

Углерод. Аллотропные состояния углерода.

Москва 2012г.

Классификация аллотропов углерода

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

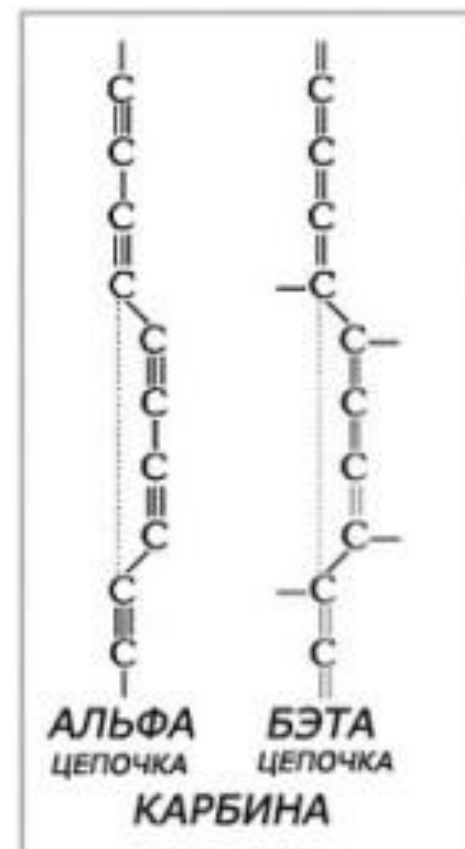
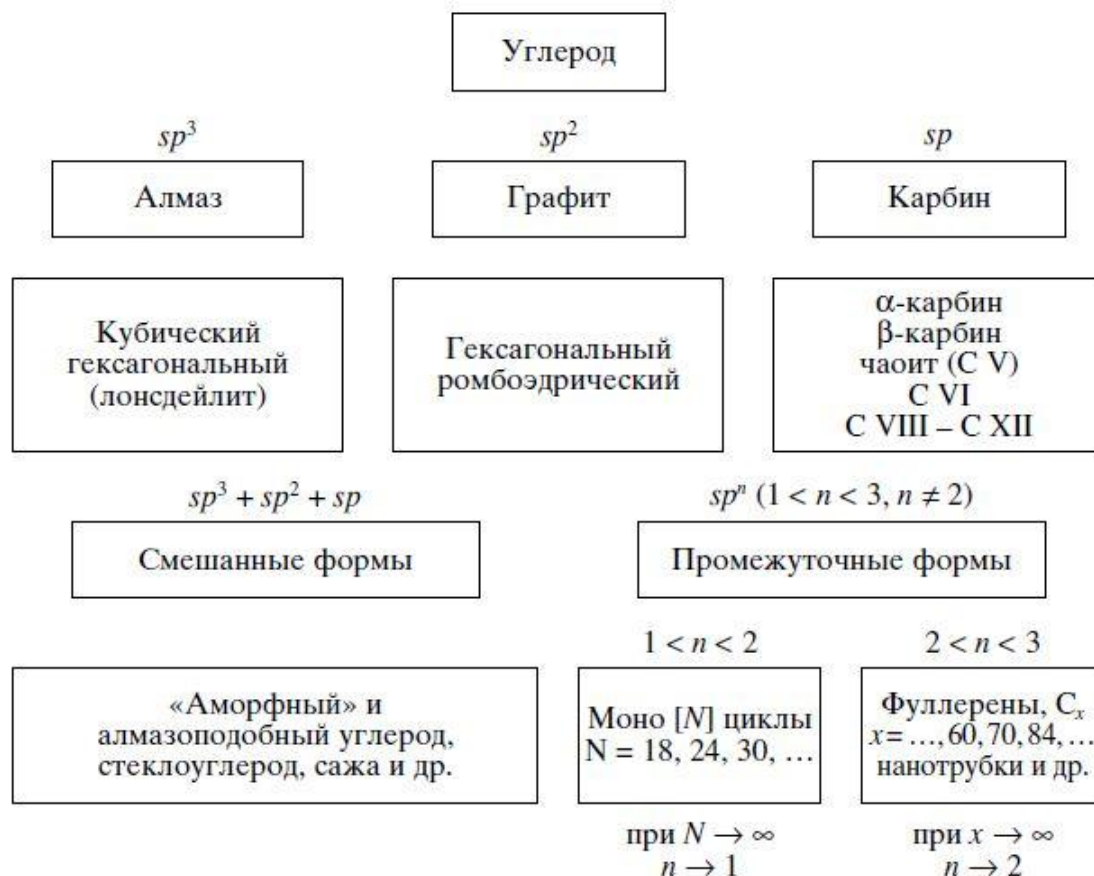
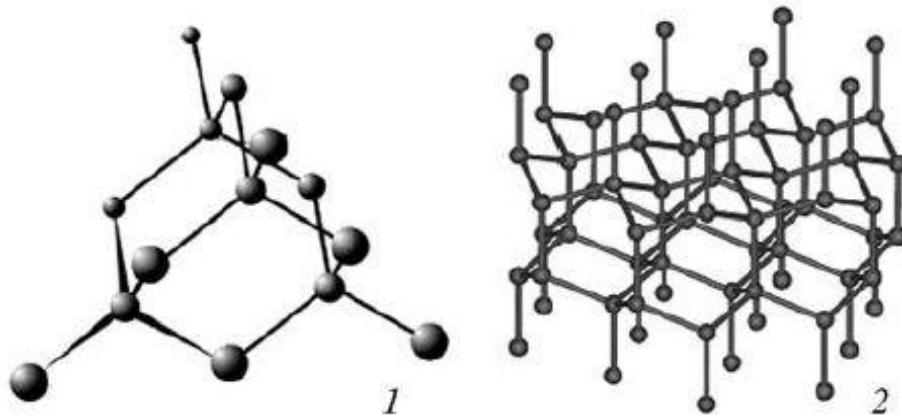


Рис. 1 : Схема классификации углеродных материалов в зависимости от степени гибридизации составляющих их атомов |

Алмаз, графит, лонсдейлит



Проводник

$a=0,1418 \text{ нм}$

$\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$

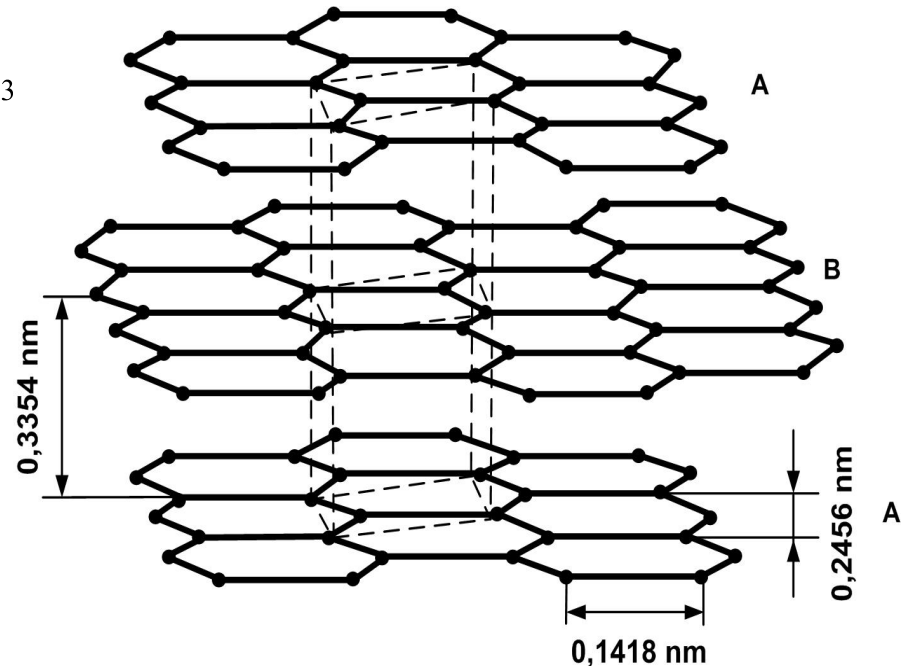
Рис. Фрагменты кристаллических структур алмаза (1) и лонсдейлита (2)

Диэлектрик

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

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 1967 году в метеорите, а затем получен искусственно.



Кубан, регтангулан

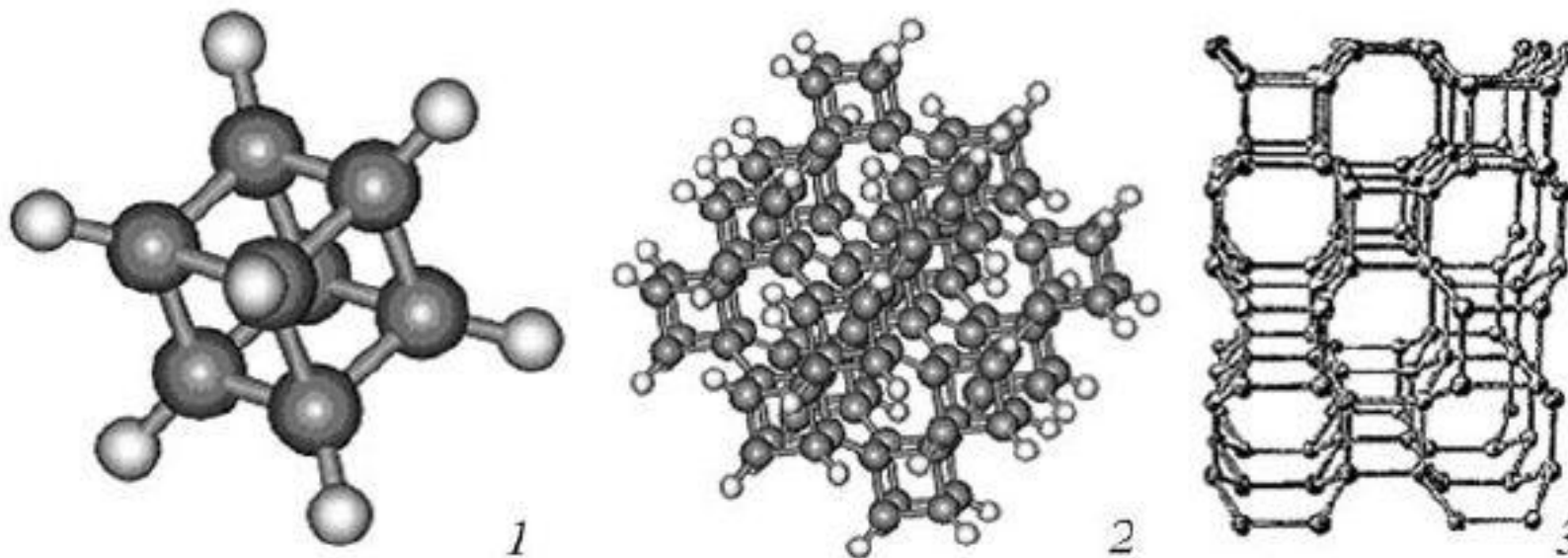
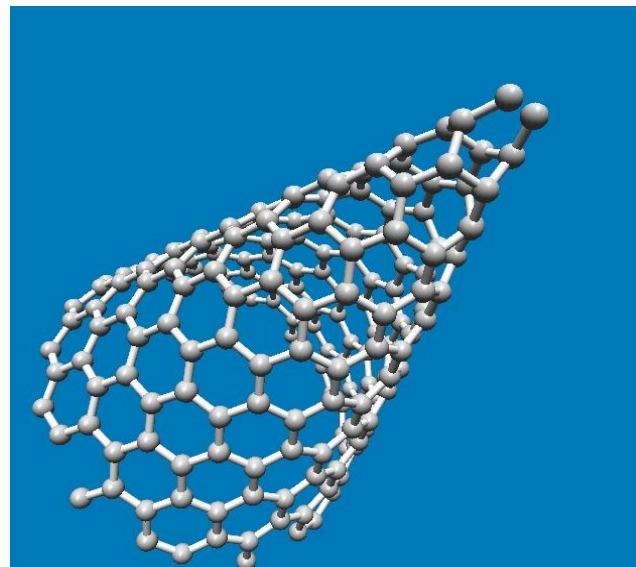
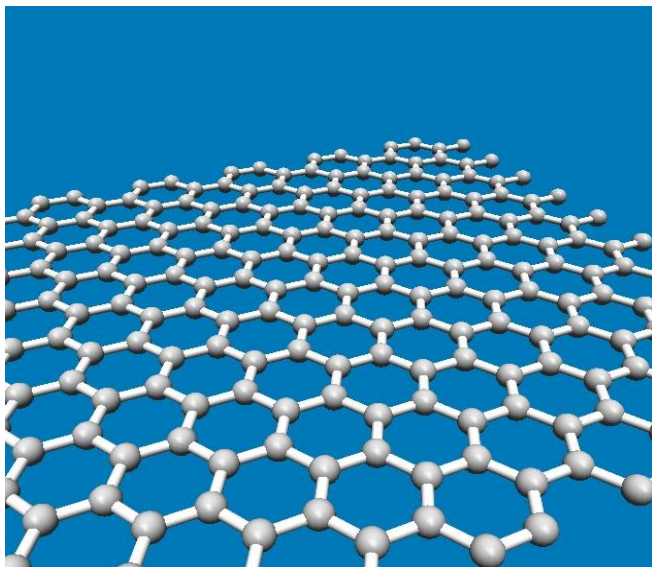
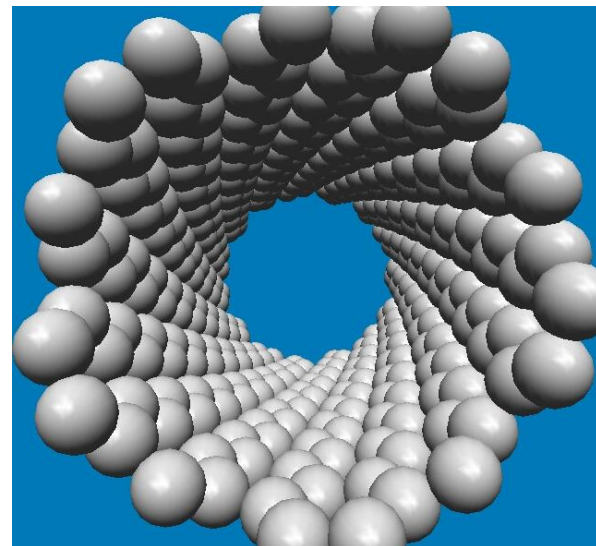
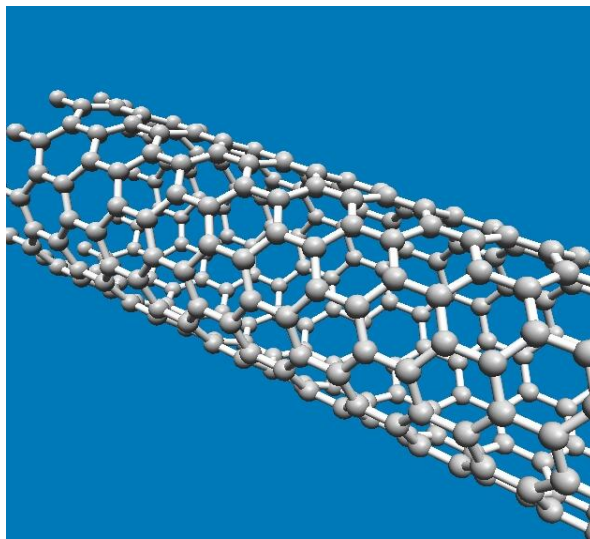
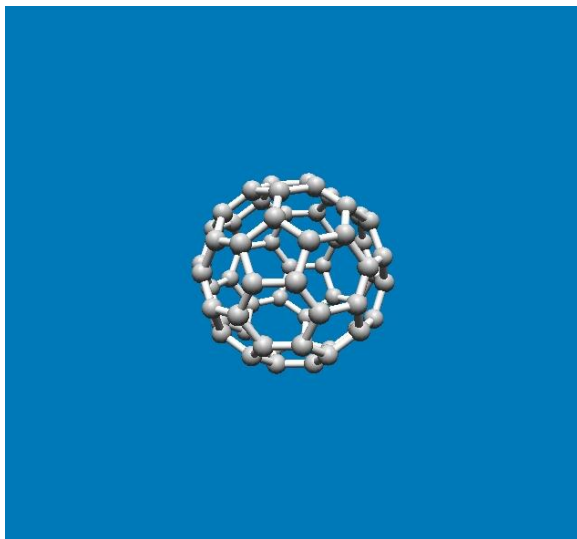


Рис. Молекула кубана C_8H_8 [30], кластер $C_{120}H_{56}$ со структурой углеродного каркаса суперкубана [30] и фрагмент решетки регтангулана

1;2- $a=0,489$ нм, $C-C-C$ $90^\circ \pm 15^\circ$ $\rho = 2,7 - 2,9$ г/см³

3- $a=0,428$ нм, $c=0.254$ нм $C-C$ 90°

Фуллерен, графен, УНТ



Фуллереновые цеолиты

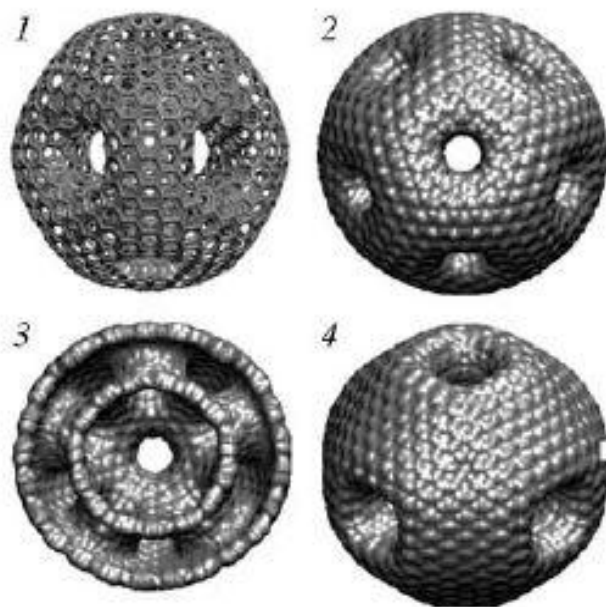


Рис. 1. Модели «фуллерено-
вых цеолитов», содержащих гек-
сагоны C_6 и гептагоны C_7 .

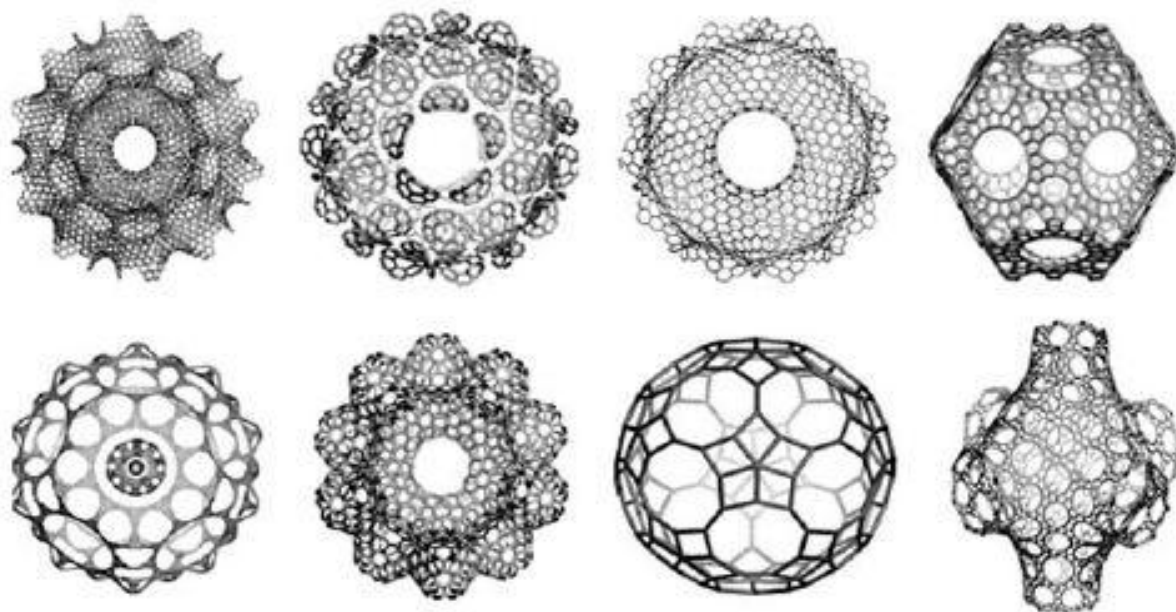


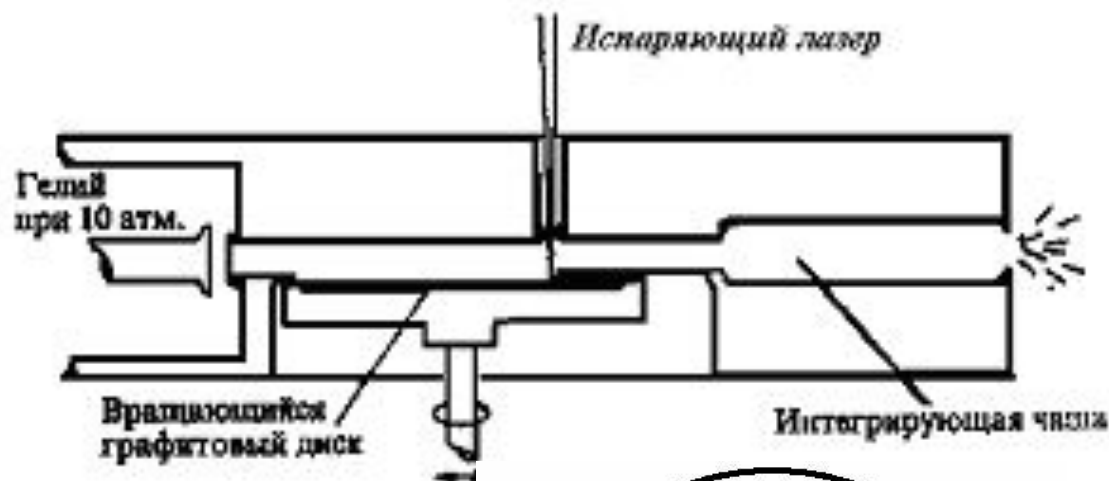
Рис. 2. Структурные формы возможных наноаллотропов углерода.

Фуллерены

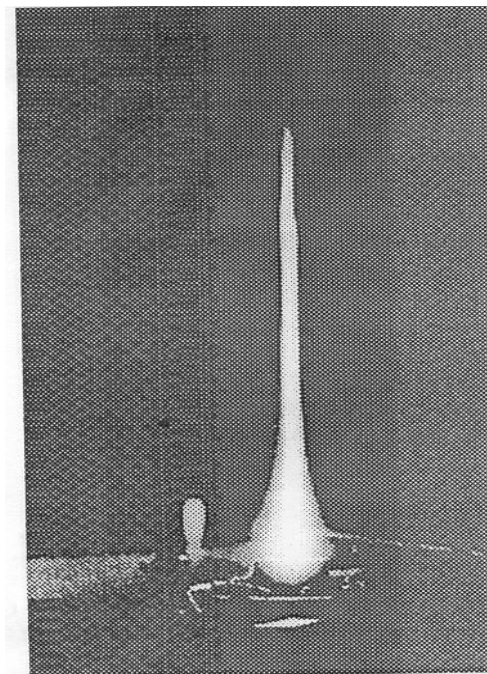
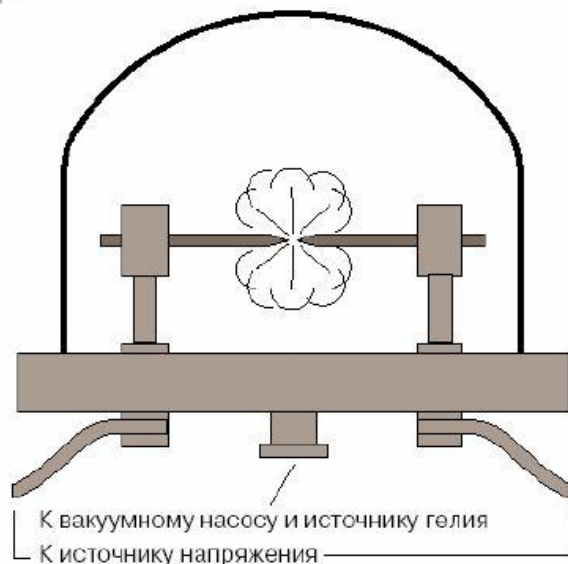
Физика фуллеренов — научное направление в физике по исследованию структурных, механических, электрических, магнитных, оптических свойств фуллеренов и их соединений в различных фазовых состояниях, а также изучению характера взаимодействия атомов углерода в этих соединениях, спектроскопии молекул фуллеренов,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

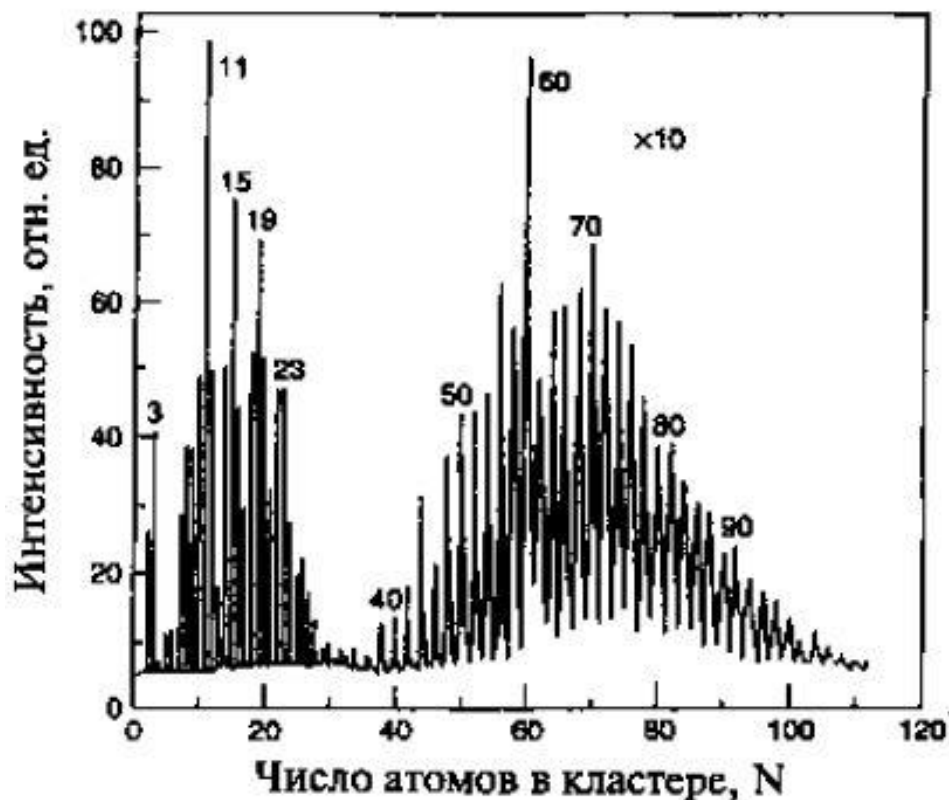
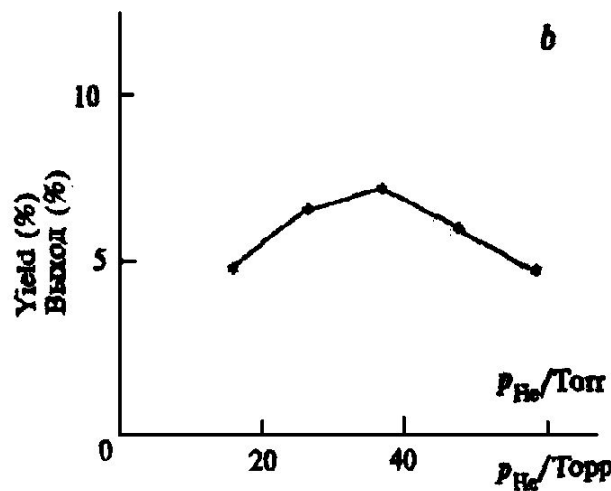
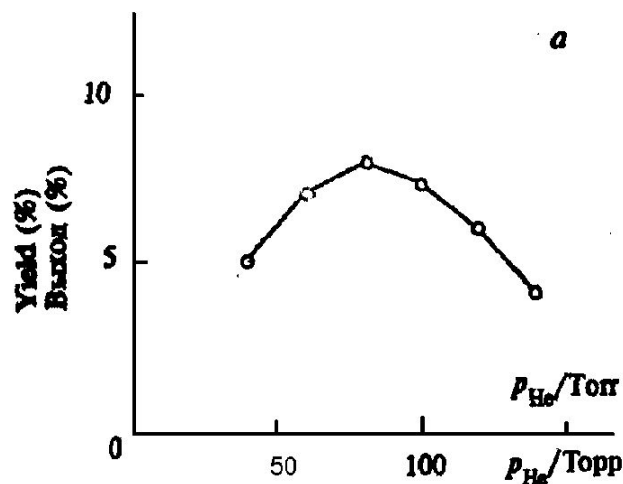


Рис. Масс-спектр кластеров углерода. Выделяются пики фуллеренов C_{60} и C_{70} .

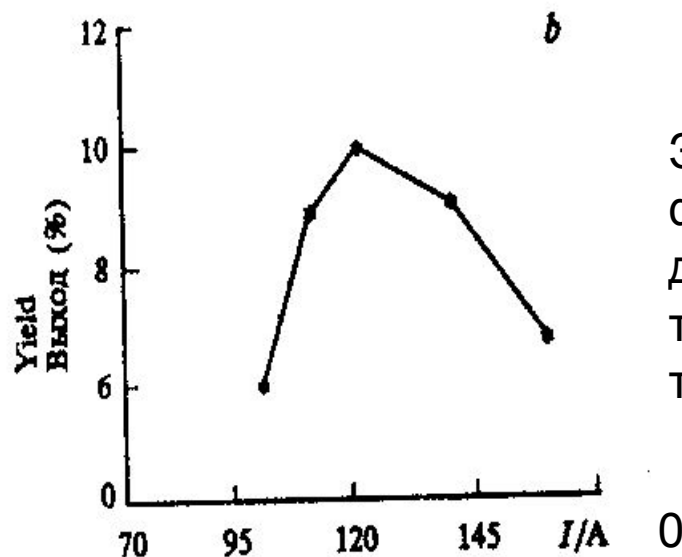
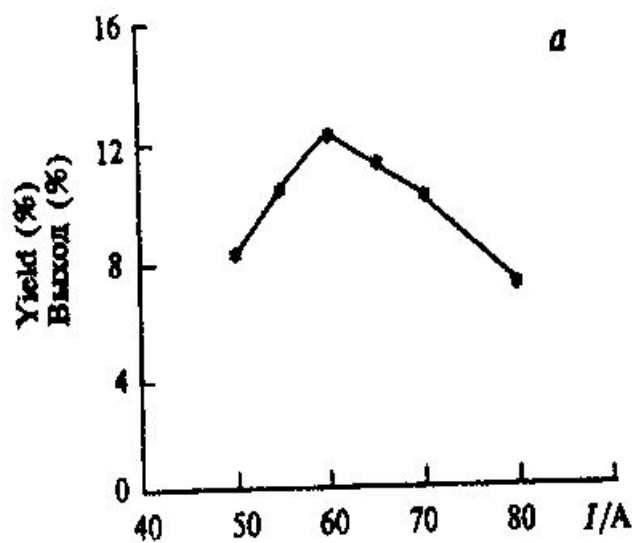
В 1985 году группа исследователей — Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам состоящим из 60 и 70 атомов углерода.

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

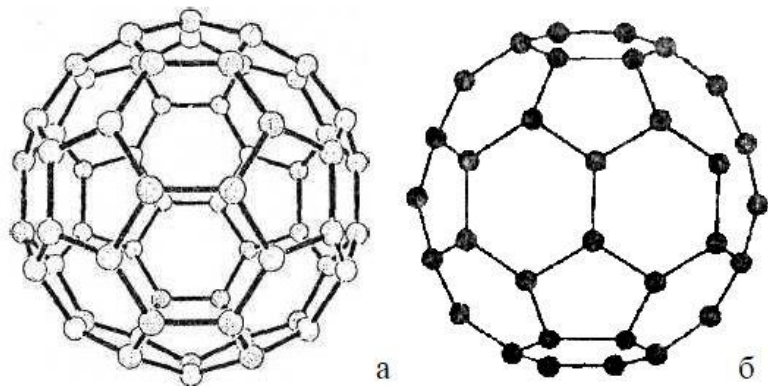


Рис. Структура фуллерена C_{60} (а) и расположение атомов на его поверхности (б)

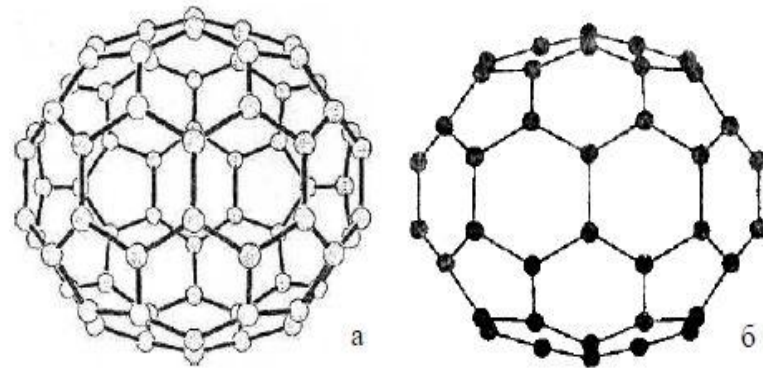
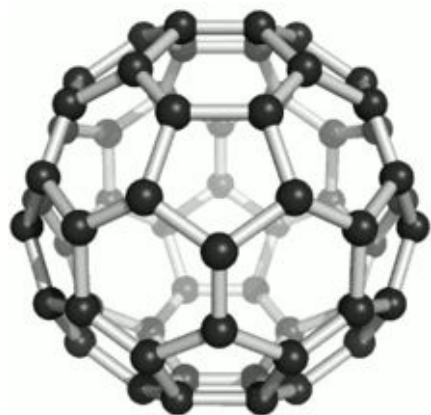


Рис. Структура фуллерена C_{70} (а) и расположение атомов на его поверхности (б)



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.

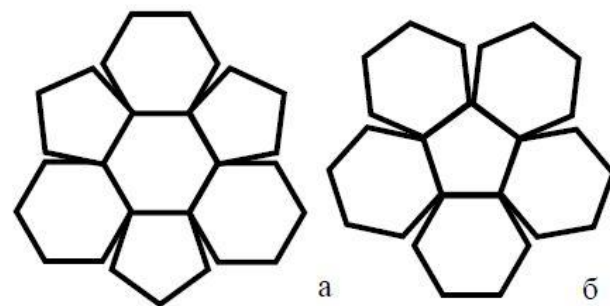
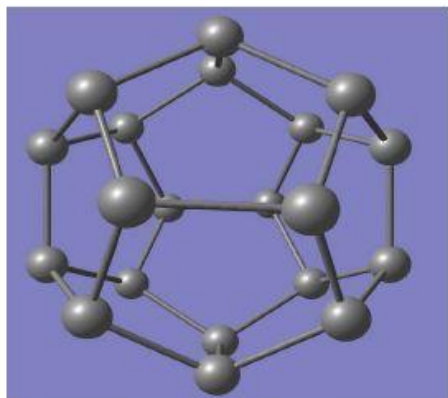
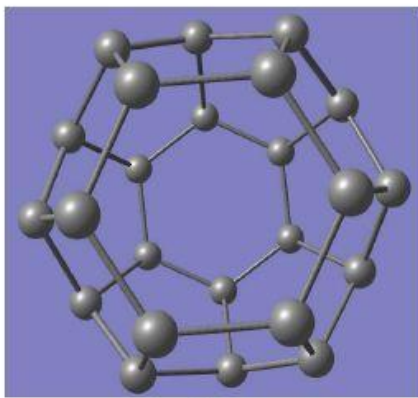


Рис. Развертка поверхности фуллерена C_{60} вокруг шестиугольника (а) и пятиугольника (б)

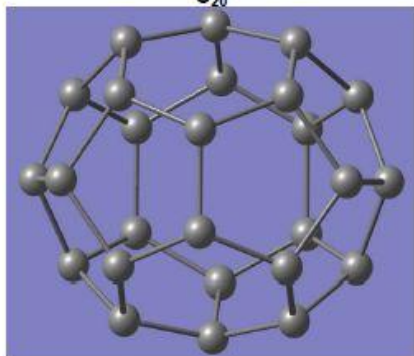
Разновидности фуллеренов



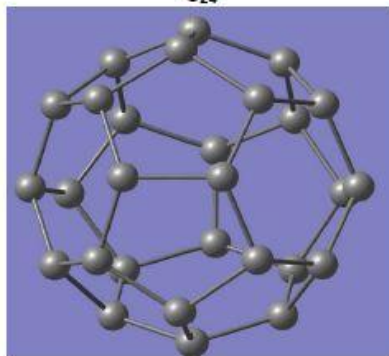
C₂₀



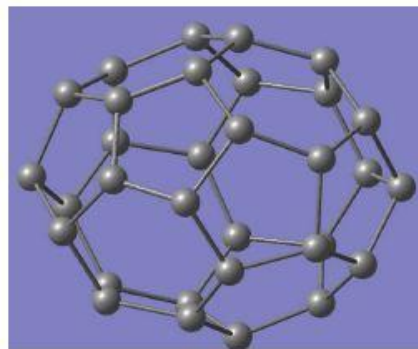
C₂₄



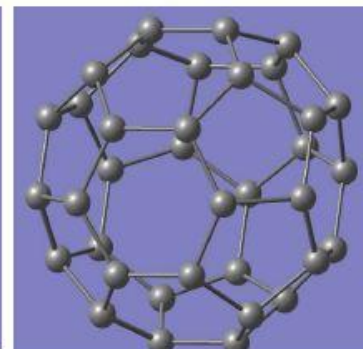
C₂₆



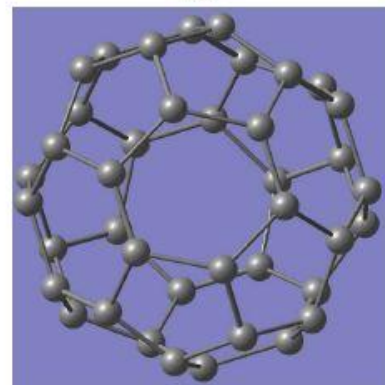
C₂₈



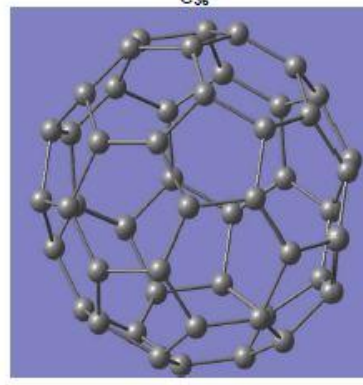
C₃₂



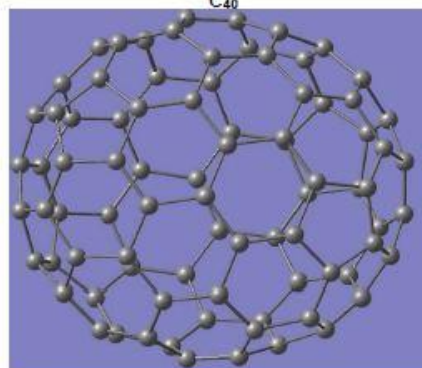
C₃₆



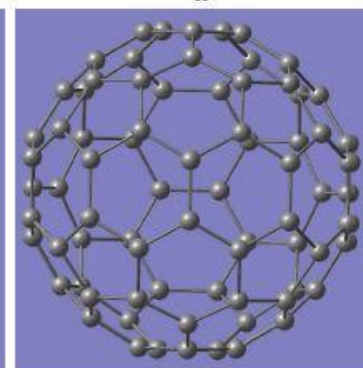
C₄₀



C₅₀



C₆₄



C₇₆

Формирования фуллерена из фрагментов

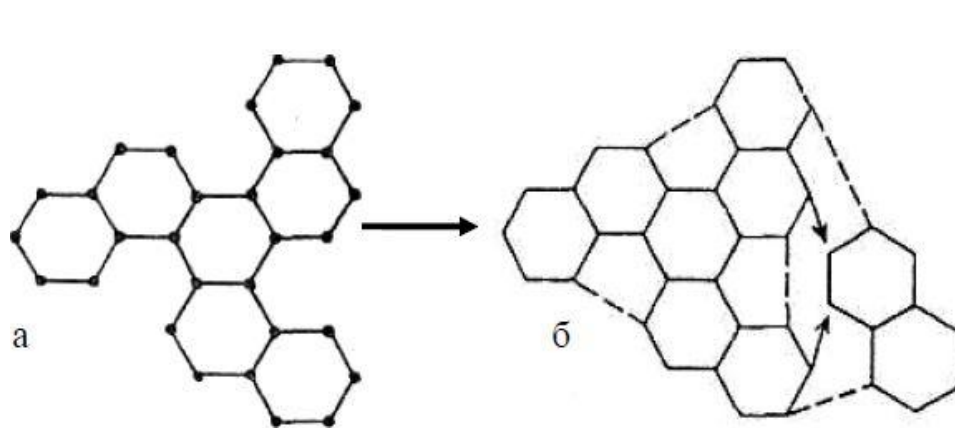


Рис. 1. Схема формирования фуллерена из фрагментов, содержащих шестиугольники
а – отдельные фрагменты структуры,
б – объединение фрагментов

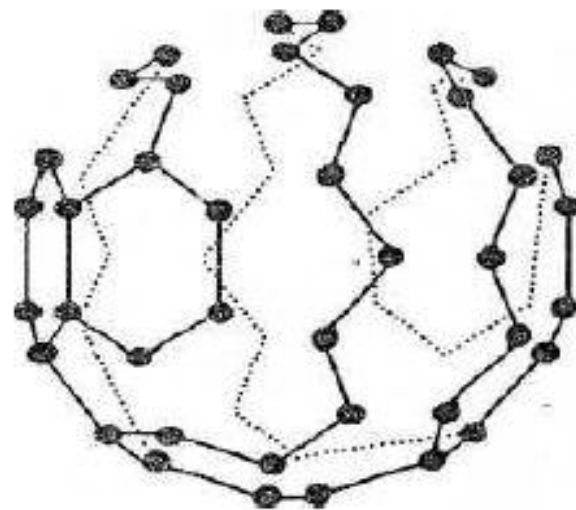


Рис. 2. Схема формирования фуллерена из атомных цепочек

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”

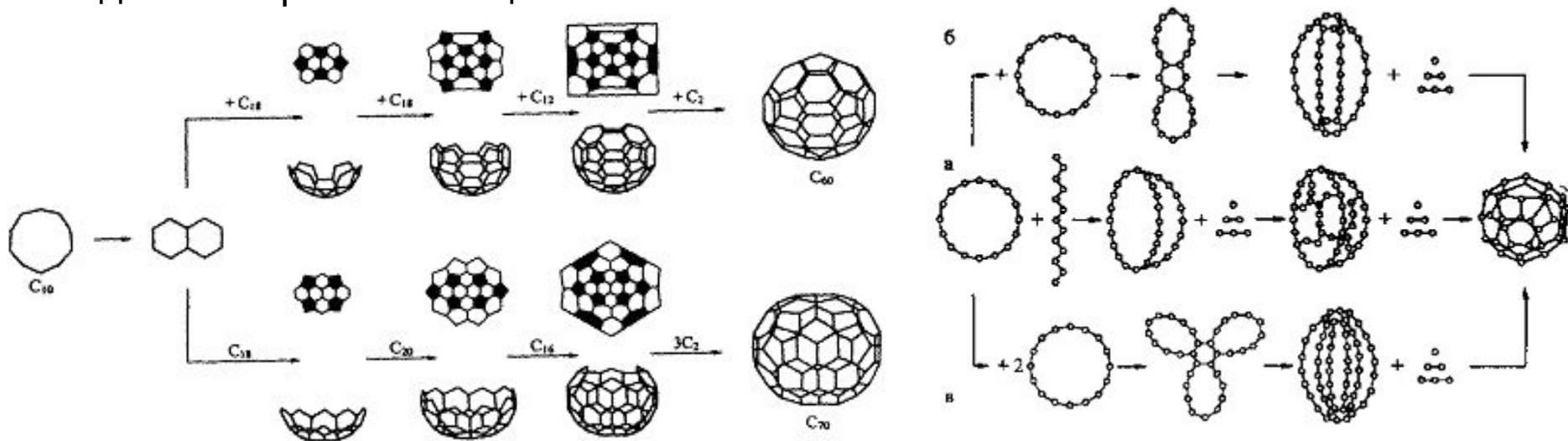
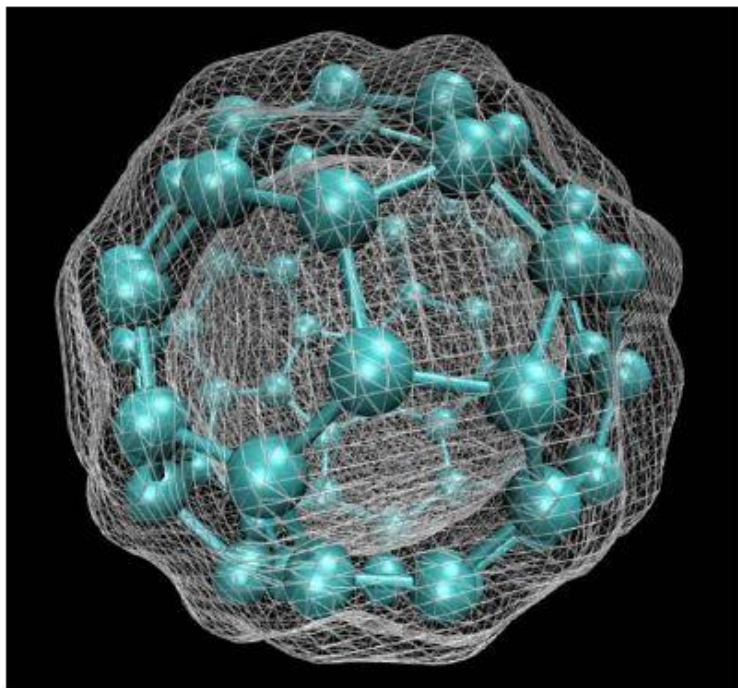


Схема роста углеродного кластера, учитывающая следующие этапы: цепочка-кольцо-трёхмерный полициклический кластер-трансформация в фуллерен. Показаны различные возможности образования трёхмерного полициклического кластера: (а) цепочка+кольцо –трёхмерный трёхциклический кластер-трёхмерный полициклический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

Электронные плотности

молекулы



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

C₆₀

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

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

Инкапсулированный фуллерен

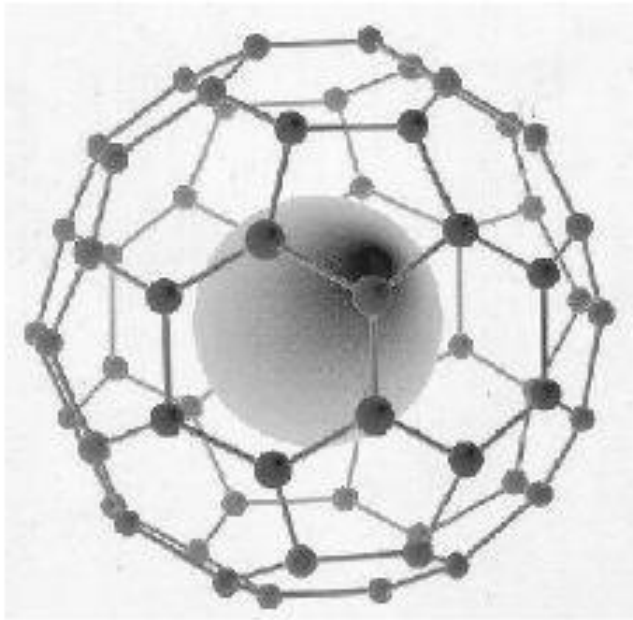


Рис. Эндоздральный комплекс
 $\text{La}@\text{C}_{60}$

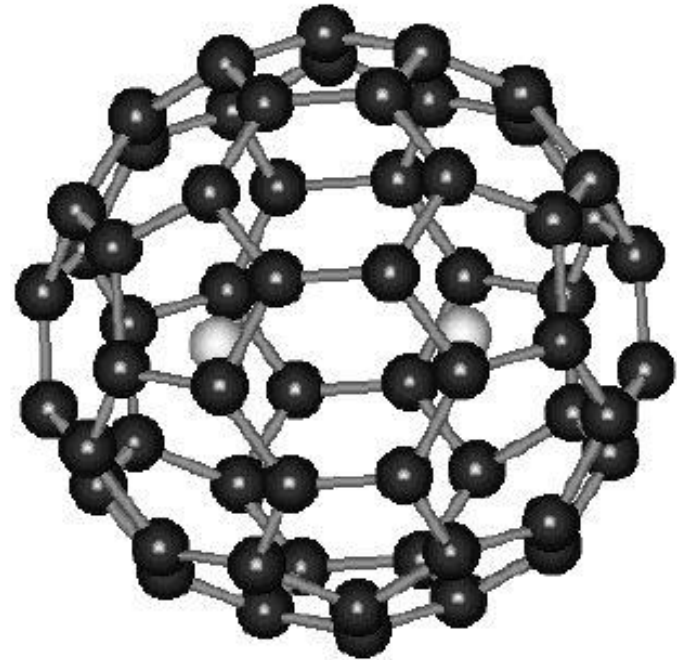
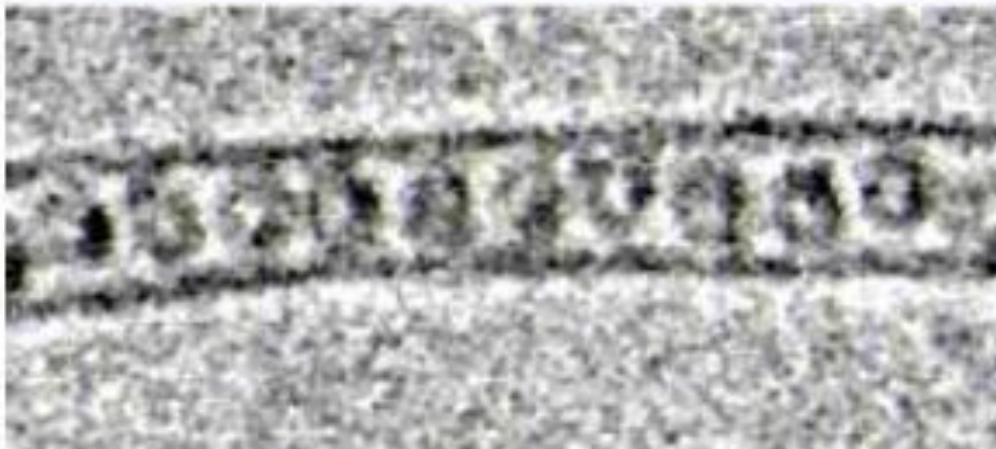
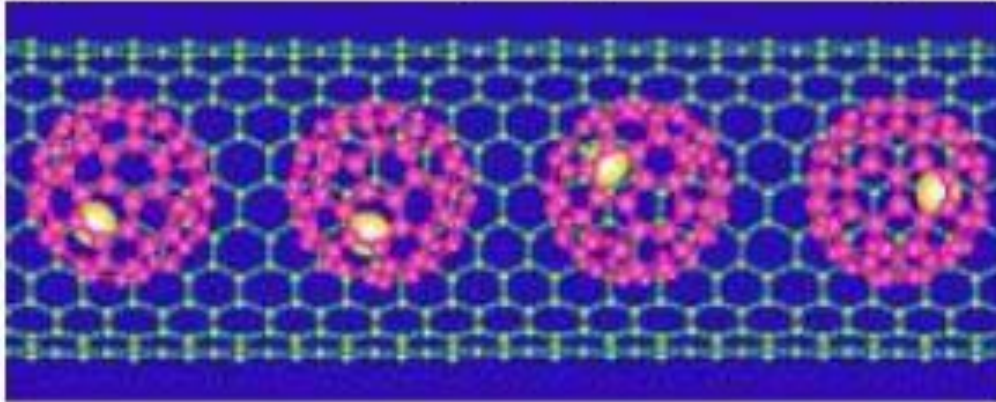


Рис. Эндоздральный комплекс
 $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$

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}

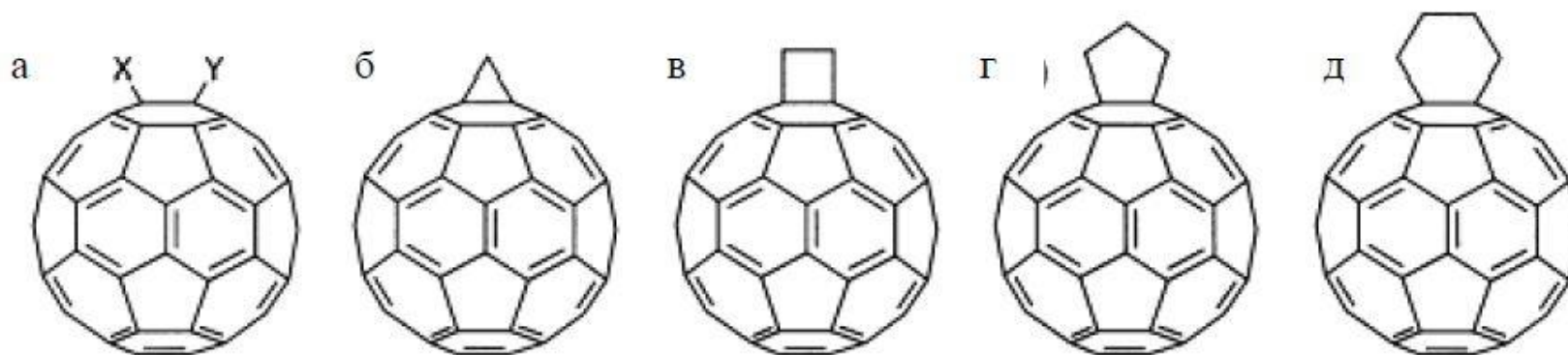
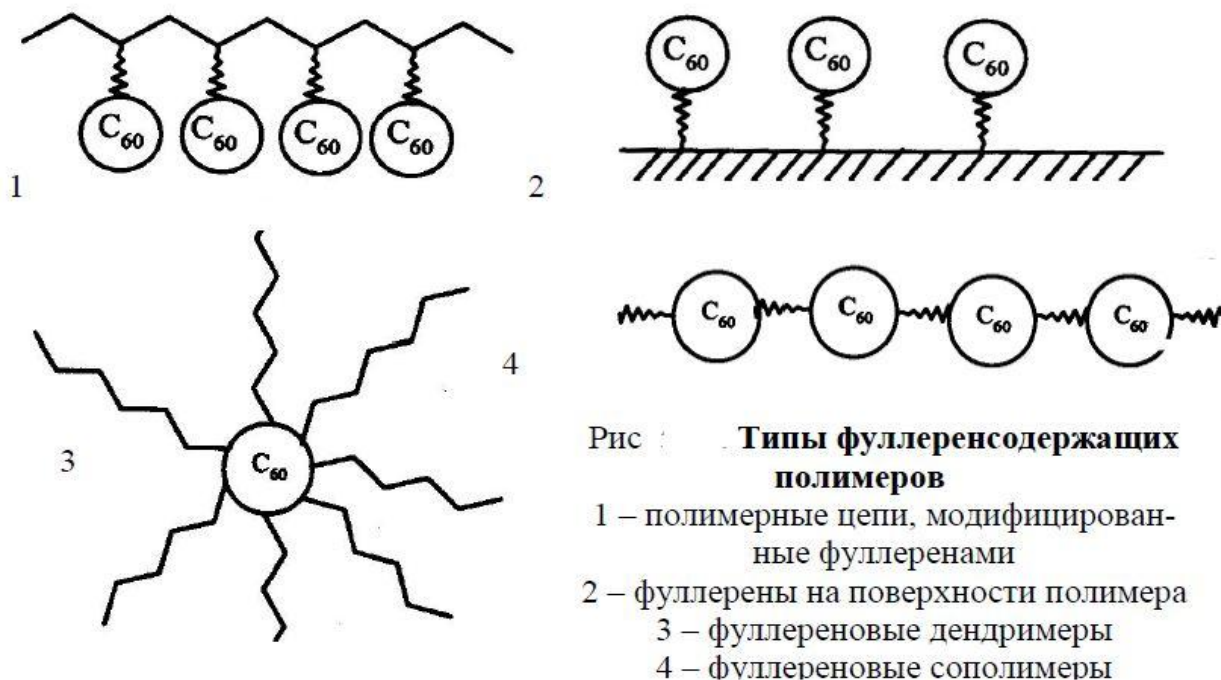


Рис. 5.12. Схемы синтеза аддуктов на основе фуллерена C_{60} с использованием 6,6-кольцевых соединений [5]

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



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

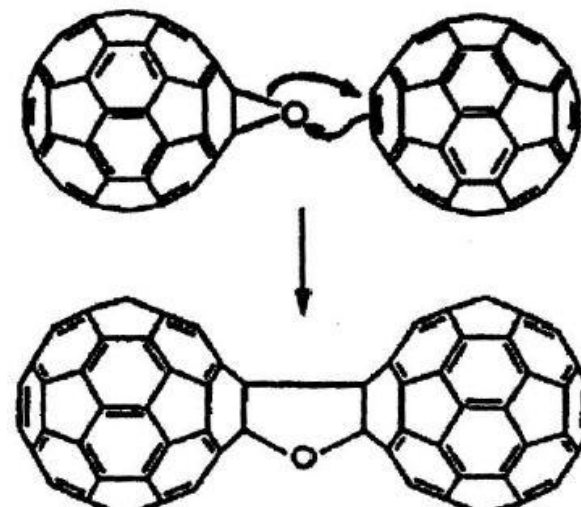
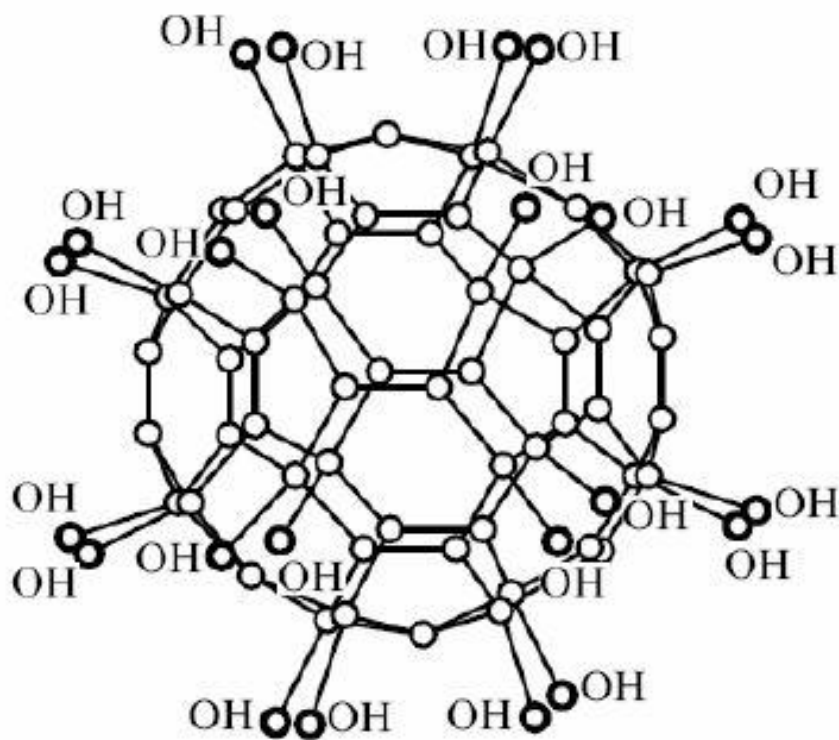


Рис. Схема образования димерного оксида $C_{120}O$ [3]

Водорастворимые фуллерены



Углеродные луковицы

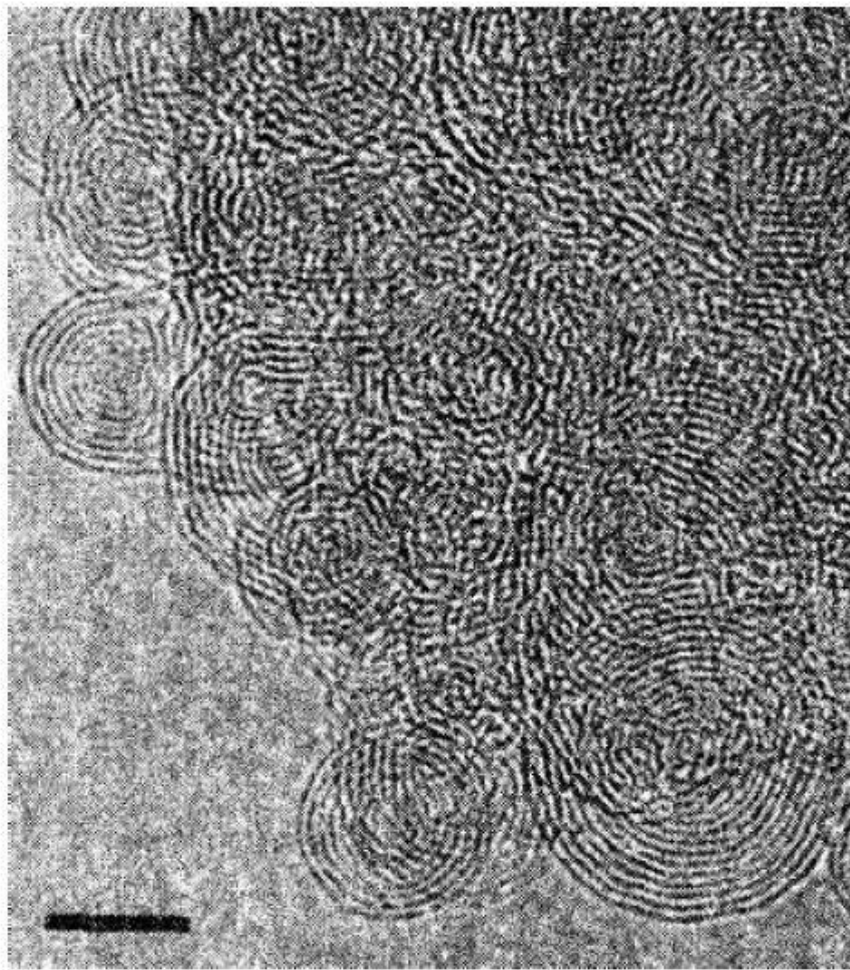


Рис. 1. Углеродные луковицы
Масштабная шкала 5 нм

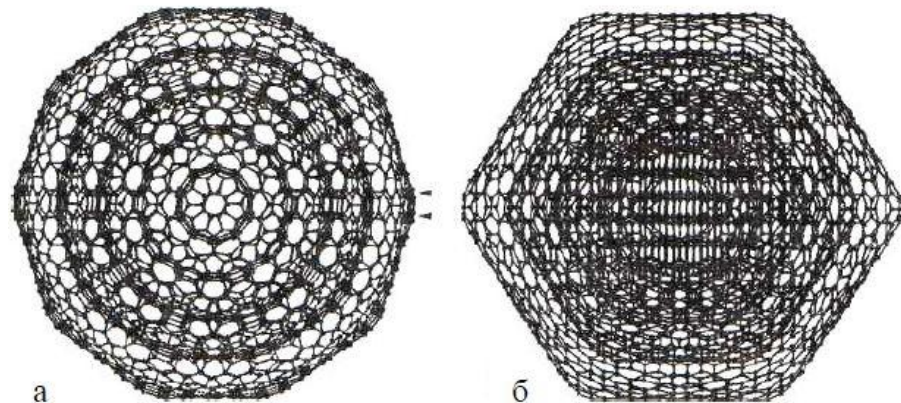


Рис. Проекции углеродной луковицы с пятью оболочками из концентрических фуллеренов вдоль осей симметрии C_5 (а) и C_2 (б)

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

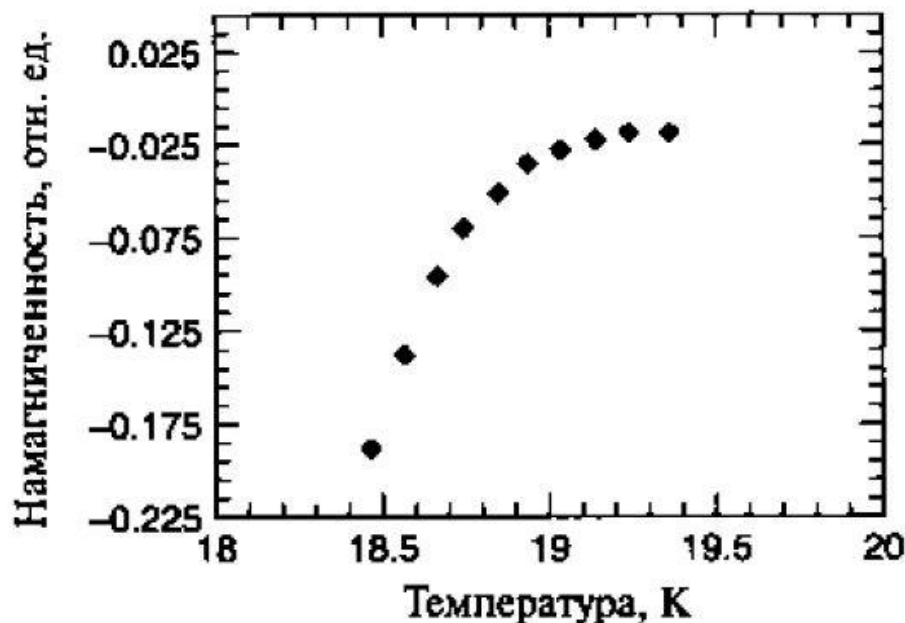


Рис. — Кривая намагниченности K_3C_{60} от температуры демонстрирует переход в сверхпроводящее состояние.

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

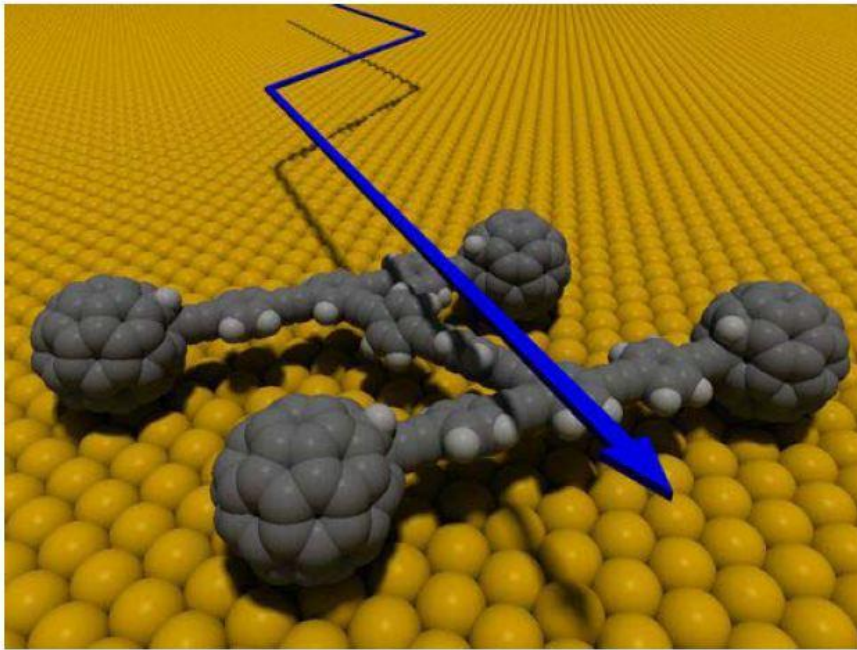
Сверхпроводники, вещества, в которых при понижении температуры до некоторой критической величины T_c обнаруживается явление сверхпроводимости — их электрическое сопротивление полностью исчезает.

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 K — атом щелочного металла.

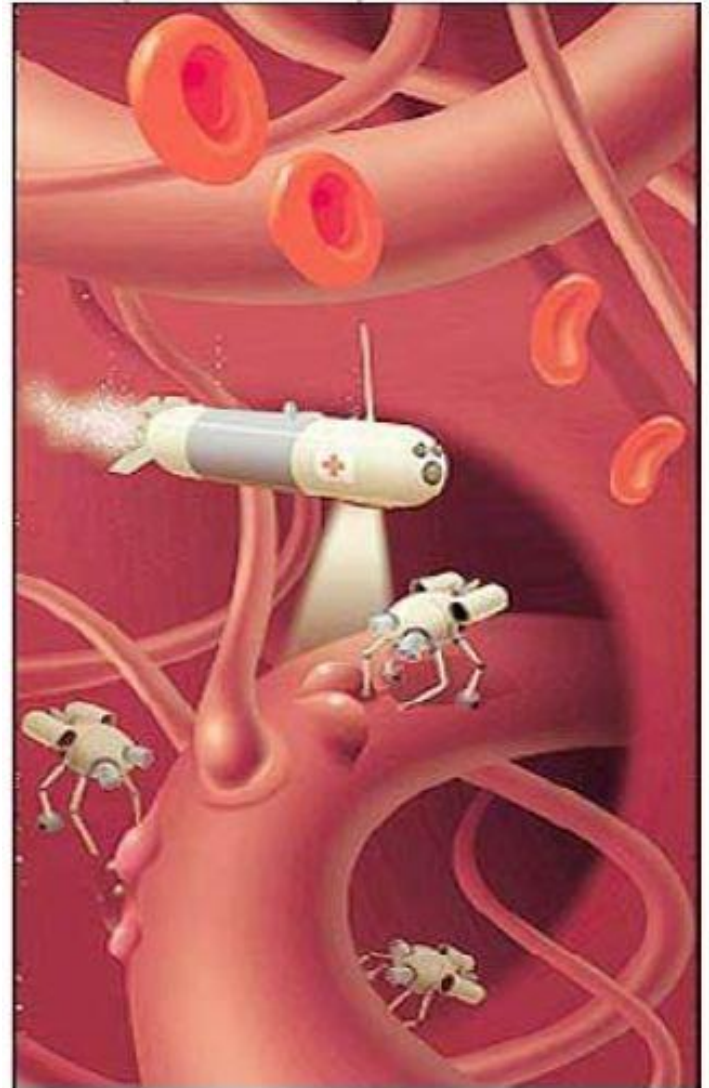
Применение фуллеренов

- 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 наномет-рических масштабов, изготовленное с атомарной точностью. Обладает функциями движения, обработки и передачи информации, а также выполнения программ.

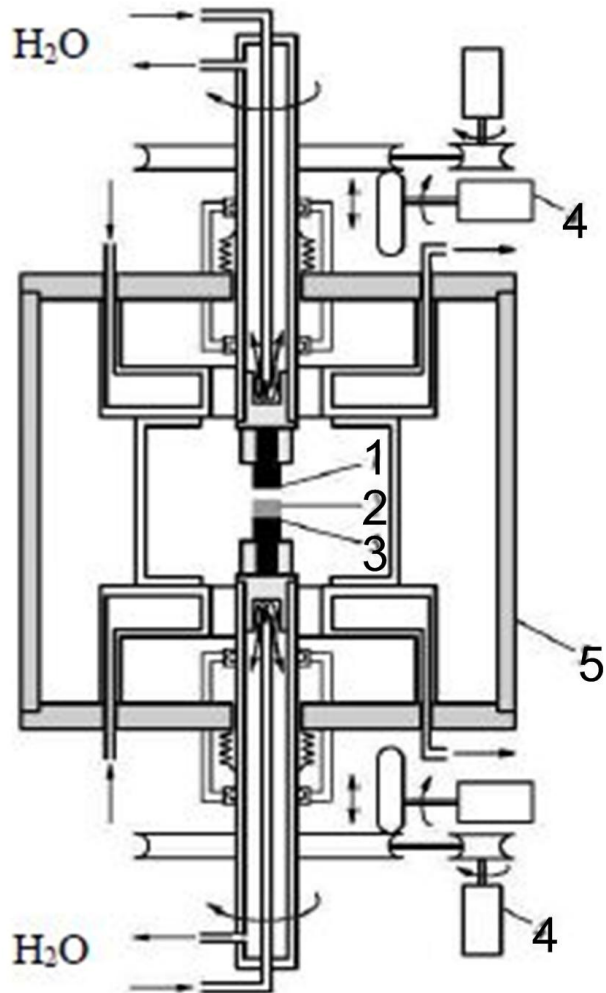


Медицинские нанороботы в представлении художников

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

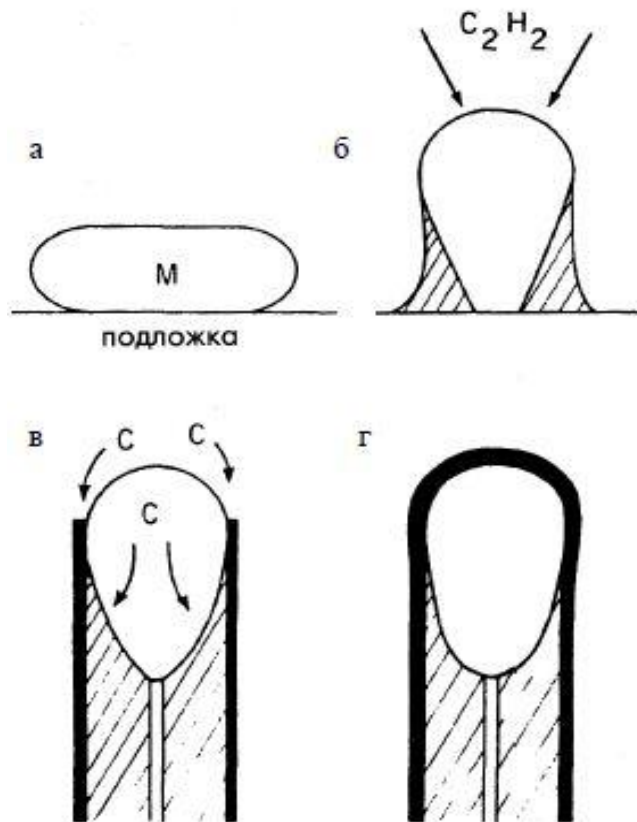


Рис. Схем каталитического синтеза многослойных нанотрубок
 а – исходная частица металла на подложке,
 б – разложение углеводорода,
 в – диффузия углерода сквозь металл и рост стенки нанотрубки,
 г – завершение формирования нанотрубки

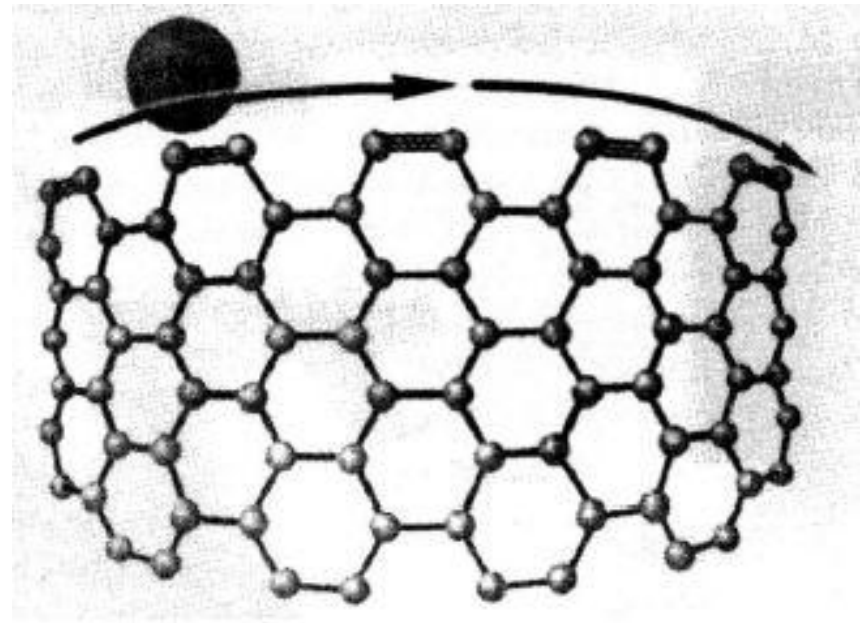
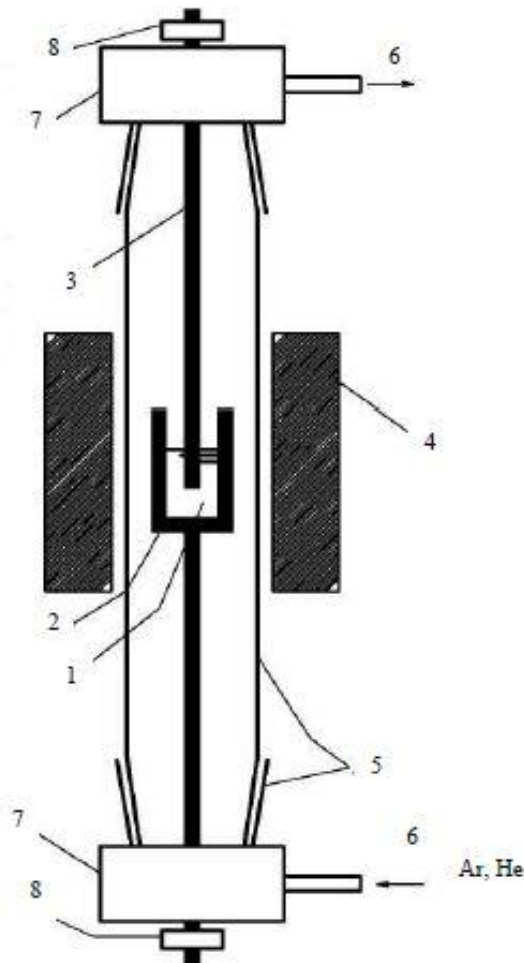


Рис. “Самокатный” механизм каталитического роста нанотрубок кресельного тип.

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

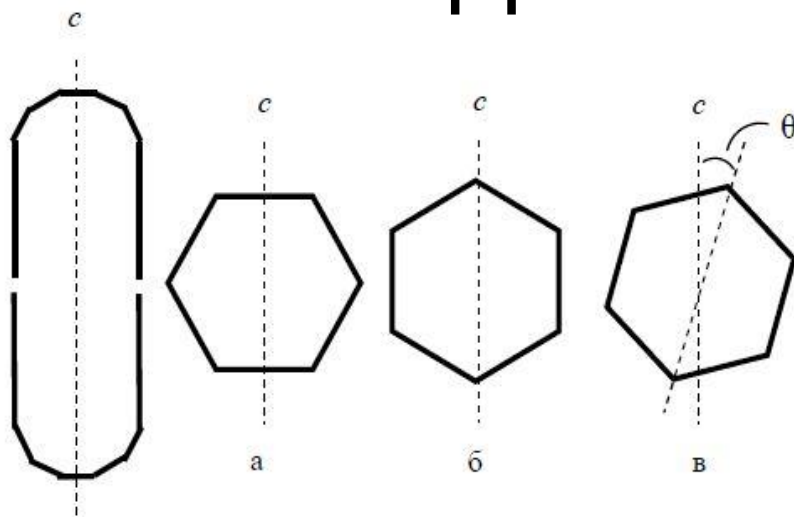
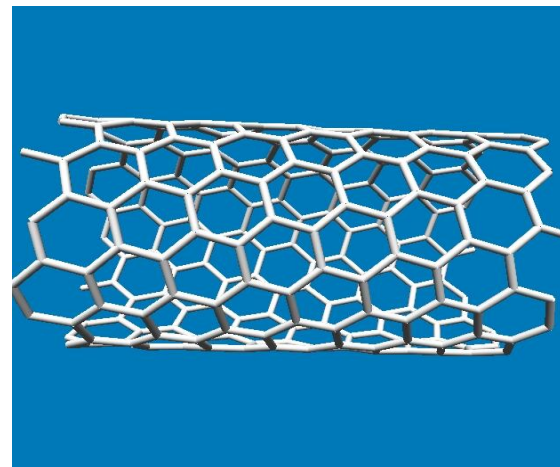
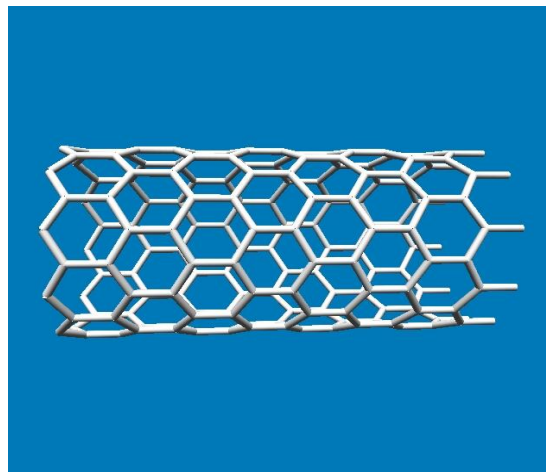
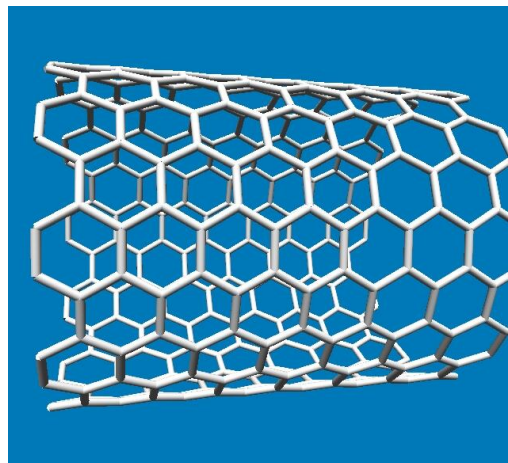
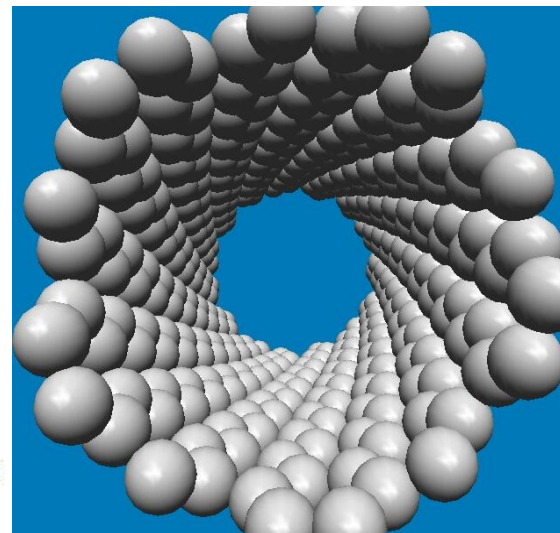


Рис. Различные расположения шестиугольников боковой поверхности нанотрубок относительно продольной оси c

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



Модель образования УНТ

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

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

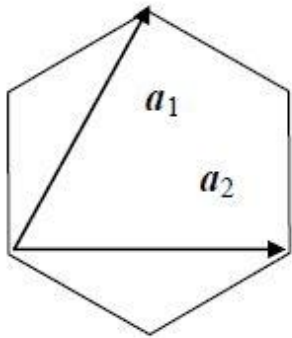


Рис. Базисные векторы
элементарной ячейки
графенового листа

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

$n \geq m$ – целые числа

$n = m = 1$ – типа "кресло" УНТ

$m = 0$ – типа "зигзаг" УНТ

$n \neq m$ – хиральные УНТ

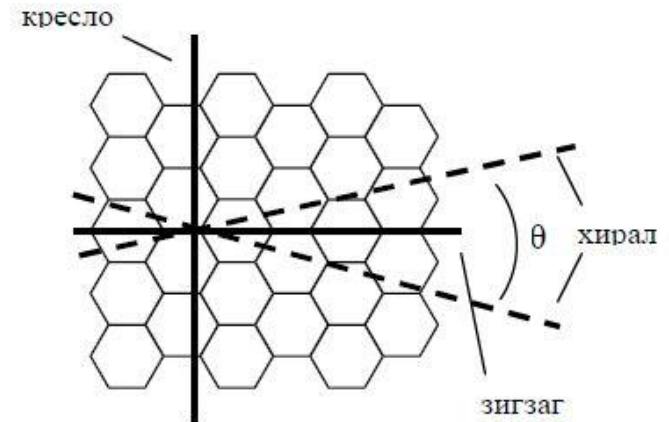


Рис. Модель образования нанотрубок
различных типов при свертывании
в цилиндр листа графена

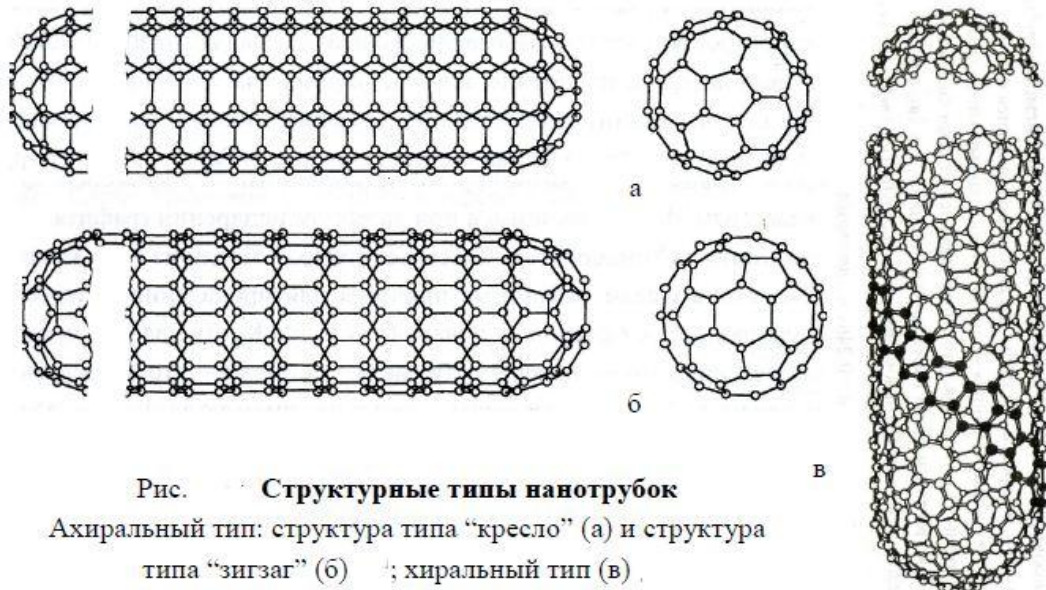


Рис. Структурные типы нанотрубок
Ахиральный тип: структура типа "кресло" (а) и структура
типа "зигзаг" (б); хиральный тип (в)

Многослойные УНТ

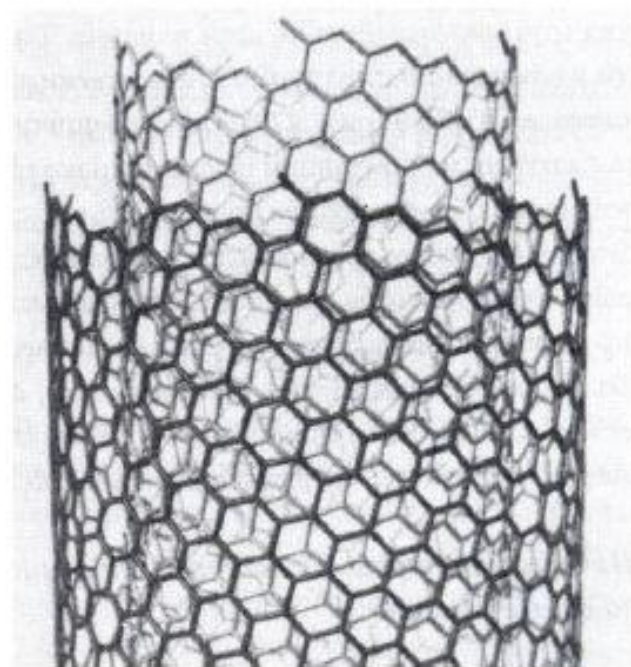
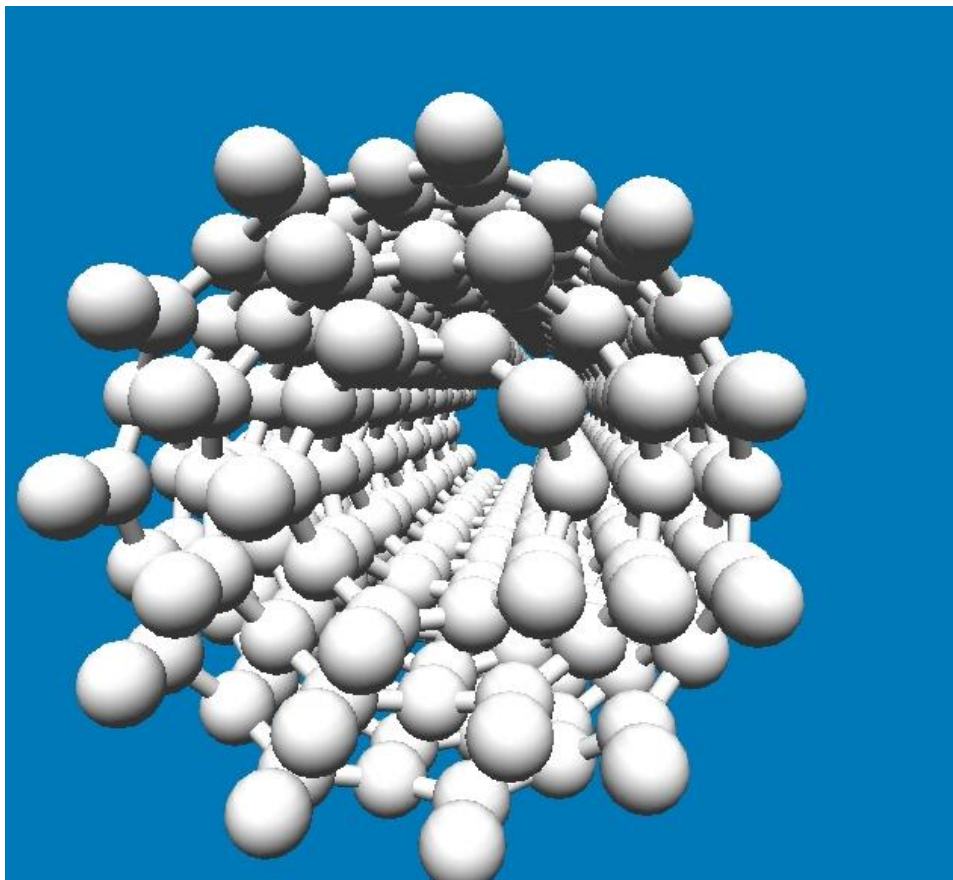
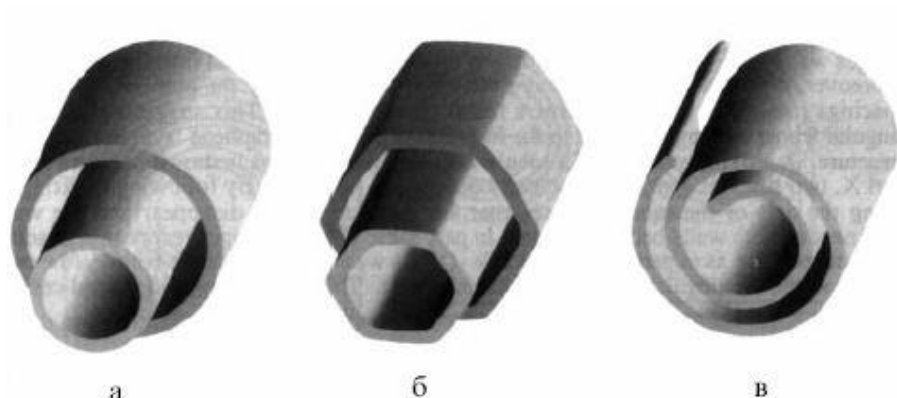


Рис. **Формирование
спиральной нанотрубки на ступеньках, расположенных на ее
растущих концах**

Виды многослойных УНТ



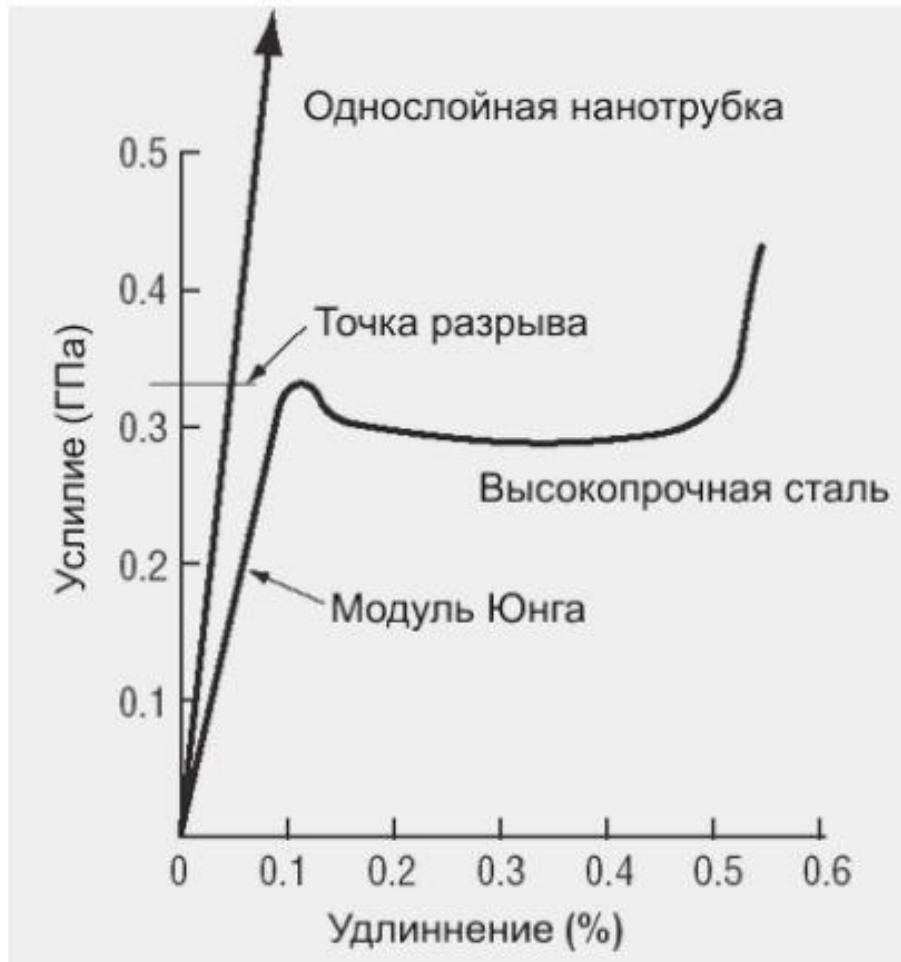
Модели поперечных структур
многослойных нанотрубок:

- 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

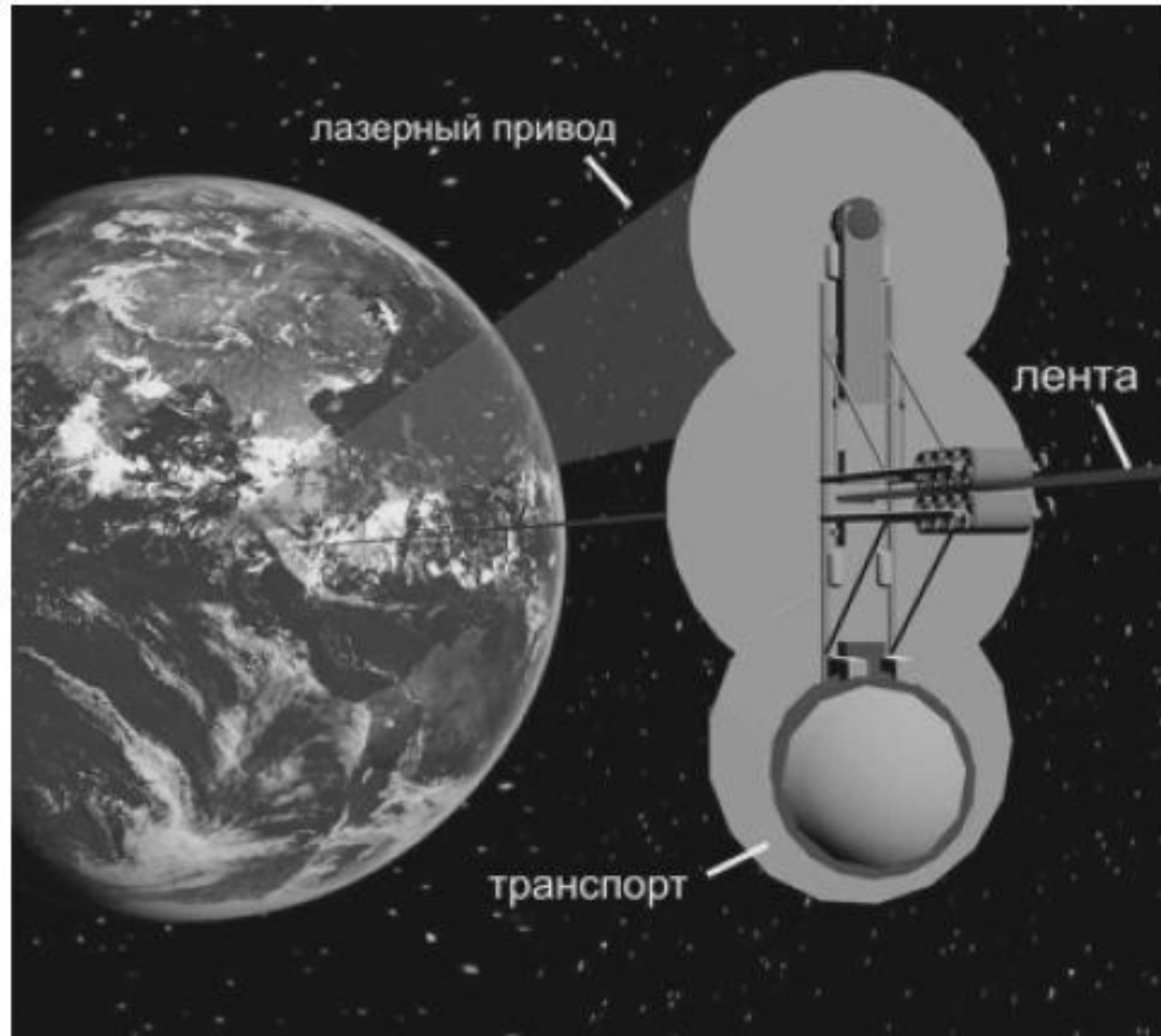
Каучук- 12 МПа

Предельная прочность

УНТ- 45 ГПа

Сталь- 2 ГПа

Космический лифт



Дефекты структуры УНТ



Рис. Локтевое соединение между кресельной и зигзажной нанотрубками

26° разрушение УНТ

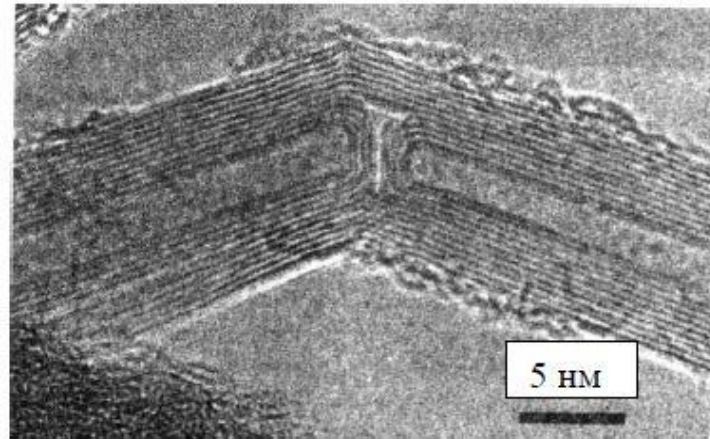


Рис. Локтевое соединение двух многослойных нанотрубок

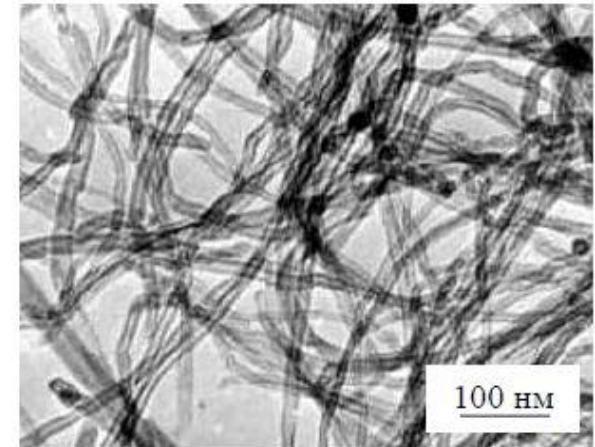


Рис. Агрегат в виде сплетения нанотрубок

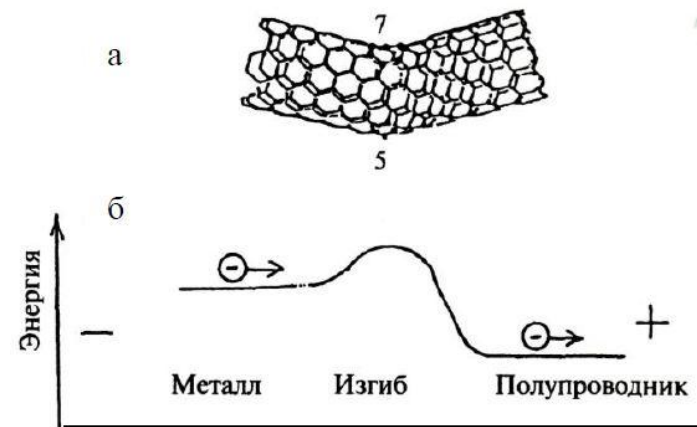


Рис. Структура локтевого соединения нанотрубок (а) и изменение потенциального барьера для электронов проводимости (б)

Металл, полупроводник

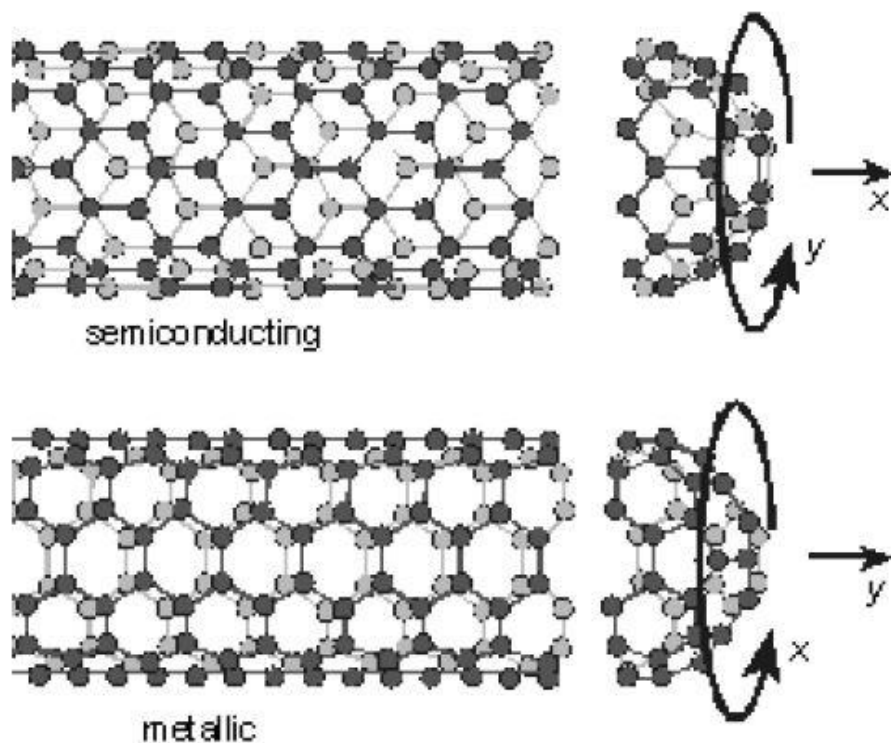


Рис. Углеродные нанотрубки:
полупроводниковые (зигзагные)
и металлические (кресельные)

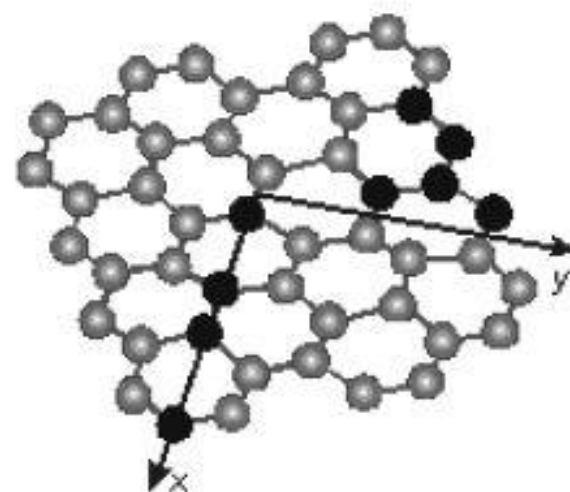


Рис. Решетка графена

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

Запрещенная зона 0,4-0,7 эВ.

Инкапсулирование УНТ

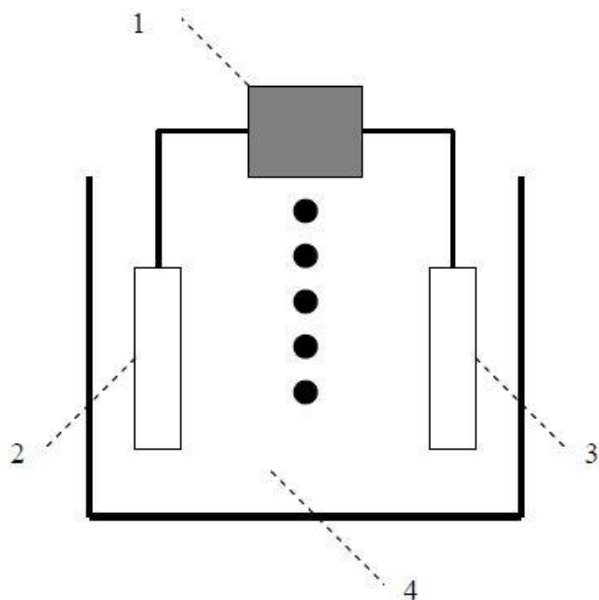


Рис. . Схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок водородом

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

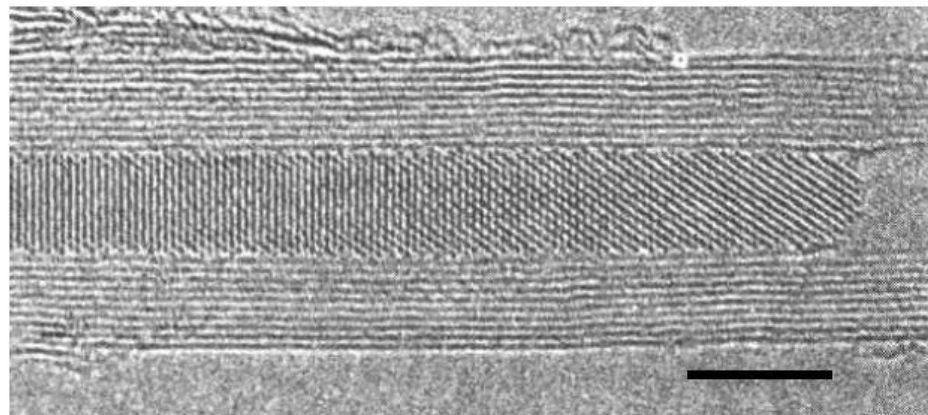


Рис. Углеродная нанотрубка, заполненная оксидом самария Sm_2O_3 ..
Масштабная метка 10 нм

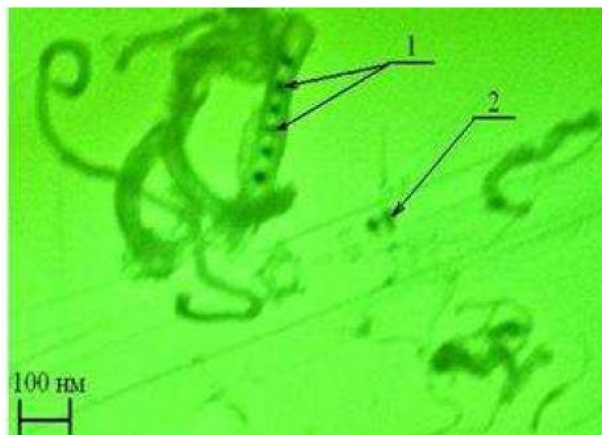


Рис. . Интеркаляция частиц никеля в нанотрубки

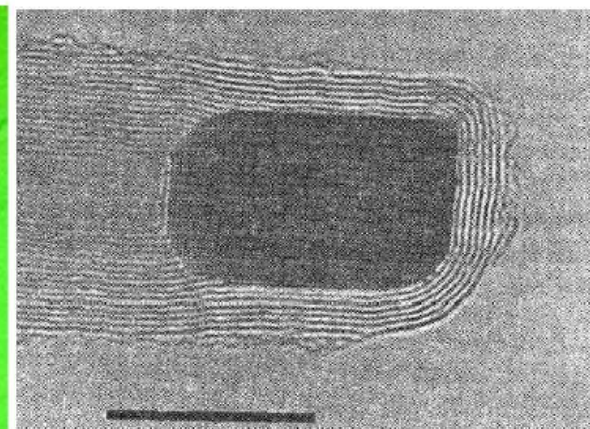
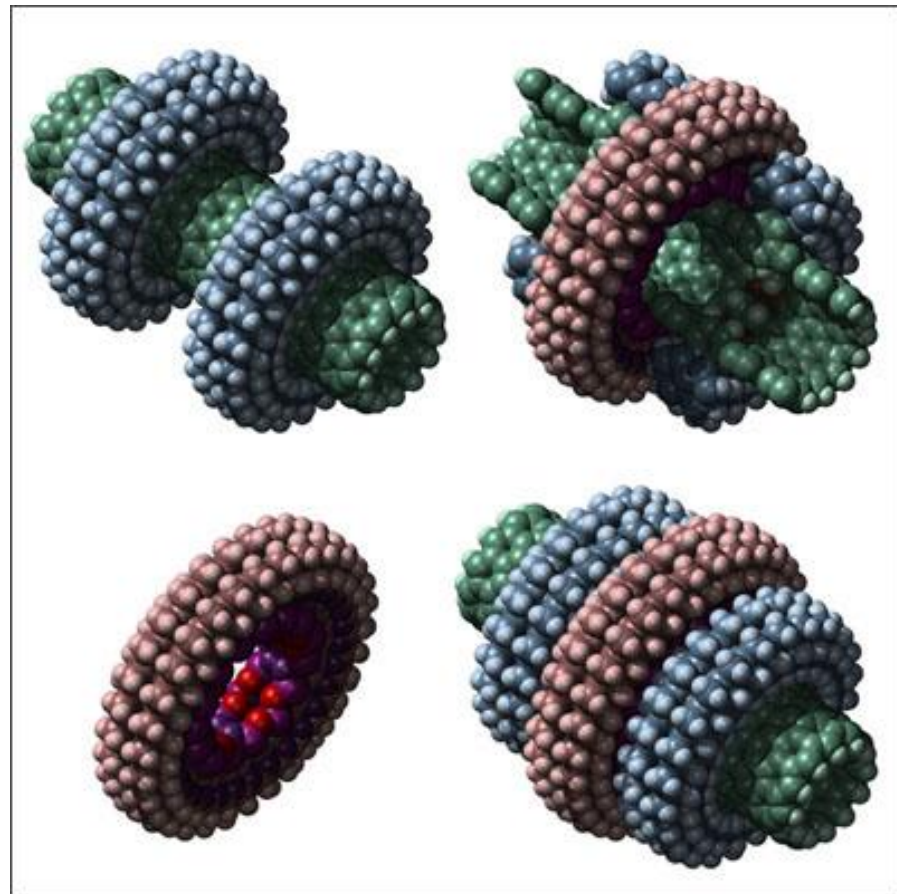


Рис. Нанотрубное капсулирование карбида тантала TaC
Масштабная шкала 10 нм

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

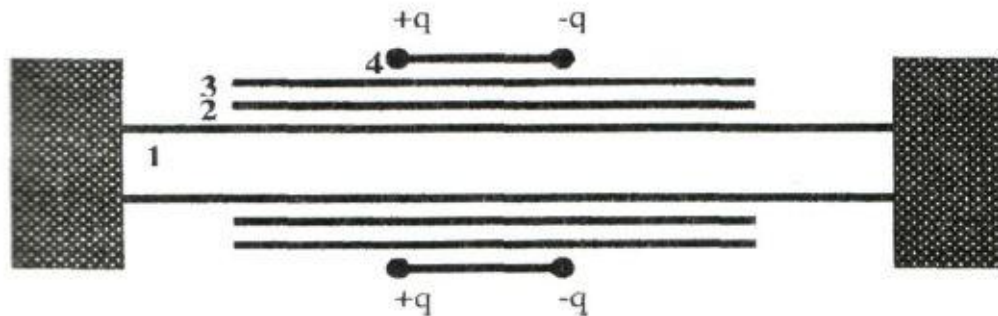


Рис. . Наномотор на основе четырехслойной нанотрубки

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

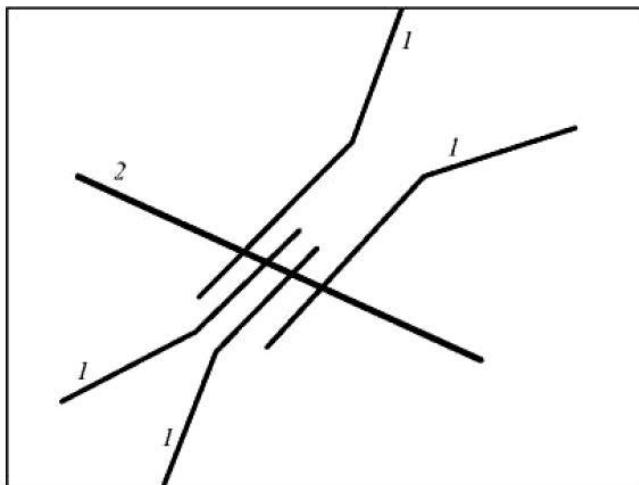


Рис. . Схема измерения
электросопротивления индивидуальных
нанотрубок четырехзондовым методом
1 — проводники; 2 — нанотрубка

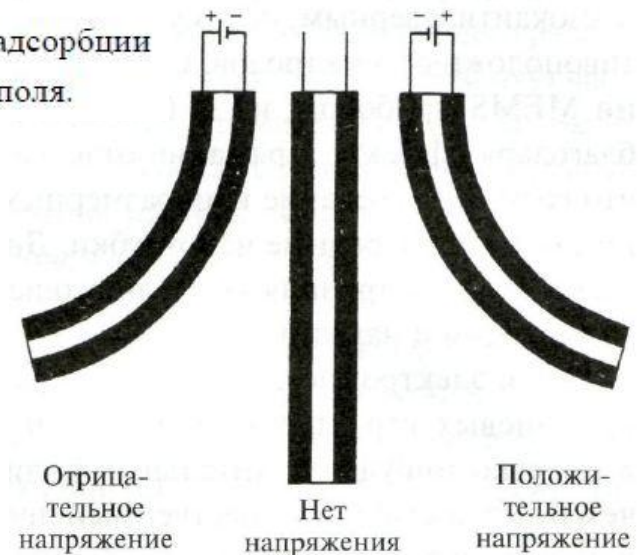


Рис. . Схема актуатора, состоящего из
двух листов однослойных
нанотрубок, удерживаемых вместе
двусторонним скотчем

Колебательный спектр УНТ

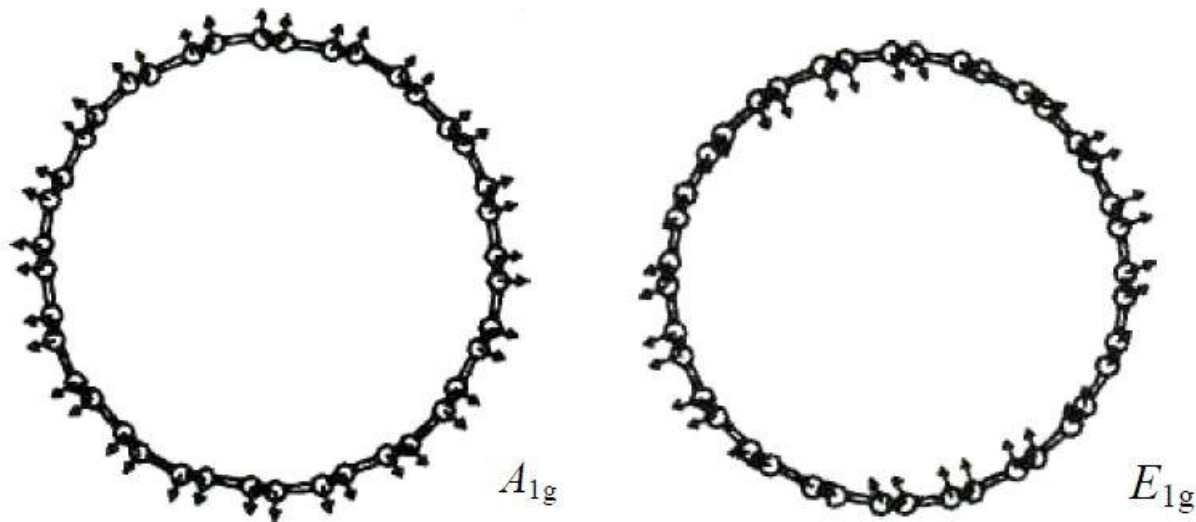
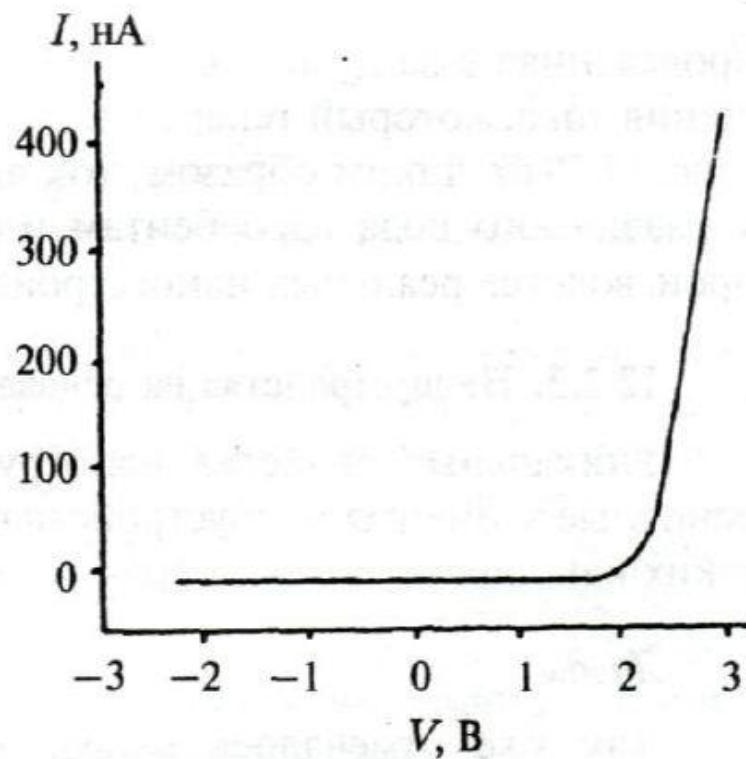


Рис. Изображение двух колебательных мод углеродной нанотрубки

Нанодиод



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

Полевой нанотранзистор

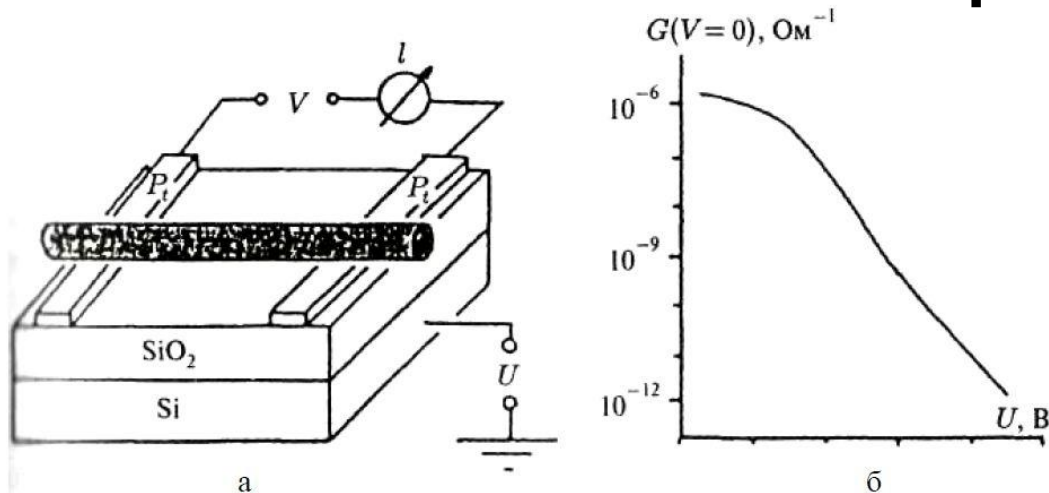
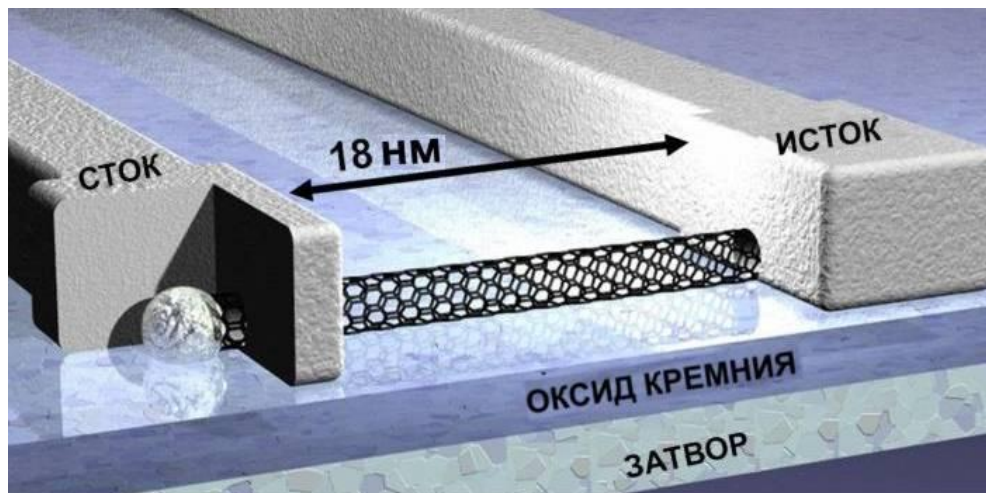
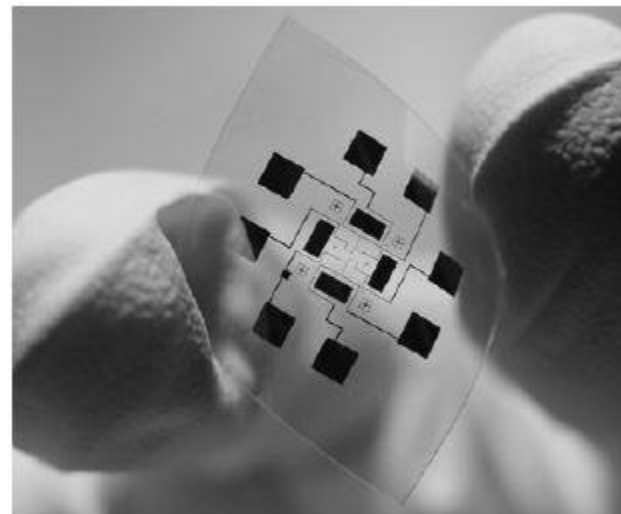


Рис. Полевой нанотранзистор на полупроводниковой нанотрубке
а – схема нанотранзистора, б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора G от потенциала затвора U



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

Полевой нанотранзистор

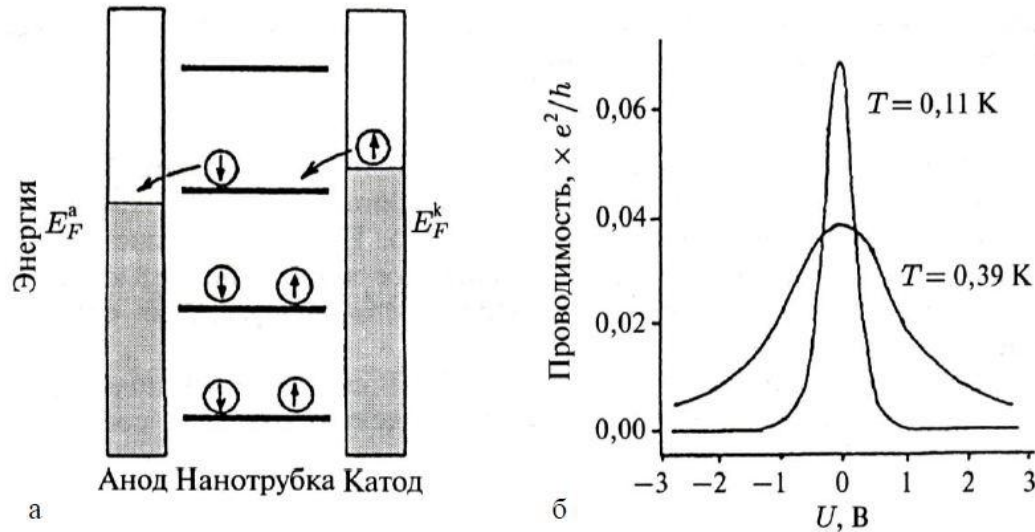
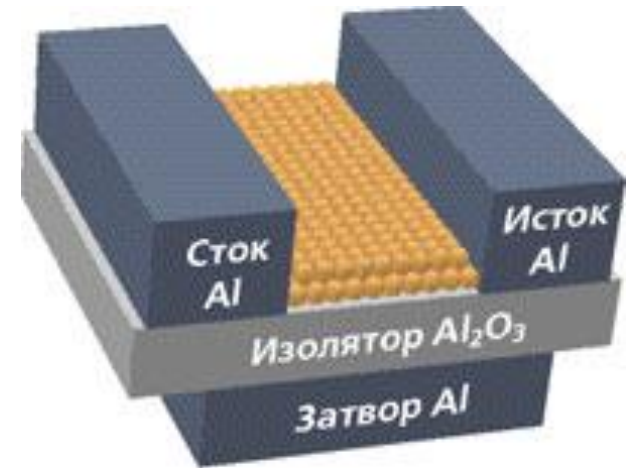


Рис. Полевой нанотранзистор на металлической нанотрубке

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

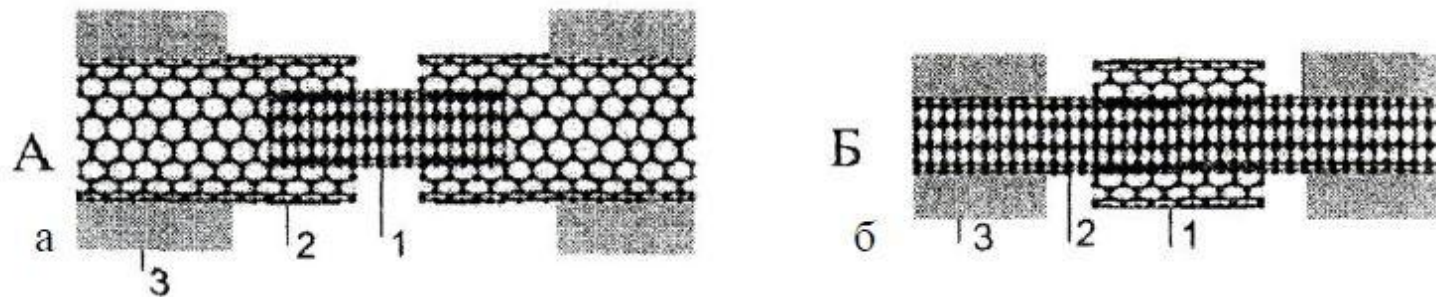


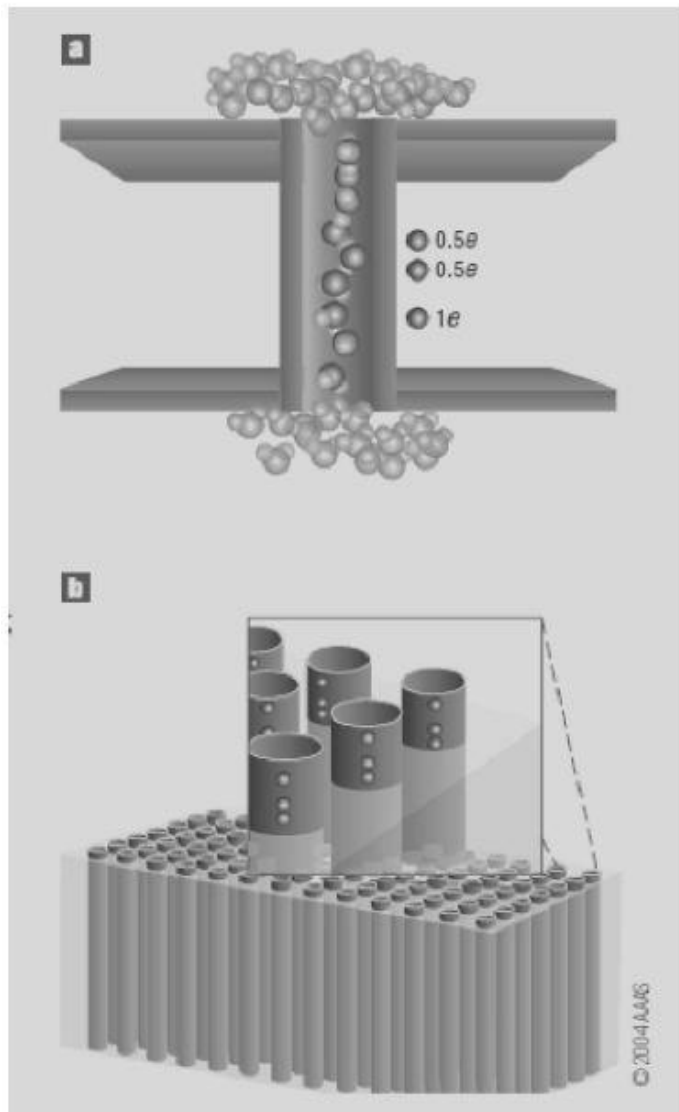
Рис. Схемы нанотермометров на основе двухслойных нанотрубок

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

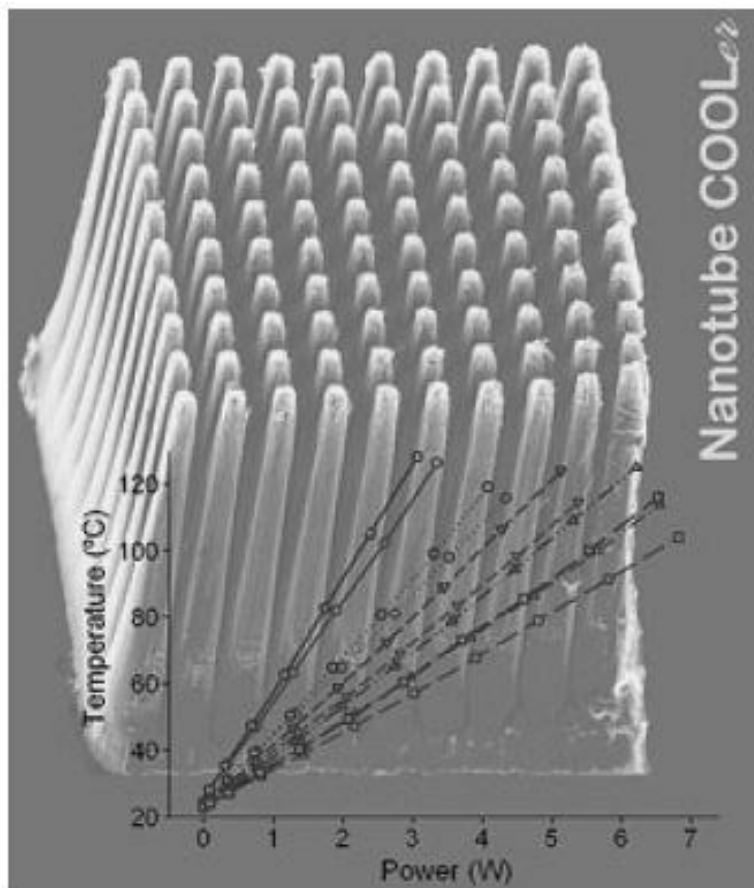
1 – подвижный слой, 2 – фиксированный слой, 3 - электроды

Водный насос

Водный насос на основе углеродной нанотрубки



Радатор на УНТ



Катодолюминесцентная лампа

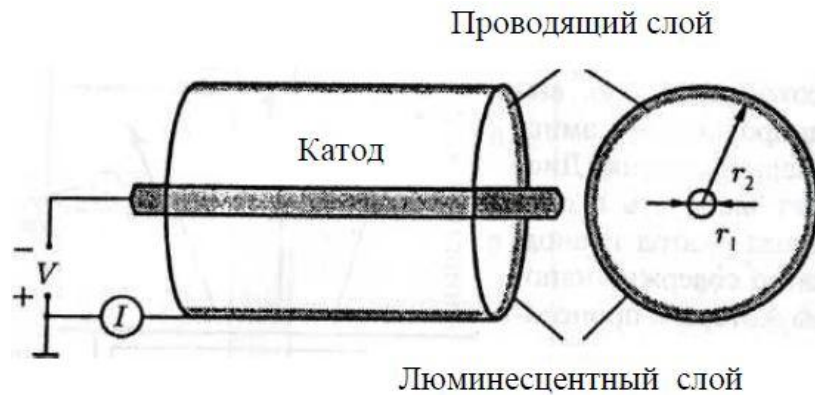


Рис. Схема катодолюминесцентной лампы с катодом на основе углеродной нанотрубки

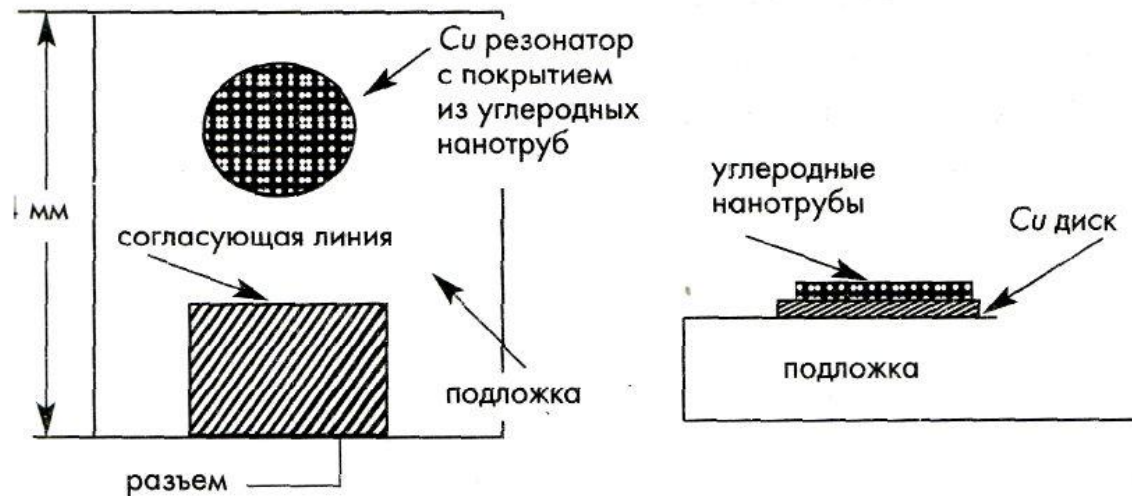


Рис. Схема газового наносенсора, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора

Военная промышленность

