

УДК 123.456

# Нейтронные исследования углеродных наноструктур



**В.Л. Аксенов**

Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Московская область, Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6

E-mail: aksenov@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию: 25.01.2011

Принята в печать: 07.04.2011

Представлены возможности методов рассеяния нейтронов в исследованиях углеродных наноматериалов. Приведены примеры расщипки структуры кристаллического состояния, характеристики пленок и слоистых структур, дисперсных систем. Рассмотрены квази-одномерные фуллереновые структуры, одностенные углеродные нанотрубки (их киральность и наполнение водородом), жидкие дисперсии наноалмазов и шунгитов, растворы фуллеренов, структура воды в порах и на межфазных границах. Обсуждаются результаты использования порошков наноалмаза в фундаментальной нейтронной физике, а также возможности проведения нейтронных исследований в России.

## NEUTRON INVESTIGATIONS OF CARBON NANOSTRUCTURES

The possibilities of neutron scattering methods in the research of carbon nanomaterials are outlined. Some examples of the determination of the structure of crystalline solids, the characterization of films and layered structures, dispersed systems are given. Quasi-one-dimensional fullerene structures, single-wall carbon nanotubes (their chirality and hydrogen storage capacity), liquid dispersions of nanodiamonds and shungites, fullerene solutions, structure of water in pores and at interfaces are considered. The results of application of nanodiamond powders in fundamental neutron physics, as well as the possibilities of carrying out neutron investigations in Russia are discussed.

### ВВЕДЕНИЕ

Для понимания на микроскопическом уровне свойств вещества в конденсированном состоянии необходимо в первую очередь ответить на вопрос, как организованы элементы, составляющие твердые тела и жидкости. Ответ на этот вопрос заключается в определении атомно-молекулярной структуры, для чего используют рассеяние частиц и излучений, длина которых сравнима с межатомными расстояниями. Наиболее широко применяются рентгеновские методы, которые находятся на высоком уровне развития и доступны многим исследовательским лабораториям. Бурное развитие в последние годы источников синхротронного излучения еще больше увеличило возможности этого метода.

В то же время в структурных исследованиях существуют задачи, решение которых рентгеновскими методами связано с большими трудностями, а иногда и вообще невозможно на современном уровне техники эксперимента. В первую очередь к ним относятся определения положений легких атомов в окружении тяжелых (особенно это относится к водороду), изучение распределения элементов с близкими атомными номерами, исследование процессов изотопного замещения и магнитных структур. Эти задачи не решаются и с помощью электронных микроскопов.

В таких случаях и ряде других весьма эффективными оказываются нейтроны

[1, 2], взаимодействие которых с веществом имеет другую, нежели в случае рентгеновских лучей и электронов, природу. Нейтроны в веществе взаимодействуют как с ядрами, так и с электронами (спиновое взаимодействие) атомов. Амплитуда ядерного рассеяния определяется свойствами ядерных сил; она не спадает с увеличением переданного импульса, как амплитуда рассеяния рентгеновских лучей или электронов, что позволяет проводить измерения до больших его значений и соответственно более точно определять положение ядер. Кроме того, амплитуда рассеяния для нейтронов не зависит от атомного номера таким регулярным образом, как для рентгеновских лучей и электронов. Легкие элементы, например водород, имеют относительно большую амплитуду рассеяния, что позволяет нейтронам эффективнее «высвечивать» их в структуре. Наконец, нейтронная амплитуда может быть существенно разной для изотопов одного элемента, в том числе и разного знака (что невозможно для фотонов и электронов), а это дает уникальную возможность изотопного контрастирования исследуемого образца.

Большим преимуществом нейтронов при изучении конденсированных сред является присущее им взаимодействие с магнитными моментами атомов. Использование магнитного рассеяния нейтронов и особенно поляризованных пучков в настоящее время служит

основным источником знаний о магнитных структурах.

Важно отметить, что взаимодействие медленных нейтронов с веществом, как ядерное, так и магнитное, относительно слабо: они не нарушают структуру и не изменяют химические свойства вещества, как это происходит, например, в фотоэмиссии, поэтому при вычислении сечения рассеяния достаточно ограничиться первым порядком теории возмущений. Слабое взаимодействие обуславливает и большую глубину проникновения нейтронов в образец (в отличие от рентгеновских лучей и электронов), что позволяет исследовать объемные структурные и динамические эффекты.

Перечисленные свойства дополняются тем, что длина волны используемых в структурных исследованиях тепловых ( $\lambda = 0.1-1$  нм) и холодных ( $\lambda = 1-4$  нм) нейтронов и их энергия ( $E_n = 0.1-100$  мэВ) соответствуют типичным межатомным расстояниям в твердых телах и жидкостях и характерным энергиям возбуждений. Таким образом, один и тот же источник нейтронов дает возможность исследовать и структуру, и динамику вещества.

Отмеченные особенности взаимодействия нейтронов с веществом послужили широкому распространению нейтронных методов, использование которых сегодня обязательно при исследовании любого нового соединения (табл. 1). Вместе с тем следует заме-

**ТАБЛИЦА 1** | Свойства нейтрона, удобные при исследовании наноструктур

Свойство	Применение
Отсутствие заряда, малое сечение рассеяния	объемные материалы использование камер высокого давления, магнитных и электрических устройств на образце
Рассеяние на ядрах	водород в структуре изотопный контраст
Магнитный момент	магнитные структуры в объеме и на поверхности
Длина волны и энергия тепловых и холодных нейтронов соответствует характерным структурным параметрам и энергии возбуждений	атомная и молекулярная структура кристаллов, жидкостей, биологических объектов, полимеров и т.д. элементарные возбуждения
Когерентное и некогерентное рассеяние (спин)	различие коллективных и одночастичных возбуждений

тить, что современные источники нейтронов — довольно дорогие устройства. Поэтому их используют в тех случаях, когда особые свойства нейтрона дают возможность получить информацию, не достижимую другими методами. Более того, перед тем как выполнять нейтронный эксперимент, проводят аттестацию образца, т.е. измеряют его характеристики всеми другими доступными методами и прежде всего проводят структурный анализ на рентгеновских установках.

Использование различных методов рассеяния нейтронов при исследовании углеродных наносистем дало много существенной информации о структурных и динамических свойствах этих разнообразных и важных в технологических применениях материалов.

### КРИСТАЛЛОГРАФИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

#### •ВЛИЯНИЕ КОНФАЙНМЕНТА НА САМОСБОРКУ Фуллеренов $C_{60}$

Без наложения геометрических ограничений фуллерены  $C_{60}$  образуют объемные (3D) пластические кристаллы. Каждая молекула  $C_{60}$  вращается практически свободно относительно ее центра масс при температуре выше 260 К. Ниже этой температуры  $C_{60}$  теряет возможность изотропного вращения в результате динамического перехода порядок-беспорядок. В изучении этого фазового перехода заметную роль сыграли эксперименты по рассеянию нейтронов [3]. Полный симметричный анализ для фуллеритов и фуллеридов был проведен в работе [4]. Хотя ряд предсказаний теории еще ждет своего экспериментального исследования, в целом фазовые переходы в кристаллах на основе  $C_{60}$  имеют все характерные черты фазовых переходов в трехмерных (3D) системах.

При геометрическом ограничении, например при наполнении фуллеренами  $C_{60}$  одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), самосборка фуллеренов приводит к образованию одномерных (1D) структур, названных «гороховыми стручками» [5]. Наиболее полная информация о структуре и динамике таких длинных 1D цепочек  $C_{60}$  была получена с помощью неупругого рассеяния нейтронов [6]. Можно было ожидать, что движение молекул в условиях ограничения стенками нанотрубки будет подавлено. Однако оказалось, что интенсивность сильного квазиупругого сигнала от рассеяния нейтронов в зависимости от вектора рассеяния  $Q$  находится в хорошем согласии с интенсивностью когерентного рассеяния в модели свободного вращения. Это квази-упругое рассеяние наблюдается при температурах ниже 200 К, причем много ниже температуры фазового перехода в фуллерите. Это означает, что молекулы  $C_{60}$  в цепочке сохраняют свою подвижность. Еще одно важное наблюдение было сделано в этих экспериментах — отсутствие хорошо определенных либрационных возбуждений даже при температурах ниже 10 К. Это означает отсутствие упорядочения, т.е. геометрическое ограничение движения молекул подавляет фазовый переход, наблюдаемый в 3D случае.

Возможная интерпретация этих наблюдений состоит в том, что стенки нанотрубки заставляют выстраиваться молекулы  $C_{60}$  вдоль оси трубки, образуя 1D цепочки. При этом нет сильного влияния на относительные ориентации молекул, так что дальний порядок по ориентациям не наблюдается при конечной температуре. Таким образом, данная система может служить реальным примером 1D модели

Изинга — одной из базовых моделей современной физики.

#### •КИРАЛЬНОСТЬ ОСНТ

Главной проблемой для успешного применения углеродных ОСНТ в нанoeлектронных устройствах остается проблема производства ОСНТ с заданными диаметром и киральностью. В зависимости от киральности мы можем получить полупроводниковую, металлическую или изоляторную структуру. В настоящее время установлено соответствие между некоторыми методами производства и определенной киральностью [7]. Для характеристики получаемых образцов эффективным оказывается анализ функции радиального распределения (ФРП) в рассеянии нейтронов [8]. ФРП позволяет определить достаточно точно расстояние между атомами, а ОСНТ с определенной киральностью имеет соответствующий набор межатомных расстояний. Например, в работе [8] было продемонстрировано использование ФРП-анализа для определения киральности ОСНТ, приготовленных различными способами.

#### •НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ОСНТ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Обладея оптимальным соотношением поверхности и массы, ОСНТ являются хорошим кандидатом на материал для накопления водорода с плотностью, достаточной для изготовления топливных элементов. В последние годы было опубликовано довольно много противоречивых статей на эту тему. Нам представляется, что противоречивость данных обусловлена различными экспериментальными условиями, в которых проводились опыты, а также различием качества материала (прежде всего это относится к примесям, влияющим на сорбционные свойства). В результате

механизмы сорбции водорода остаются непонятыми, а возможность использования ОСНТ в качестве эффективного накопителя водорода недоказанной.

Наш собственный опыт исследования этого вопроса, в том числе с использованием малоуглового рассеяния нейтронов, показывает, что при обычных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) ОСНТ обратимо набирает и отдает водород, т.е. не является накопителем. Как уже было отмечено во введении, рассеяние нейтронов особенно эффективно при наличии водорода. Более того, из-за высокой проникающей способности нейтронов в различных материалах, в том числе в металлах, в экспериментах с нейтронами можно использовать различные встроенные устройства, в том числе камеры высокого давления. По этой причине рассеяние нейтронов неоднократно использовалось для изучения  $P$ - $T$  диаграммы в гидратированных фуллеренах и нанотрубках (см., например, [9] и цитированную там литературу). Недавно были проведены такого рода многообещающие исследования сорбции водорода в ОСНТ при различных температурах  $T$  и давлениях  $P$ , в которых было показано, что доминирующим механизмом сорбции водорода является физическая сорбция молекул  $H_2$  на графеновых слоях ОСНТ [10]. Наводораживание при  $P = 9$  ГПа и  $T = 450$  °С и последующая закалка до  $T = -140$  °С приводят к новому соединению  $C_{60}/H$ , содержащему 6.8 вес. % H. При нагревании этого соединения в вакууме до комнатной  $T$  водород частично (около 0.5 вес. %) покидает образец. Оставшийся водород сохраняется до  $T = 500$  °С.

### ПЛЕНКИ И СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

Среди низкоразмерных углеродных систем в последние несколько лет наибольший интерес привлекает графен [11]. Графен представляет собой мембрану толщиной в один слой гексагонально упорядоченных атомов углерода. Этот новый материал обладает целым рядом уникальных свойств, характерных для двумерных систем, и рассматривается как очень перспективный для многих наноскопических устройств и в первую очередь, для нанoeлектроники. Графен получают различными способами: микромеханическим отслаиванием графита, эпитаксиальным ростом, воздействием ультразвука на растворы с поверхностно-активными веществами, диспергированием графита в воде и органических растворителях. К сожалению, до настоящего времени

не удается получить образцы достаточно большого размера и качества, чтобы получать из экспериментов по рассеянию нейтронов непротиворечивую информацию о физических свойствах этого нового материала.

С практической точки зрения весьма перспективными являются алмазоподобные углеродные (АПУ) пленки. Их механические и трибологические свойства сильно меняются в зависимости от условий приготовления и использования. В частности, коэффициент трения меняется от 0.001 до единицы при измерениях в сухой или инертной среде [12]. Коэффициент твердости может меняться от 10 до 90 ГПа. Сильное различие в свойствах может быть обусловлено такими факторами, как относительное количество  $sp^2$  и  $sp^3$  углеродных связей, содержание водорода, а также наличие различных включений в пленке. АПУ пленки с большим содержанием дейтерия проявляют лучшие свойства в сухой и инертной среде, в то же время не содержащие водорода пленки показывают себя лучше во влажной среде. Заметим, что плохое качество поверхности подложки (большие шероховатости) и самих углеродных пленок не позволяют пока широко использовать такой мощный метод, как нейтронная рефлектометрия. Имеется всего несколько работ с использованием этого метода, например [12]. Можно надеяться, что совершенствование технологии изготовления углеродных пленок позволит шире использовать метод рассеяния нейтронов.

Что касается углеродсодержащих слоистых систем, отметим весьма интересную для молекулярной электроники систему, представляющую собой липидный бислой с внедренными фуллеренами  $C_{60}$  [13]. Оказалось, что фуллерены способствуют более эффективному транспорту электронов в липидных мембранах. Этот процесс зависит от структурных особенностей мембраны, которая представляет собой надмолекулярную систему, состоящую из гидрофобных и гидрофильных компонент в воде. Для исследования подобных систем весьма эффективным является метод малоуглового рассеяния нейтронов [14].

### ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

Пористый углерод имеет большие перспективы в качестве среды для накопления газа. Важной проблемой для производства пористого углерода является изучение развития пористости в процессе ее активации и заполнения жидкостью. Наиболее перспективным

методом является малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) с использованием вариации контраста [15, 16]. В отличие от рассеяния рентгеновских лучей МУРН может отличить «закрытые» и «открытые» поры.

Далее рассмотрим два примера — шунгит и жидкие суспензии наноалмаза.

Весьма интересным представителем пористых структур является шунгит [17]. Шунгит — горная порода, названная в 1887 г. по имени поселка Шуньга в южной Карелии. Этот уникальный углеродный материал получил в последние годы всемирную известность в силу ряда перспективных для промышленности и биомедицинских приложений его свойств (см. ссылки в [18]). Месторождение шунгита в Карелии хотя и является единственным в мире, но оно занимает огромную площадь — выходы шунгита занимают около трети территории Карелии.

Структурные исследования различными физическими методами показывают, что шунгит представляет собой совокупность агрегатов размером до 1 мкм, составленных из глобул или эллипсоидальных многослойных гранул размером от 1 до 100 нм. Характерной особенностью шунгитов является наноразмерная пористость и, следовательно, наличие сильно развитой поверхности.

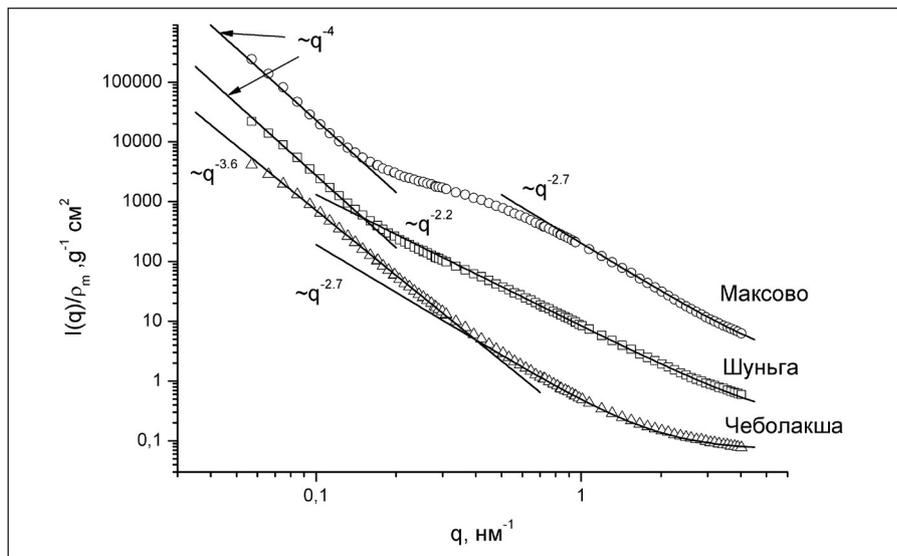
Использование вариации контраста в методе МУРН позволяет с хорошей точностью разделять закрытые и открытые поры и тем самым установить структурную организацию шунгита [18]. На зависимости интенсивности рассеяния нейтронов от переданного импульса  $q$  (рис. 1) наблюдается два режима: при малых  $q$  и при больших  $q$ , что свидетельствует о двух уровнях структурной организации. Первый уровень (характерный радиус гранул больше 100 нм) соответствует большим шунгитным частицам. Наиболее вероятной причиной рассеяния на этом уровне служит малая доля (< 10 % объема) пор в упаковке частиц. Шунгитные частицы меньшего размера с радиусом ~10 нм на втором структурном уровне представляют собой смесь открытых и закрытых пор внутри и между большими шунгитными частицами. Размер этих нанопор соответствует базовому структурному размеру шунгита. Форма нанопор определяется текстурой образца, в частности, сказывается на их удлинении. Поры на втором структурном уровне заполнены фрактальными структурами размером меньшим пространственного разрешения метода, т.е. меньшим 1 нм. Эти фрактальные

частицы могут быть фуллеренами (размер 1 нм) или изогнутыми графеновыми стопками (размер 0.51 нм).

В 1963 г. во ВНИИТФ (Снежинск) был открыт детонационный синтез наноалмазов [19]. Средний размер кристаллов, определенный с помощью рентгеновской дифракции, составляет 4–5 нм [20]. Практические применения детонационного наноалмаза (ДНА) не развивались до недавнего времени из-за сложной структуры, представляющей собой конгломерат сильно связанных агрегатов размером 60–200 нм (агглютинатов). В 2005 г. была предложена процедура [21] размельчения этих агглютинатов на отдельные наноалмазные частицы размером  $\approx 4.5$  нм. Эти наночастицы, диспергированные в жидкость, имеют тенденцию к агрегации, однако эти агрегаты уже легко разрушаются, при этом образующиеся дисперсии обладают высокой стабильностью. Наилучшими основами для стабильных дисперсий являются вода и полярные апротонные растворители типа диметилсульфоксида (ДМСО). Эти водородсодержащие растворители являются удобными для метода рассеяния нейтронов, что позволило нам изучить в деталях структурную организацию наноалмазных дисперсий [22].

На основе данных МУРН [22] можно предложить следующую модель коллоидных состояний кристаллитов наноалмаза (рис. 2). Исходный порошок ДНА показан на вставке I. Большие агрегаты (агглютинаты) имеют размер больше 40 нм, они имеют развитую поверхность с фрактальной размерностью  $D_s \approx 2.5$ . Дополнительно к модели, предложенной в [21], нейтроны показывают наличие закрытых пор в агглютинатах с фрактальной размерностью  $D \approx 1.26$ . На вставке II показана жидкая дисперсия ДНА после процедуры [21], в результате которой остаются только алмазные нанокристаллиты. На вставке III показано состояние дисперсии после процесса агрегации. Фрактальная размерность агрегатов  $D \approx 2.3$ , их размер  $> 40$  нм. Характерный размер кристаллитов  $\approx 7$  нм. Толщина оболочки вокруг нанокристалла  $\approx 0.5$  нм. На вставке IV показана дисперсия при большей концентрации ДНА по сравнению с состоянием на вставке III. Видно, что агрегаты пересекаются, появляющиеся поры доступны для жидкости. На вставке V показан ДНА после выпаривания растворителя. Измерения с помощью малоуглового рассеяния нейтронов показывают, что в закрытых нанопорах остается жидкость.

Главный вопрос для наноалмазных



**РИСУНОК 1** | Зависимость от переданного импульса  $q$  интенсивности  $I$  малоуглового рассеяния нейтронов на образцах шунгита из разных месторождений

дисперсий, как и для любых наносистем, состоит в механизмах стабилизации. Проведенные нами исследования [22] показывают, что в данном случае он носит зарядовый характер, так как наночастицы коагулируют при добавлении солей. Как было показано в [23], взаимодействие ДНА частиц с растворителем играет важную роль для стабилизации дисперсий. Было показано, что на частице образуется сольватная оболочка, формируемая водородными связями.

Заметим, что полученные нами структурные параметры (размер агрегатов, размер кристаллитов и фрактальные размерности близки к параметрам аморфного углерода (carbon black), диспергированного в воде с использованием ультразвука и стабилизации с помощью неионных ПАВ [24]. Главное отличие состоит в том, что в случае аморфного углерода невозможно было достичь точки равновесия при действии растворителя, что обусловлено большим объемом фракции с закрытыми порами и наличием неионных ПАВ в растворе, что делает систему очень неоднородной для нейтронов.

#### ВОДА В ПОРАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Известно, что свойства воды, адсорбированной пористыми материалами и находящейся на межфазных границах, могут меняться в сравнении с ее объемными свойствами в результате изменения ее молекулярной структуры и динамики молекул [25]. Знание этих изменений приобретает особое значение ввиду предполагаемых применений углеродных наноструктур в биомедицине. В рассмотренных в предыдущем

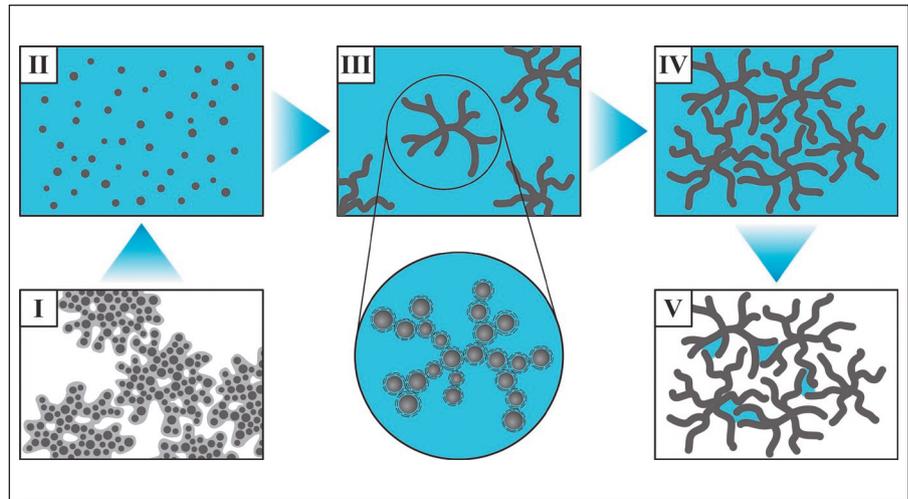
разделе водных растворах наноалмаза в процессе водного размельчения, предложенного в [21], в порах возникает состояние воды, характерное для наносистем. Как следует из наших нейтронных экспериментов [22], в процессе вторичной агрегации смачивание способствует формированию наномасштабных пор (нанопор), заполненных водой, в отличие от исходного порошка, в котором поры между агглютинатами недоступны для воды. В экспериментах [26] с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что температура плавления воды в нанопорах (нановоды) меньше на 12 градусов температуры плавления объемной воды.

Хорошей моделью для изучения свойств слоев воды в наномасштабе является вода, заключенная в одностенные углеродные нанотрубы («квазиодномерная» вода) [27]. Эксперименты по дифракции и неупругому рассеянию нейтронов при температурах в интервале 8–300 К, проведенные в комбинации с молекулярно-динамическими расчетами [28], показывают, что вода легко входит в открытые с одного конца ОСНТ диаметром 1.4 нм и длиной  $\sim 10$  мкм и образует цепочечную водную структуру, окруженную льдоподобной оболочкой. Наблюдается смягчение спектра колебаний, обусловленное, главным образом, сильным изменением водородных связей в центральной водной цепочке. Измеренное координационное число равно 1.86, что обусловлено постоянным нарушением и формированием даже при 50 К водородных связей между молекулой воды и ее двумя ближайшими соседями. Вплоть

до 120 К наблюдаются anomalно большие среднеквадратичные смещения атомов водорода  $\langle u_H^2 \rangle$  вдоль цепочек, что соответствует жидкому состоянию. Это поведение хорошо описывается почти плоским (с очень низким барьером) ангармоническим потенциалом. Интересно отметить, что описанное поведение качественно согласуется с ожидаемым транспортом воды и протонов через номинально гидрофобную внутреннюю область трансмембранных белков, таких как аквапорин, грамицидин и бактериородосин.

Похожими свойствами обладает, по-видимому, и вода в водных растворах фуллеренов, где есть нанопоры и межфазные границы. Фуллерены в воде практически не растворяются. Их можно растворить с использованием молекулярных присадок, которые, однако, остаются в растворе. Г. Андриевским в 1995 г. был предложен способ растворения, использующий предварительное растворение в органических растворителях, не растворимых в воде. Последующая обработка с помощью ультразвука позволяет полностью удалить промежуточный органический растворитель и в результате получить устойчивый водный раствор фуллеренов [29]. Ряд экспериментов показывает, что полученные растворы обладают явно выраженными антиоксидантными свойствами и могут быть использованы для лечения раковых и многих других заболеваний. При этом биологической активностью обладают растворы с предельно малой концентрацией фуллеренов. Есть указания на то, что механизм рекомбинации свободных радикалов обусловлен свойствами специфической структуры поверхностной воды вокруг фуллеренов [30].

Состоянию фуллеренов в водных растворах было посвящено большое количество работ. Различные эксперименты: электронная микроскопия, рентгено-



**РИСУНОК 2** | Схематическое изображение коллоидных состояний кристаллитов детонационного наноналмаза на основе экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов (описание см. в тексте)

ское малоугловое рассеяние, динамическое рассеяние света и другие — показывают, что фуллерены диспергированы в виде больших агрегатов. Ввиду гидрофобности молекулы фуллерена эти кластеры должны быть окружены стабилизирующей оболочкой. В литературе обсуждаются три модели структуры кластеров фуллеренов в воде (рис. 3).

Выбор между этими моделями и определение типа и структуры оболочки был сделан с помощью МУРН [31]. Мы провели систематическое исследование кластерообразования в растворах фуллеренов (см. обзор [32]). Эксперименты показали, что водный раствор фуллеренов — это сильно полидисперсный коллоидный раствор со средним размером кластеров 70 нм. Использование вариации контраста, т.е. замена воды на дейтерированную воду, показало, что плотность кластеров близка к плотности кристаллического фуллерена. Таким образом, наиболее вероятна модель I на рис. 3, т.е. кластер в растворе — это плотно упакованный нанокристалл,

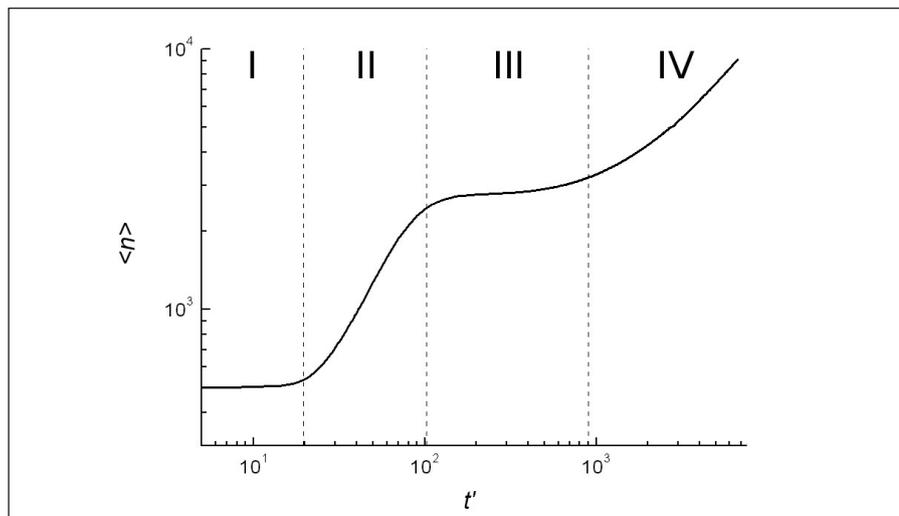
окруженный водной оболочкой, структура которой отличается от структуры объемной воды. Получить детальную информацию о структуре оболочки пока не удалось.

### КИНЕТИКА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Во многих задачах физики и химии приходится иметь дело с общими вопросами кластерной организации вещества. Весьма удобными объектами для выяснения механизмов формирования кластеров, их стабилизации и кинетики являются растворы фуллеренов. В отличие от многих коллоидных систем, в случае растворов фуллеренов мы имеем дело с кластерами, состоящими из хорошо определенных мономеров с одним размером; более того, наиболее распространенный фуллерен  $C_{60}$  может рассматриваться практически как сферически симметричная частица, что снимает многие вопросы учета анизотропии мономеров при кластеризации. Таким образом, базовые предположения теоретических моделей о монодисперсности и сферичности мономеров полностью реализуются для кластеров в растворах фуллерена  $C_{60}$ , что позволяет построить последовательное кинетическое описание на основе теории нуклеации и количественно, опираясь на экспериментальный материал, рассмотреть следующие основные вопросы по образованию кластеров в растворах фуллеренов: определение условий образования и режимов роста кластеров; механизм стабилизации кластеров, наблюдаемых в растворах фуллеренов; роль кластеров в физических эффектах, наблюдаемых в растворах фуллеренов [32].



**РИСУНОК 3** | Модели коллоидных частиц в водных растворах фуллеренов. Синим цветом обозначена объемная вода, голубым — водная оболочка (поверхностная вода)



**РИСУНОК 4** | Эволюция среднего размера кластера в растворе по теории нуклеации.  $t'$  – безразмерное время, определяемое параметрами модели

Базовые кинетические уравнения теории нуклеации [33] (уравнения Фоккера-Планка и Френкеля-Зельдовича) описывают эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам  $f(n, t)$  в растворе кластеров, состоящих из  $n$  мономеров:

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t), \quad (1)$$

$f(n, t=0) = \begin{cases} 0, & n > 1, \\ c, & n = 1. \end{cases} \sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = c$ , где  $c$  – концентрация молекул  $C_{60}$  на единицу объема раствора;  $w_{n-1, n}^{(+)}$ ,  $w_{n, n-1}^{(-)}$  – вероятности элементарного процесса присоединения или отщепления в единицу времени мономера к кластеру, которые определяются параметрами раствора: концентрацией, температурой, коэффициентом диффузии, удельным объемом  $C_{60}$  в кластере, а также работой по образованию кластера  $\Delta G(n)$ :

$$\frac{w_{n-1, n}^{(+)}}{w_{n, n-1}^{(-)}} = \exp\left(-\frac{[\Delta G(n) - \Delta G(n-1)]}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Образование кластеров становится возможным при пресыщении раствора над пороговой концентрацией  $\diamond_{eq}^{(x)}$  (пересыщенный раствор).

Согласно уравнениям (1), (2) эволюция кластеров в растворе происходит в 4 этапа, как показано на рис. 4. На первом этапе происходит формирование среды перед началом процесса нуклеации. На втором этапе формируются кластеры большого размера. На третьем этапе

происходит распад ранее образованных кластеров и образование новых. На этой стадии полное число кластеров остается неизменным. Наконец, на четвертом этапе в системе остается некоторое количество больших кластеров и имеется определенное количество кластеров с размерами, меньшими критического. Мономеры на этом этапе агрегируют в небольшие кластеры, которые в свою очередь испускают мономеры. Часть из них поглощается большими кластерами. Нас интересует этап III независимого роста кластеров, который отражает квазистационарное состояние раствора. На этой стадии сформированные в процессе нуклеации кластеры конкурируют между собой, более крупные кластеры преимущественно поглощают мономеры, отделившиеся от меньших кластеров, общее количество кластеров и их размер меняются сравнительно медленно. В работе [34] было предложено феноменологическое выражение для работы образования кластера в виде (модель ограниченного роста):

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3} + kn^\beta, \quad (3)$$

где  $\Delta\mu$  – разность химического потенциала свободного мономера в растворе и мономера в составе кластера, параметр  $\alpha_2$  отвечает поверхностной энергии кластера,  $k > 0$  и  $\beta > 1$ . Эта функция имеет характерный минимум, соответствующий некоторому стабилизированному размеру. Для слабополярных растворов, где характерный размер кластера составляет менее 10 нм (при плотной упаковке  $n < 6000$ ), данный подход позволяет качественно смоделировать (рис. 5а) наблюдаемую в эксперименте функцию распределения по размерам

$f(n)$ . Видно, что через некоторое время устанавливается некоторое равновесное состояние системы, в котором средний размер кластеров медленно приближается к характерному значению, задаваемому (3), то есть постепенно все кластеры в системе приобретают наиболее выгодный, с энергетической точки зрения, размер. Качественно процесс формирования кластеров из равновесного молекулярного раствора в полярных растворителях показан на рис. 6.

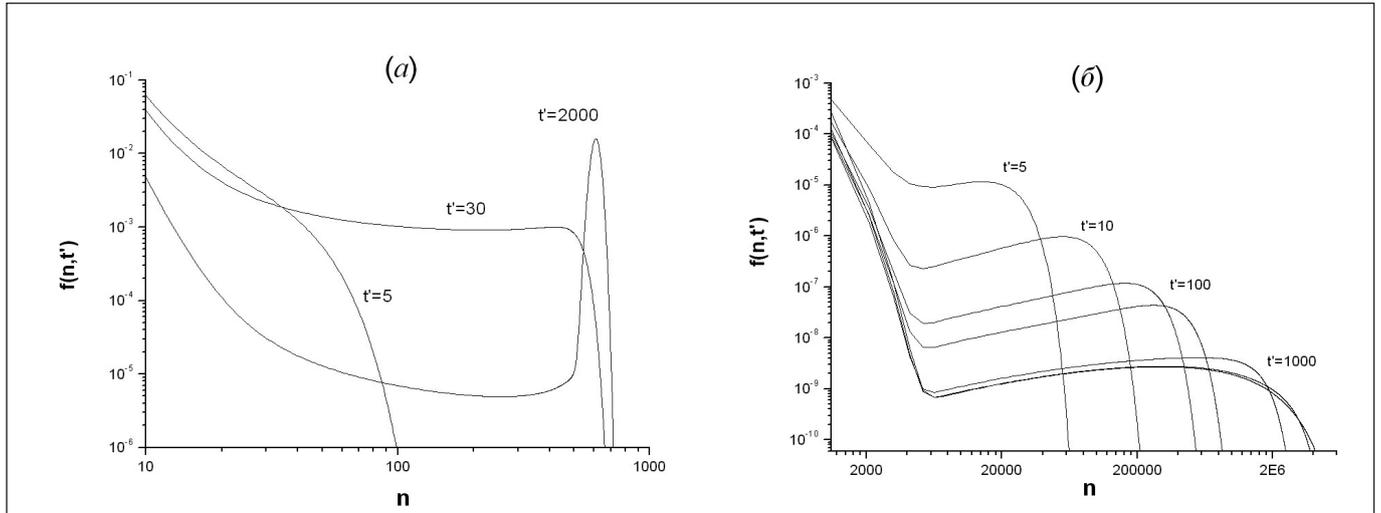
В случае полярных растворов, где размер кластеров  $C_{60}$  может составлять до 500 нм, что соответствует числам агрегации порядка  $10^8$ , численное решение кинетических уравнений вида (1) встречает трудности из-за ограничений в возможностях компьютеров. Для таких растворов видятся перспективными экспериментальные исследования кинетики роста кластеров в начальном (средний размер кластеров до 10 нм) и промежуточном (средний размер кластеров до 100 нм) временных этапах, где кинетическая теория может применяться довольно эффективно.

Рост кластеров может быть ограничен также образованием донорно-акцепторных связей между молекулами  $C_{60}$  и растворителем, который имеет временной характер. Влияние новых связей моделируем изменением вероятностей:

$$w_{n, m}^{(\pm)} \rightarrow w_{n, m}^{(\pm)} e^{-\frac{t-t_0}{t'}}, \quad (4)$$

где  $t_0$  – некоторое время задержки при образовании новых связей,  $t'$  – характерное время образования новых связей. Результаты расчета эволюции  $f(n)$  согласно данной модификации представлены на рис. 5б для некоторых условных значений параметров раствора. Существенным отличием от предыдущего случая является широкое распределение конечной  $f(n)$ , что наблюдается экспериментально для полярных растворов.

В работе [36] было показано, что модификацией уравнений (1) с учетом кластерообразования можно описать эффект временной зависимости концентрации после растворения. Основная идея такой модификации – введение в уравнения (1) слагаемого, отвечающего за седиментацию больших кластеров. При этом дополнительно следует учитывать скорость поступления мономеров в раствор. Как результат, параметр  $c$  в (1) становится зависимым от времени. Зависимость  $c(t)$  анализировалась численным образом. В рамках описанной модели было выделено три режима кинетики растворения в зави-



**РИСУНОК 5** | Эволюция функции распределения  $f(n)$  как результат расчетов в рамках модели ограниченного роста (а) и модели образования ограничивающих связей (б)

симости от различных соотношений между скоростью поступления мономеров и оседания кластеров: монотонный, немонотонный и автоколебательный. Немонотонный режим поведения  $c(t)$ , наблюдаемый на практике, отвечает сильному запаздыванию седиментации относительно поступления молекул фуллерена в раствор. В этом случае на кривой  $c(t)$  наблюдаются затухающие колебания концентрации вокруг предельной величины. Как правило, именно эту величину определяют экспериментально и приравнивают к концентрации насыщения раствора.

Итак, образование кластеров в растворах фуллеренов определяется неравновесными условиями растворения, приводящими к пресыщенному состоянию. В таком состоянии возникают коллоидные растворы, стабилизируемые со временем посредством специфического взаимодействия (донорно-акцепторные связи) между молекулами фуллерена и растворителя. Появление новых связей является причиной сольватохромного эффекта в растворах фуллеренов. Кластерообразование значительно сильнее проявляется в полярных растворителях вследствие большего пресыщения из-за меньшей растворимости по сравнению со слабополярными растворителями. Отметим, что при равновесном квазистатическом растворении фуллеренов всегда образуется молекулярный раствор, для которого можно определить концентрацию насыщения (см. рис. 6а). Последний параметр есть термодинамическая характеристика раствора, которая определяет возможность появления кластеров. Реальная концентрация фуллеренов в пресыщенных растворах превышает концентра-

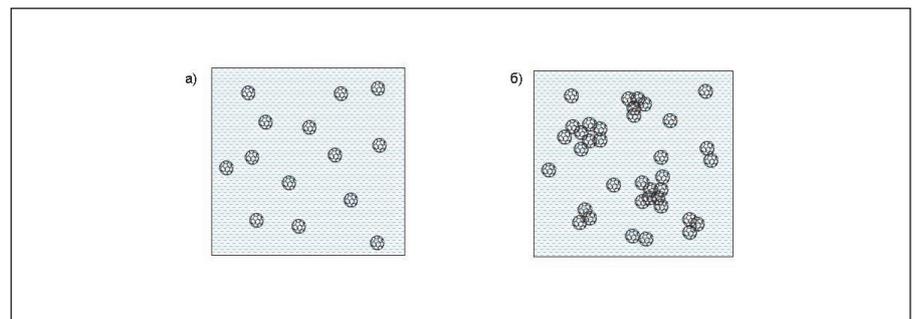
цию насыщения вследствие стабилизации кластеров.

#### УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКЕ

До сих пор мы рассматривали нейтроны как инструмент для изучения структуры и свойств углеродных наноматериалов. Оказывается, что использование нанопорошков, в частности наноалмазных, помогает в решении задач фундаментальной физики при изучении нейтрона как частицы.

Нейтрон является источником информации о фундаментальных взаимодействиях и симметриях, поскольку он возник практически сразу после Большого взрыва (на  $10^{-10}$  сек). Нейтрон устойчив только в составе ядра. В свободном состоянии он распадается на протон, электрон и электронное антинейтрино ( $\beta$ -распад). Изучение этого процесса дает информацию о многих проблемах фундаментальной физики, связанных с космологией Большого взрыва, астрофизикой и физикой Солнца, кварковыми моделями, проверками стандартной модели и др. [37].

В физике  $\beta$ -распада особое значение имеет изучение так называемых ультрахолодных нейтронов (УХН), энергия которых меньше  $10^{-7}$  эВ. УХН были открыты экспериментально группой Ф.Л. Шапиро в 1968 г. в Дубне. Интерес к УХН обусловлен тем, что они испытывают полное внешнее отражение от поверхности при любом угле падения и поэтому их можно накапливать в замкнутых объемах — так называемых ловушках. Таким образом, теоретически открывается возможность точного измерения времени жизни нейтрона (около 900 сек) — параметра, входящего во многие модели фундаментальных взаимодействий. Однако с самого начала экспериментов с УХН обнаружилось, что плотность нейтронов в ловушках гораздо меньше теоретического предела из-за того, что они нагреваются в результате взаимодействия с поверхностью и покидают ее. Со временем качество поверхности было существенно улучшено, практически до теоретического предела, но по-прежнему нейтроны, хотя и незначительно, но «утекали» из ловушки. В результате эта про-



**РИСУНОК 6** | Модель формирования кластеров фуллеренов в полярных растворителях: а) ненасыщенный раствор,  $c_0 < c_{eq}$ ; б) сверхнасыщенный раствор,  $c_{eq} < c_0$



**ТАБЛИЦА 2** | Характеристики нейтронных источников России для пучковых исследований  
 В графе год пуска указаны год ввода в эксплуатацию изначально и после модернизации.

Название установки	Организация	Год пуска	Мощность МВт	Поток нейтронов $10^{14}$ н/см <sup>2</sup> /сек	Количество приборов
Реактор ИР-8	Москва, РНЦ КИ	1981	8	1	4
Реактор ВВР-М	ПИАФ РАН, Гатчина	1959	18	4	15
Реактор ИВВ-2М	ИРМ, ИФМ УрО РАН	1966/83	15	2	5
Реактор ИРТ	МИФИ, Москва	1967/75	2.5	0.3	4
Реактор ВВР-Ц	филиал НИФХИ, Обнинск	1964	13	1	3
Источник ИН-6 на ускорителе ММФ	Троицк, ИЯИ РАН	1998	0.2 средняя	0.005 средний 0.01 в импульсе	4
Реактор ИБР-2 (импульсный)	ОИЯИ, Дубна	1984/2011	2 средняя 1500 в импульсе	0.5 средний 100 в импульсе	12
Реактор ПИК	ПИАФ РАН, Гатчина,	в стадии создания	100	50	36

ном инженерно-физическом институте (МИФИ), научно-исследовательском филиале Физико-химического института (НИФХИ, Обнинск), а также импульсные источники ИН-06 на базе протонного ускорителя в Институте ядерных исследований (ИЯИ РАН, Троицк, Московская область) и импульсный реактор ИБР-2М в Международной межправительственной организации Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Московская область) с потоком нейтронов с поверхности замедлителя в импульсе  $10^{16}$  н/см<sup>2</sup>/с. В ПИАФ РАН создается исследовательский реактор ПИК. В табл. 2 приведены сравнительные характеристики этих реакторов.

Наиболее развитым, как центр коллективного пользования, является нейтронный центр на базе реактора ИБР-2М, который в этом году вводится в эксплуатацию после модернизации реактора ИБР-2. На рис. 9 и 10 показан общий вид реакторного и экспериментального залов реактора ИБР-2М.

Импульсный высокопоточный реактор ИБР-2М – один из трех в мире импульсных источников нейтронов с наибольшим в мире импульсным потоком нейтронов, достижимым на исследовательских источниках нейтронов, и является единственным современным источником нейтронов мирового класса для исследований конденсированных сред на территории России [42]. На приборной базе реактора ИБР-2 учеными из России и других стран ежегодно проводится около 150 экспериментов по исследованию

наносистем и материалов. В настоящее время на реакторе ИБР-2М установлено 12 уникальных спектрометров мирового класса, позволяющих эффективно решать поставленные задачи. Опыт эксплуатации реактора ИБР-2 показывает, что это весьма эффективный источник нейтронов, в большинстве областей применений не уступающий лучшим источникам на базе протонных ускорителей. Этот опыт особенно актуален в настоящее время, когда наблюдается все больший интерес к импульсным источникам нейтронов с большой длительностью импульса.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тепловые и холодные нейтроны обладают целым рядом свойств, использование которых в исследованиях наноматериалов дает уникальную информацию, недостижимую другими методами. В первую очередь это относится к материалам, содержащим водород, и магнитным материалам. Так, только эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов дали ответ на вопрос о возможности накопления водорода H в углеродных нанотрубках. Было показано, что наводороживание при давлении  $P = 9$  ГПа при температуре  $T = 450$  °С с последующей закалкой до  $T = -140$  °С приводит к новому соединению C<sub>60</sub>/H, содержащему 6.8 вес. % H. Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (этот метод наиболее широко используется в исследованиях наносистем) позволили разобраться в довольно сложных вопросах стабилизации жидких нано-

дисперсий. Удалось построить кинетическую теорию формирования кластеров в растворах фуллеренов, объясняющую имеющиеся экспериментальные данные. Установлено, что наилучшими основами для стабильных дисперсий наноалмазов является вода и полярные апроритичные растворители, а основную роль играет взаимодействие наноалмаза с частицами растворителя, в результате чего на частице образуется сольватная оболочка на основе водородных связей. Весьма интересные результаты получаются при изучении структуры воды в порах и на межфазных границах, в частности, в углеродных нанотрубках (дифракция и неупругое рассе-


**РИСУНОК 9** | Реакторный зал реактора ИБР-2М



**РИСУНОК 10** | Экспериментальный зал реактора ИБР-2М

яние) и в водных растворах фуллеренов (малоугловое рассеяние).

До настоящего времени не все возможности нейтронографии были использованы. Остается вне поля нейтронографии такая интересная область, как магнетизм углеродных наносистем. К сожалению, пока нет необходимого размера и качества образцов. Практически не использует-

ся нейтронная рефлектометрия пленок и слоистых структур. Хотя необходимость в этом есть. Например, упомянутые в данном обзоре липидные бислои с внедренными фуллеренами. Такого рода системы представляют большой интерес для молекулярной электроники. К сожалению, качество образцов данного типа не позволяет эффективно использовать имеющиеся методи-

ки. В этом смысле представляют интерес результаты, полученные при исследованиях с ультрахолодными и очень холодными нейтронами. Кроме того, что они оказались полезными для фундаментальной нейтронной физики, выявленные особенности рассеяния нейтронов очень низких энергий открывают новые возможности для их использования.

С точки зрения использования углеродных наноструктур в развитии методов нейтронографии отметим последние результаты группы физиков из Объединенного института ядерных исследований (Дубна) и Института им. Лауэ-Ланжевена (Гренобль) по обнаружению эффектов квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в порошках наноалмаза.

В заключение заметим, что в современных исследованиях конденсированного состояния вещества, включая и наносистемы, невозможно ограничиться применением какого-то одного экспериментального метода. Большинство из приведенных в данном обзоре данных были получены комбинацией различных методов, дополнительных к нейтронографии. И чем сложнее задача, тем больше методов привлекается для ее решения. ■

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 9. С. 955.
2. Аксенов В.Л. // Природа. 2008. № 9. С. 50.
3. Copley J.R.D., Neumann D.A., Cappelletti R.L., Kamitakahara W.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. № 11. P. 1353.
4. Аксенов В.Л., Осипьян Ю.А., Шахматов В.С. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 1081.
5. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. // Nature. 1998. V. 396. P. 323.
6. Rols S., Cambedouzou J., Chorro M., Schober H., Agafonov V., Launiois V., Davydov V., Pakhmanina A.V., Kataura H., Sanvajol J.-L. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 065507.
7. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига. 2005.
8. Ojeda-May P., Terrones M., Terrones H., Hoffman D., Proffen T., Chetham A.K. // Diamond & Related Materials. 2007. V. 16. P. 473.
9. Georgiev P.A., Ross D.K., De Monte A., Montaretto-Marullo U., Edwards R.A.H., Ramirez-Cuestra A.J., Adams M.A., Colognesi D. // Carbon. 2005. V. 43. P. 895.
10. Kolesnikov A.I., Bashkin I.O., Antonov V.E., Colognesi D., Mayers J., Moravsky A.P. // J. of Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 389.
11. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
12. Johnson J.A., Woodford J.B., Erdemir A., Fenske G.R. // Applied Phys. Letters. 2003. V. 83. № 3. P. 452.
13. Jeng U-Ser, Hsu Chia-Hung, Lin Tsang-Lang, Wu Ching-Mao, Chen Hsin-Lung, Tai Lin-Ai, Hwang Kuo-Chu // Physica B. 2005. V. 357. P. 193.
14. Kiselev M.A., Lesieur P., Kiselev A.O., Lombardo D., Aksekov V.L. // Appl. Phys. A. 2002. V. 75. P. 1.
15. Cohaut N., Guet J.M., Manfroi O., Albiñak, Furdin G. // In: Studies in Surface Science and Catalysis (ed. Liaw P.L. et al.). 2007. V. 160. P. 407.
16. Cohaut N., Thery A., Guet J.M., Rouzaud J.N., Koccon L. // Carbon. 2007. V. 45. P. 1185.
17. Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. // Ca. Mineral. 1997. V. 35 (6). P. 1363.
18. Avdeev M.V., Tropin T.V., Aksekov V.L., Rosta L., Garamus V.M., Rozhkova N.N. // Carbon. 2006. V. 44. P. 954.
19. Даниленко В.В. // Физ. твердого тела. 2004. Т. 46 (4). С. 581.
20. Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н. // Физ. твердого тела. 1998. Т. 40 (4). С. 776.
21. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vül' A.Ya., Osawa E. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1722.
22. Avdeev M.V., Rozhkova N.N., Aksekov V.L., Garamus V.M., Willumeit R., Osawa E. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 9473.
23. Ozawa M., Ihakuma M., Takahashi M., Kataoka F., Kruger A., Osawa E. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1201.
24. Garamus V.M., Pedersen J.S. // Colloids Surf. A. 1998. V. 132. P. 203.
25. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. (ред. Кутепов А.М.). М.: Наука. 2003.
26. Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G., Rozhkova N.N., Osawa E. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 7330.
27. Iijima S. // Nature (London). 1991. V. 354. P. 56.
28. Kolesnikov A.I., Zanotti J.-M., Chun-Keung Loong, Thiyagarajan P, Moravsky A.P., Loutfy R.O. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93 (3). P. 035503-1.
29. Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., Shelkovsky V.S., Vashchenko L.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281.
30. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Boryduh A., Dovbeshko G.I. // Chem. Phys. Letters. 2002. V. 364. P. 8.
31. Avdeev M.V., Khokhryakov A.A., Tropin T.V., Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Derevyanchenko L.I., Rosta L., Garamus V.M., Priezhev V.B., Korobov M.V., Aksekov V.L. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 4363.
32. Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Тропин Т.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84 (8). С. 1405.
33. Schmelzer J.W.P., Röpke G., Priezhev V.B. Eds. Nucleation Theory and Applications. JINR. Dubna. 1999.
34. Аксенов В.Л., Тропин Т.В., Авдеев М.В. и др. // Физ. элем. частиц и атом. ядра. 2005. Т. 36. С. 108.
35. Аксенов В.Л., Тропин Т.В., Кизима О.А. и др. // ФТТ. 2009 (принято в печать).
36. Тропин Т.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Приезжев В.Б. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 467.
37. Мостовой Ю.А., Мухин К.Н., Патаракин О.О. // Успехи физических наук. 1996. Т. 199. № 9. С. 987.
38. Несвижевский В.В. // Ядерная физика. 2002. Т. 65. С. 426.
39. Nesvizhevsky V., Cubitt R., Lychagin E., Muzychka A., Nekhaev G., Pignol G., Protasov K., Strelkov A. // Materials. 2010. V. 3. P. 1768.
40. Cubitt R., Lychagin E.V., Muzychka A.Yu., Nekhaev G.V., Nesvizhevsky V.V., Pignol G., Protasov K.V., Strelkov A.V. // NIMA. 2010. in press.
41. Аксенов В.Л. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 396.
42. Аксенов В.Л. // Наука в России. 2011. № 1.