

ҚР ҰҒА-ның Хабарлары. Геология және техникалық ғылымдар сериясы.
Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук. 2012. №4. С. 33–37

УДК: 539.216; 539.26; 669.018.684.41

Т.А. ШАБАНОВА¹, В.А. ГЛАГОЛЕВ²

КАРКАСНАЯ МОЛЕКУЛА ГИПЕРФУЛЛЕРИТА

Фуллереннің күрьылуын қайталайтын дөңгелек пішінді көміртекті наноиндивидилтер жазылып алынды.

Зафиксированы углеродные наноиндивидиды округлой формы, повторяющие строение фуллерена.

Are fixed carbon nano-individuals the roundish form, repeating a structure fullerene.

Уникальные свойства нанотрубок и фуллеренов и возрастающая потребность в их производстве, стимулируют всесторонние исследования как их самих, так и их многочисленных структурных композиций на их основе. «Классическими» моделями образования нанотрубок считаются модели «винтовой дислокации» и разновидности ПЖК механизма. Разрабатываются модели на основе турбулентной модели (теории Колмогорова)[1]. Процессы, приводящие к образованию фуллеренов рассматриваются во многих работах, но единая (общепринятая) теория пока находится в стадии разработки. Использование основных моделей, дающих неплохую сходимость с экспериментом на «макроуровнях», в области наноразмеров не совсем корректно. При малых размерах объектов основные допуски теорий находятся на грани (или за гранью) корректно заданных величин и требуют введения дополнительных характеристик, коэффициентов. Например, ионная связь наравне с идеальными газами и идеальными растворами скорее представляет собой типичный пример научной абстракции [2], а ковалентная связь является универсальным типом химической связи.

В области наноразмеров становится существенным обстоятельством, что концентрация насыщенного раствора меняется со временем. Было предложено объяснение этого эффекта с помощью модели образования и седиментации крупных кластеров размером более 100 нм [3]. Изменение химических свойств наноматериалов диктуется наличием достаточно большой доли «активных поверхностных атомов», значительным вкладом энергии границ раздела частиц, вноси-

мые в термодинамические характеристики системы в целом. Это выражается в появлении стабильности модификаций ультрадисперсных фаз с различной, иногда не существующей в объемном состоянии, сверхкристаллической структурой [4]. В работах Е.В. Кирьяновой [5] нашло подтверждение явление, обнаруженного ранее эффекта осцилляций температур насыщения, и высказано предположение о том, что «аномалии скоростей роста кристаллов отражают аномалии термодинамических свойств растворов» (рис. 1).

То есть небольшое (от долей до десятка градусов) изменение температуры приводит к изменению концентрации вещества в растворе и наоборот. Что часто сопровождается изменением pH-Eh среды.

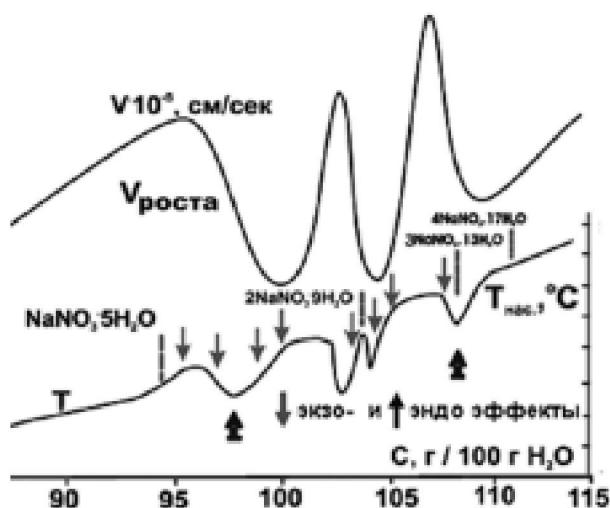


Рис.1. Графики. Скорость роста (V) граней кристаллов при $\Delta T = 0.2^\circ\text{C}$, осцилляции температур насыщения (T) скорости роста (V) граней кристаллов.

^{1,2} Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра 69 а, Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева.

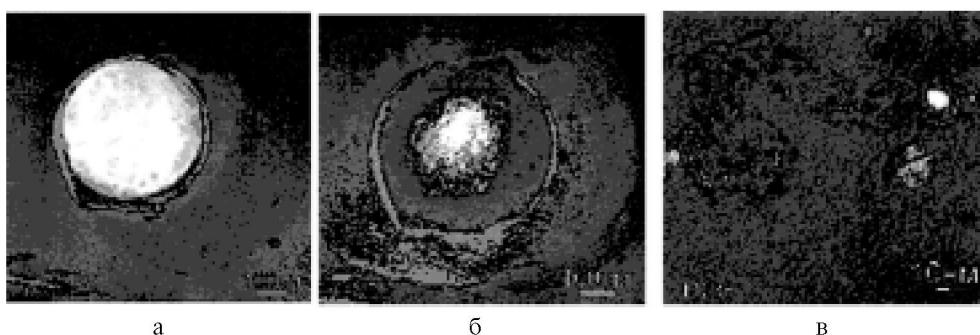


Рис. 2. Фотографии просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ): скопление частиц – а, те же частицы, трансформировавшиеся в течение некоторого времени ($\sim 0,1\text{с}$) – б; след структурированного углерода, оставляемый на подложке из аморфного углерода каталитической частицей – в

Недавно сообщено о двух-стадийном процессе нуклеации в растворах протеинов по схеме “раствор-плотный протеиновый жидкий до-зародыш – кристаллический зародыш” [6].

Электронно-микроскопические исследования систем вблизи точек «насыщения» при дегидратации помогли зафиксировать возникновение ультрадисперсных частиц со структурной упорядоченностью близкой к стекловидной, кластерной и «чисто» кристаллической.

В капиллярном приближении работа образования устойчивого кристаллического зародыша (экстремум размерной зависимости энергетического барьера нуклеации $DG(r)$) является суммой его поверхностной $s(r)$ и объемной энергии. Согласно термодинамической теории возмущений размерная зависимость поверхностного натяжения претерпевает резкий излом в точке максимума. В этом случае $DG(r)$ имеет двухбарьерную форму, отражающую некоторое фазовое превращение дозародыша, и возникновение двух-стадийного процесса нуклеации. В настоящее время имеются разнообразные прямые и косвенные экспериментальные доказательства существования такого явления [7].

Практически все процессы протекают с возникновением зарядов на поверхности частиц. Наличие заряженных частиц неминуемо приводит к агрегации, снижающей поверхностную энергию системы в целом. Так, проведение исследований углеродистого вещества группой под руководством профессора Калифорнийского университета Джорджу Ола (Лос-Анджелес, США) в 1984 году была присуждена Нобелевская премия в области химии за открытие и разработку химии гиперкоординированного углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Знание условий образования кристаллов очень важно для понимания особенностей роста кристаллов. Это необходимо в наноразмерном масштабе, поскольку определенные стадии этих процессов, обычно, одни и те же [8].

Как правило, вещество способно трансформироваться при достаточной (силе) дозе воздействия. Для преобразования одних субстанций необходимы огромные давления и температуры, поддерживаемые многими десятками лет (процессы метаморфизма пород), для других (обычно, наноразмерных) достаточно небольшого градиента, например, температуры ($0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). При исследованиях наноматериалов приобретают особую важность технология отбора, транспортировки, хранения проб. Необходимо учитывать искажения, вносимые при исследовании образца: подготовке препарата для исследования и воздействие самой аппаратуры. Например, воздействие, оказываемое на вещество в условиях электронного микроскопа (JEM – 100CX) [9], может привести к взаимодействию с химически- и структурноаморфной подложкой (рис.2.).

Термодинамические условия устойчивости подобных активных частиц, вероятно, можно определить по условиям, существующим при исследовании данным методом.

Селективное формирование углеродистых волокнисто-трубчатых систем (рис.3.), несвойственных исходным материалам проводятся в специализированных реакторах. По известным законам (предполагаемым схемам) выращивается материал, обладающий необходимыми качествами и имеющий конкретное назначение. Эти

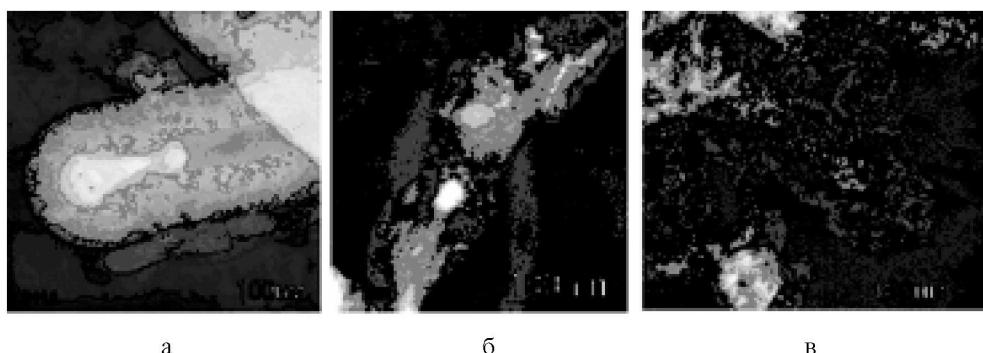


Рис.3. Фотографии ПЭМ: «гигантская нанотрубка» с включением каталитической фазы – а, «лепесковая» трубчато-волокнистая частица – б, трубчато-волокнистые частицы сложного строения – в

структуры обычно не трансформируются, являются устойчивыми к процессу электронно-микроскопического исследования длительный промежуток времени (до нескольких часов).

В массе высоко метаморфизованных пород и шунгитов нами обнаружены трансформирующиеся (активные) частицы. Наиболее устойчивыми к ПЭМ наблюдениям углеродными структурами являются графиты. В качестве «эталонов» морфологических разновидностей и их структурной упорядоченности были исследованы графиты многих месторождений Казахстана и России. Среди полученных образцов преобладает (более 90%) мелкокристаллический графит – дифрактограммы соответствуют поликристаллическому объекту. Обычно первый параметр d_{002} не соответствует теоретическому значению 3,35 \AA . Монокристаллики графита встречаются крайне редко и поскольку они ориентируются при осаждении на плоскость подложки, установить межслоевой параметр d_{002} достаточно сложно.

При изучении одного из образцов коммерческого графита (полученного при переработке природного графита), «эталонного» по данным рентгенофазового анализа, методами электронной микроскопии был, как обычно, установлен его полиморфный состав. Необычным в изучении этого образца явилось обнаружение крупных фуллереноподобных частиц. В их структуре (рис.4а) хорошо видны гексагональные и пентагональные фрагменты. Размер частицы около 500 nm .

Роль химических связей между узлами выполняют шестигранные нанотрубки с видимым диаметром около 40 nm . Узлы (диаметром 60 nm) вероятно сформированы более мелкими фуллереноподобными частицами.

На рисунке (рис.4а) видно, что гигантские фуллерены – фуллеритовые частицы могут иметь сложное строение. «Отростки» соответствующие внутреннему слою/частице, как бы продеты в пяти/шестиугольники внешней частицы и выступают наружу. В разных индивидах было насчитано до трёх таких «слой» или вложенных друг в друга частиц, наподобие матрёшки. Такие наслоения могли возникнуть при циклическом изменении pH-Eh среды формирования [6].

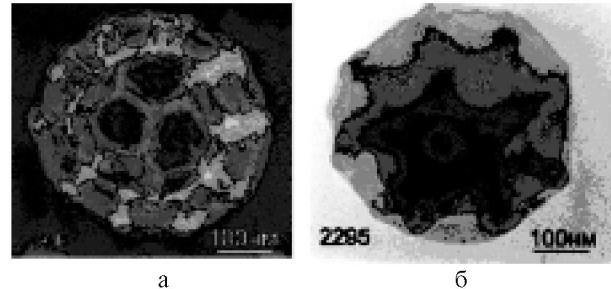


Рис. 4. Фотографии ПЭМ: «гигантский фуллерен», зафиксированный в образце минерального сырья – а, «фуллереноподобная» наночастица, зафиксированная в образце растительного сырья – б

Ранее была предложена схема образования подобных частиц (рис.5). Как отмечают авторы [10], некоторые из р – связей являются мостиками между фуллереном и фтором. Однако за-

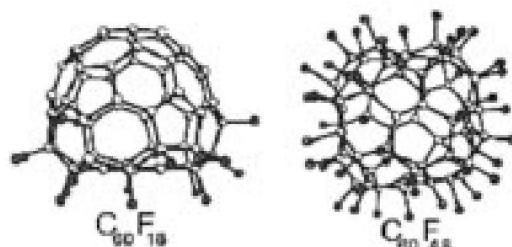


Рис.5. Схемы. Кристаллическая/молекулярная структура фторидов фуллерена C_{60} [10]

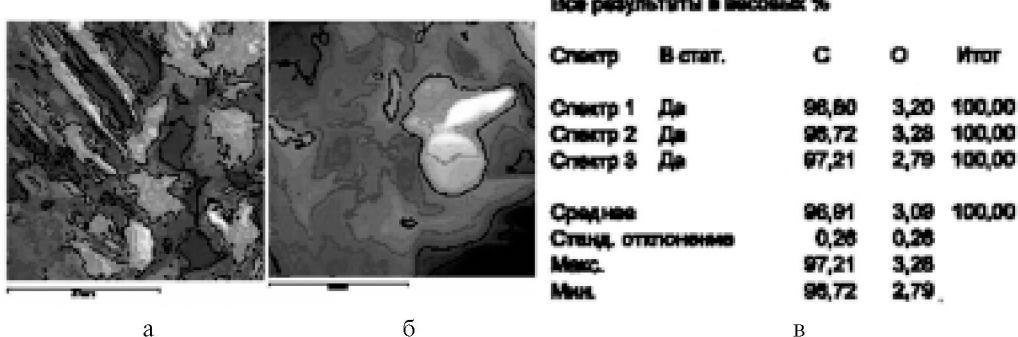


Рис.6. Фотографии (а – шкала 20мкм, б – шкала 3мкм) и распределение элементов в частице (в), полученные с помощью растрового микроанализатора.

фиксированная нами молекула намного крупнее фуллерена C_{60} . И она также имеет «связи», соответствующие ответвлению – «рожкам», на концах которых расположены группы молекул/радикалов (фтора?).

Микродифракционная картина от этой частицы, полученная на электронном микроскопе, как и ожидалось, близка к электронограмме от аморфного вещества [11]. Аналогичным образом используемые в наших приборах виды излучений «не видят» сверхструктур опаловой упаковки.

Химический состав наноиндивидов был определён в сканирующем зондовом микроскопе – микроанализаторе JXA – 733. Исследование этого же образца показало наличие практически одного углерода (рис. 6).

Это достаточно устойчивые для условий наблюдения в электронном микроскопе образования. То есть рост этих наноиндивидов инициирован реакционной зоной, имеющей другие термодинамические параметры.

Проведены консультации с палеонтологами, палеонтологами, микробиологами о причастности данной структуры к исследуемым ими объектам и получен отрицательный ответ. Учеными Казахстана, эта форма выделения углеродистого вещества названа Нурназеном.

Примечательно, что похожая на нурназен частица ранее была обнаружена в образце карбонизированных абрикосовых косточек [12] (рис.4б). Очевидно, это позволяет говорить об отсутствии строгой привязки к одному из процессов формирования нановещества.

Следует отметить что, исследования, проведённые на микро – и наноуровне позволили выделить особую форму упорядоченности природного образования, которое несмотря на рентгено- и электроноаморфность, очевидно, может

называться минералоидом. Наиболее вероятным видом упорядоченности должна стать частично или полностью регулируемая упаковка шаровых или глобулообразных частиц-поверхностей. Такие структуры характерны, например, для опаловых структур, широко востребованных высокими технологиями.

Каркасные частицы типа нурназена, сохранив основное свойство нанообразований – чрезвычайно высокая доля вещества в поверхностном слое, могут играть значительную роль в выводе металлы-углеродных из технологических процессов и переводе наноразмерных металлокомплексов в отходы производства. Обладая неординарными свойствами, и в первую очередь сорбционными, подобные частицы, вероятно, способны оказывать значительное воздействие на экологическую обстановку и окружающую среду.

Этот специфический объект, достаточно крупный наноиндивид с размерами около пол-микрона, который повторяет форму фуллерена и содержит в себе трубчатые структуры, имеет большие перспективы использования. Такие молекулы, уникальные сами по себе, могут образовывать самостоятельные вещества и входить в структуру различных материалов.

Основной задачей дальнейших исследователей является установление законов образования НИИ структур типа нурназена и поиск в природных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нужнов Ю.В. Структурная теория и моделирование энерго-содержащей структуры перемешанных турбулентных течений. // Вестник КазНУ, спец. выпуск, серия: математика, механика, информатика. 2010. – №3 (66). – С 38-44.

2. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высп. шк. 1984. – 198с.

3. *Авдеев М. В., Тропин Т. В., Аксенов В. Л., Рошта Л., Халмуродов М.Т.* К вопросу об образовании кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейtronов и молекулярной динамики. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2008, №12.- С. 3-10.
4. *Третьяков Ю.Д.* Морфологическое разнообразие в наноразмерном мире неорганических веществ // Вестник РАН. 2010. – №7.-Т.80. – С.591-597.
5. *Кирьянова Е.В.* Осцилляции морфолого-кинетических свойств кристаллов в связи с процессами кластерообразования. ЗРМО. 2009. – С 225 – 227.
6. *Vekilov P.G.* Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution // J. Cryst.Growth. 2005. V.275, № 1-2. – P.65 -76.
7. *Astakhov M.V., Stelmukh I.V., Kapustin M.G.* Nucleation and growth of nano-particles // Russ. Inorg. Materials. 1996. V.32, № 4.- P.1250 -1254.
8. *Kidyarov B.I.* Thermodynamics of crystalline nano-nucleus formation from liquid phase // Journal of Structural Chemistry. New York, Springer. Supplement 1. 2004. V.45. – P.31-35.
9. Сб. статей «Исследование объектов, изменяющихся при парировании и наблюдения в электронном микроскопе». М.: «Наука». 1966. – 127с (Стоянова И.Г. Повреждения электронно-микроскопических препаратов в процессе наблюдения. – С. 10 – 24.)
10. *Неретин И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю., Словакотов Ю.Л.* Некоторые фториды фуллерена C60 // Изв. АН, сер. химич. 2002. №5. – С. 695 – 699.
11. *Шабанова Т.А., Антонюк В.И., Левин В.Л., Котельников П.Е., Глаголев В.А., Мансурова Р.М.* Структурная упорядоченность углеродистого вещества по данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа // Вестник КазНУ. Сер. химическая. 2004. – № 4 (36). – С. 451- 455.
12. *Mansurov Z.A., Zhylybayeva N.K., Tazhkenova G.K., Ryabikin Yu. A., Shabanova T.A., Mansurova R.M.* Carbonized sorbents on the basis of walnut shells (WS) grape kernels (GP) and apricot stones (AS). // An International Conference on Carbon «Carbon -3». 2003. July 6-10. CD.