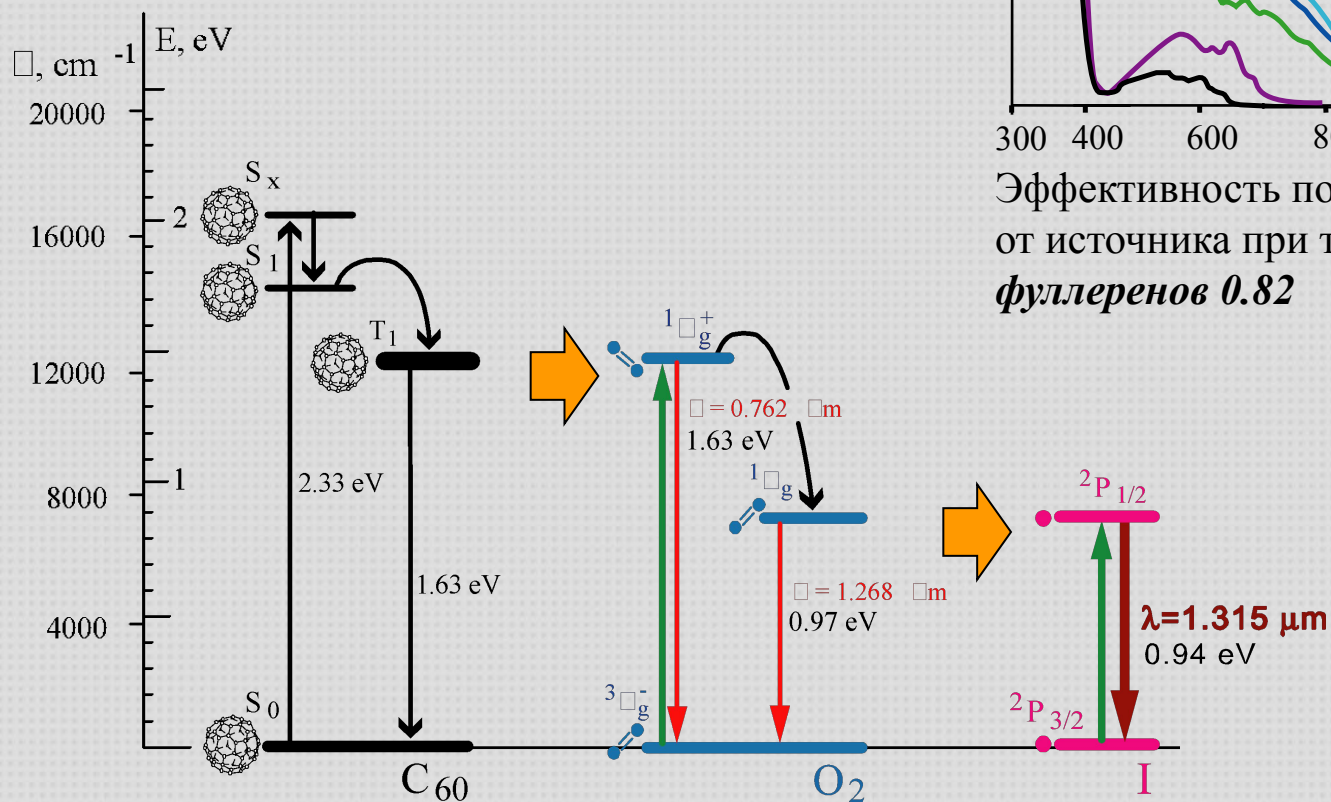
- Нет реакций с хлором, возможность работать в замкнутом цикле без замещения реагентов, экологическая безопасность.
- Прямое преобразование солнечной энергии в лазерный луч.
- Высокая эффективность преобразования оптической накачки в лазерное излучение (6%-10% для ламповой накачки, 30% для солнечной накачки).

# Кинетическая схема фуллерен-кислород-йодного лазера (FOIL)

Физическая

эффективность = 40%

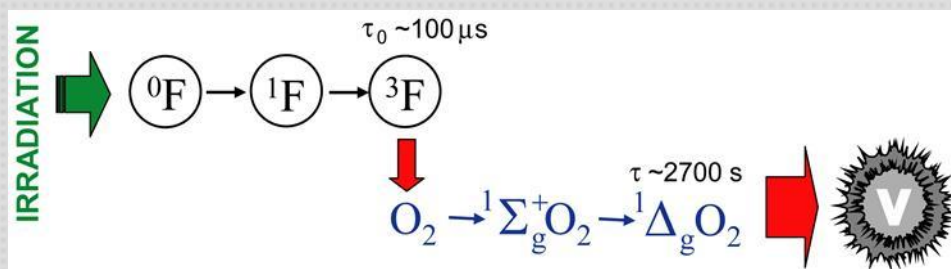
Энергия поглощения ~ 30%



Эффективность поглощения излучения от источника при температуре **5785K** для фуллеренов **0.82**

$$\Delta\Phi (^1\Delta_g \text{O}_2) = 0.96 \pm 0.04 (\lambda = 532 \text{ nm})$$

# Основа высокой эффективности фуллерен-содержащих сред для генерации синглетного кислорода

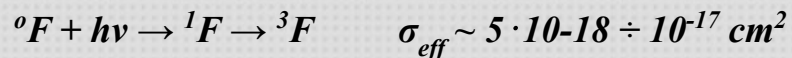


Квантовый выход синглетного кислорода для фуллеренов

$$\Delta\Phi = 0.96 \pm 0.04 (\lambda = 532 \text{ nm}),$$

Главные реакции:

*поглощение света*



*получение синглетного кислорода*



*обратная реакция тушение синглетного кислорода*



Для фуллеренов:  $K_3 \ll K_2$

$$< 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$$

## Главные преимущества фуллеренов как фотосенсибилизаторов:

\*Высокая фотохимическая стабильность. Отсутствие вредных продуктов распада и возможность многократного применения фуллеренов.

\*Легко извлечь из биологической среды после фотодинамического воздействия



# Твёрдо-фазовый генератор синглетного кислорода. Физический принцип

## Общий процесс взаимодействия между молекулами кислорода и твёрдым покрытием из фуллеренов

Сорбция молекул  
кислорода  
фуллеренами  
и углеродными  
наноструктурами

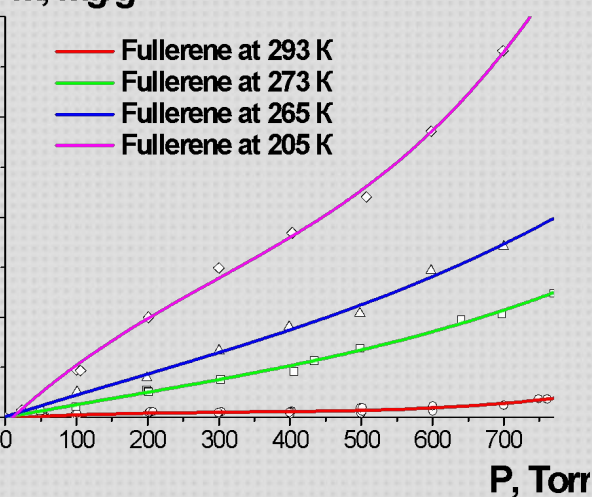
Получение синглетного

кислорода при  
взаимодействии  
фотовозбуждённых  
фуллеренов  
и углеродными  
наноструктурами  
с молекулярным  
кислородом

Выход синглетного  
кислорода в  
газовую фазу  
и взаимодействие  
с атомами йода

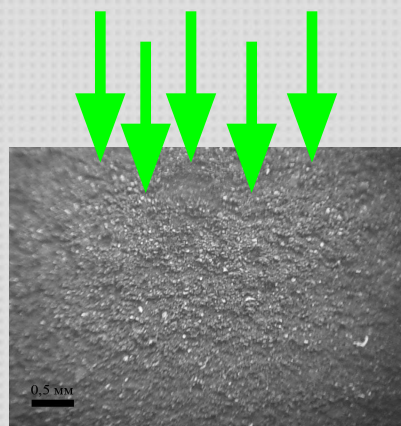
m, mg/g

— Fullerene at 293 K  
— Fullerene at 273 K  
— Fullerene at 265 K  
— Fullerene at 205 K



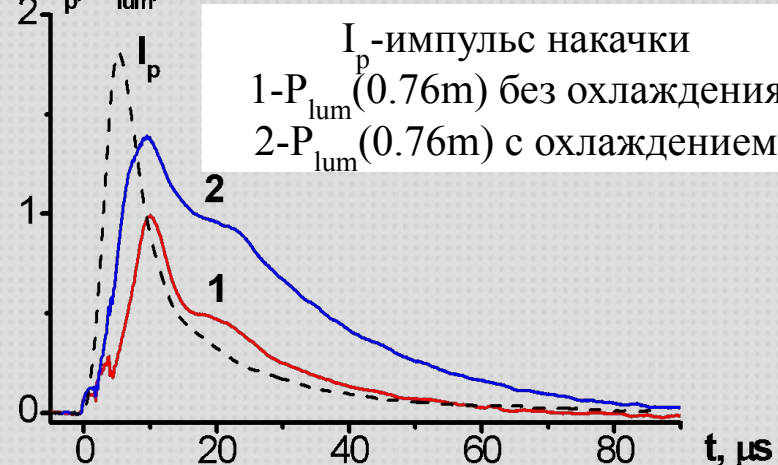
Сорбция молекул кислорода  
фуллереном  
 $C_{60}$

$h\nu$



Микрофотография  
фуллеренового покрытия на  
стеклянной пластинке

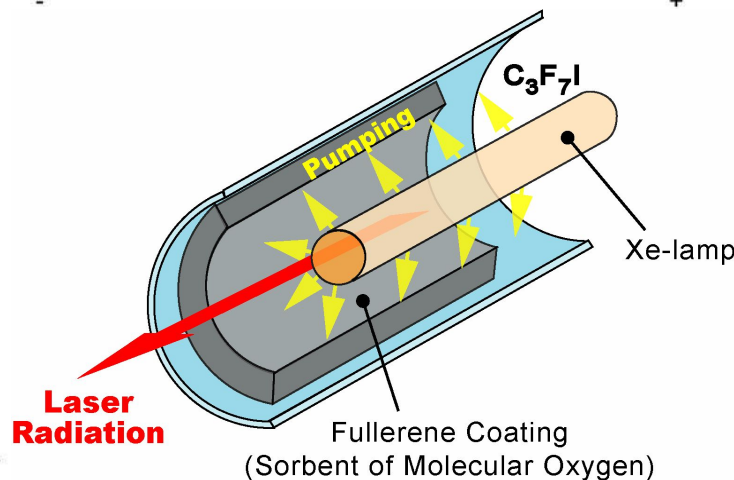
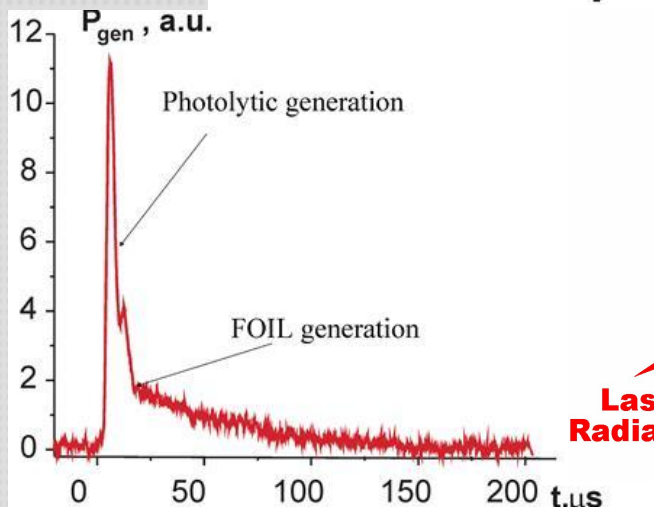
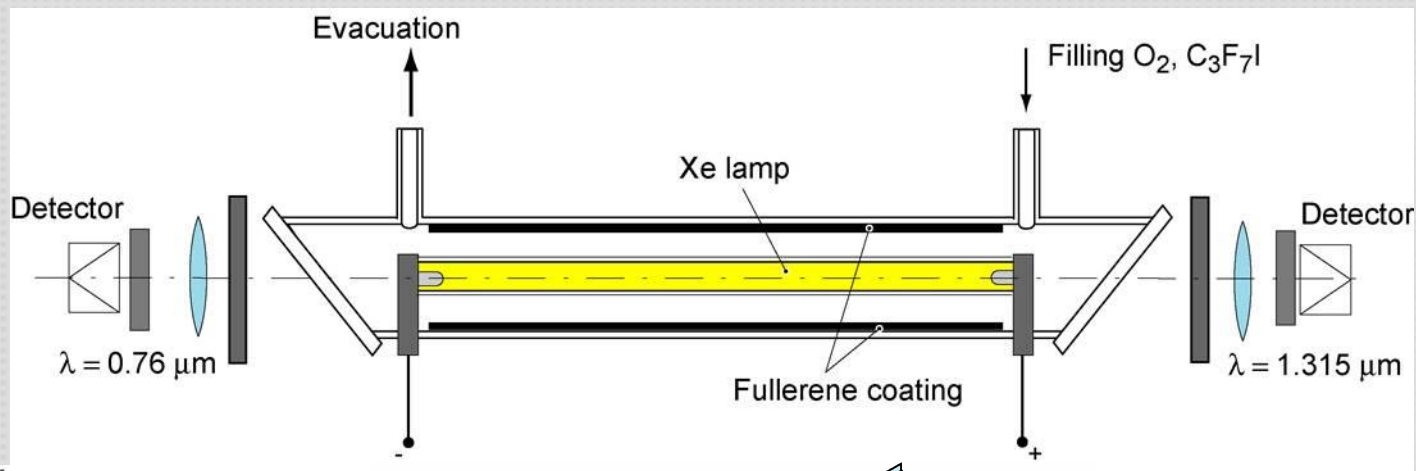
$I_p, P_{lum}, a.u.$



$I_p$  - импульс накачки  
1- $P_{lum}(0.76m)$  без охлаждения  
2- $P_{lum}(0.76m)$  с охлаждением

Фотодесорбция синглетного  
кислорода

# FOIL с осевой Хе-ламповой накачкой



Энергия генерации – 4.2 Дж. Удельная энергия ~ 9 Дж/л