

УДК 620.179.1

## ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

**Юров Виктор Михайлович**

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
(Казахстан, г. Караганда)

**Маханов Канат Мэтович**

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
(Казахстан, г. Караганда)

В работе обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя фуллеренов. Поверхностный слой фуллеренов состоит из двух слоев –  $d(I)$  и  $d(II)$ . Слой толщиной  $h=d$  назван слоем (I), а слой при  $h \approx 10d$  – слоем (II) фуллеренов. При  $h \approx 10d$  начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При  $h=d$  в поверхностном слое происходит фазовый переход. Наша задача определить толщину тонких пленок фуллеренов и их влияние на физические свойства последних.

**Ключевые слова:** поверхность, фуллерен, толщина слоя, атомный объем, физические свойства.

## THICKNESS OF THE SURFACE LAYER OF FULLERENES

**Yurov Viktor Mikhailovich**

Cand. of phys.-math sciences, associate professor  
Karaganda State University named after E.A. Buketova  
(Kazakhstan, Karaganda)

**Makhanov Kanat Matovich**

Cand. of phys.-math sciences, associate professor  
Karaganda State University named after E.A. Buketova  
(Kazakhstan, Karaganda)

The paper generalizes our proposed model of the surface layer of fullerenes. The surface layer of fullerenes consists of two layers -  $d(I)$  and

d(II). A layer of thickness  $h = d$  is called layer (I), and a layer at  $h \approx 10d$  is called fullerene layer (II). At  $h \approx 10d$ , the size dependence of the physical properties of the material begins to appear. At  $h = d$ , a phase transition occurs in the surface layer. Our task is to determine the thickness of thin films of fullerenes and their influence on the physical properties of the latter.

**Key words:** surface, fullerene, layer thickness, atomic volume, physical properties.

### **Введение.**

Появление из горячей углеродной плазмы ранее неизвестных полиэдрических кластеров углерода – фуллеренов стимулировало интенсивное развитие нового научного направления в естествознании. Фуллерен открыт в 1985 г. Г. Крото (Великобритания), Р. Керлом, Р. Смелли (США), за что они в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии. Название вещество получило по фамилии американского архитектора и инженера Р.Б. Фуллера, который построил на выставке в Монреале в 1967 г. павильон США, используя конструкцию из сочлененных пяти- и шестиугольников. Обзор по фуллеренам за 15 лет с 1991 по 2006 годы был произведен в работе [1]. Был выполнен ряд диссертаций, где подробно рассмотрены публикации по фуллеренам [2-6]. Были написаны монографии и учебники, где описаны физические и химические свойства фуллеренов [7-10]. Самая последняя монография - строение и стабильность высших фуллеренов изложена в работе [11]. В ней обсуждается совершенно новая – молекулярная – форма существования углерода; эти замкнутые углеродные кластеры оказались способными захватывать и заключать внутри себя отдельные атомы, несколько атомов и даже малые молекулы. Всё это ново и необычно с точки зрения теоретической химии и фундаментальной науки вообще.

Фуллерены - углеродные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом, атомы в молекулах фуллеренов расположены на

поверхности сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Примеры фуллеренов приведены на рис. 1 [12].

На настоящий момент наиболее распространенными и изученными являются фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Фуллерены с количеством атомов более 70 (например,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ) называют высшими фуллеренами.

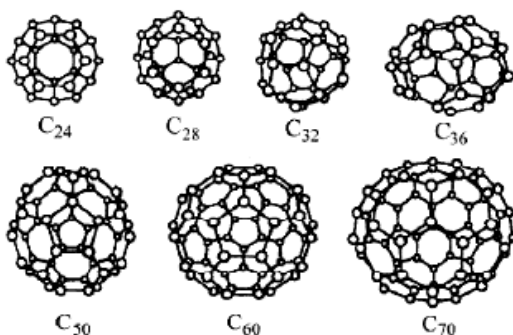


Рисунок 1 – Схемы строения фуллеренов [12]

Поверхность кристалла Гиббс [13] рассматривал с точки зрения геометрии, как не имеющей толщины. Напротив, термодинамика явлений на поверхности рассматривает поверхностный слой как слой конечной толщины [14]. Однако, вопрос о толщине поверхностного слоя остается пока открытым. Согласно принятым в настоящее время представлениям поверхностный слой твердого тела представляют как сверхтонкую пленку, которая находится в термодинамическом равновесии с кристаллом [15]. Этот поверхностный слой может отличаться от общего объема твердого тела как по структуре, составу и свойствам.

В настоящей работе мы рассмотрим модель поверхностного слоя фуллеренов.

#### Описание модели.

Предложенная нами модель поверхности чистого металла (исключая его шероховатость) представлена на рисунке 2 [16]. Модель поверхности включает два слоя D(I) и D(II) (рис.

2). Слой  $h = D(I)$  назовем поверхностью (I), а слой  $h \approx 10D$  – поверхностью (II) атомарно-гладкого металла. В области (II) имеет место размерная зависимость физических свойств кристалла и он представляет собой наноструктуру. В области  $h = D$  происходит фазовый переход и структура поверхности изменяется.

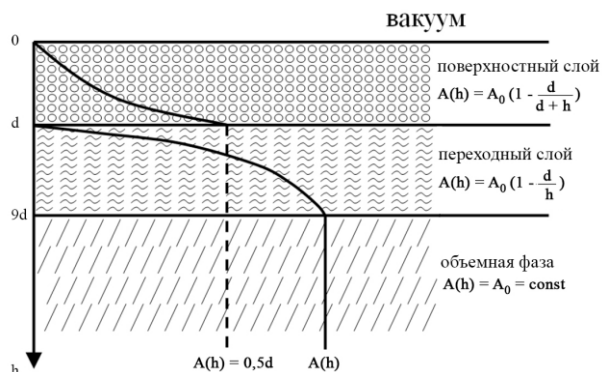


Рисунок 2 - Схематическое изображение поверхностного слоя [16]

Фазовый переход влечет за собой изменение физических свойств, например, прямой эффект Холла-Петча изменяется на обратный [17]. Значения слоя  $D(I)$  для некоторых металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Толщина поверхностного слоя  $D(I)$  чистых металлов [16]

| Me | D, nm | Me | D, nm | Me | D, nm | Me | D, nm | Me | D, nm | Me | D, nm |
|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|
| Li | 2.2   | Sr | 5.9   | Sn | 2.8   | Cd | 3.4   | Fe | 1.2   | Gd | 3.4   |
| Na | 4.5   | Ba | 6.6   | Pb | 3.1   | Hg | 1.8   | Co | 1.1   | Tb | 3.3   |
| K  | 7.7   | Al | 1.6   | Se | 2.8   | Cr | 1.2   | Ni | 1.1   | Dy | 3.3   |
| Rb | 10.0  | Ga | 2.0   | Te | 3.5   | Mo | 1.8   | Ce | 3.6   | Ho | 3.2   |
| Cs | 12.1  | In | 2.7   | Cu | 1.2   | W  | 1.6   | Pr | 3.5   | Er | 3.2   |
| Be | 0.8   | Tl | 2.4   | Ag | 1.7   | Mn | 1.1   | Nd | 3.4   | Tm | 3.1   |
| Mg | 2.4   | Si | 2.0   | Au | 1.7   | Tc | 1.4   | Sm | 3.4   | Yb | 4.2   |
| Ca | 4.4   | Ge | 2.4   | Zn | 1.6   | Re | 1.5   | Eu | 5.0   | Lu | 3.0   |

Толщину  $D(I)$  экспериментально можно определить методом скользящих рентгеновских лучей. Так для золота и кремния получено [18]  $D(I) = 1.9$  и  $2.0$  нм соответственно, что практически совпадает с табл. 1. Для расчета толщины

поверхностного слоя различных твердых тел нами измерялась размерная зависимость физического свойства  $A(r)$  [16]:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{D}{r}\right), \quad r \gg D$$

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{D}{D+r}\right), \quad r \leq D. \quad (1)$$

Параметр  $D$  связан с поверхностным натяжением  $\sigma$  формулой [16]:

$$D = \frac{2\sigma v}{RT} \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение массивного образца;  $v$  – объем одного моля;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура. В [16] нами было доказано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где  $T_m$  – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при  $T = T_m$  получим:

$$D(I) = 0.17 \cdot 10^{-6} \cdot v. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что толщина поверхностного слоя  $D(I)$  определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ( $v = M/\rho$ ,  $M$  – молярная масс (г/моль),  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>)), который периодически изменяется в соответствие с таблицей Д.И. Менделеева.

### **Толщина поверхностного слоя фуллеренов.**

Чтобы рассчитать толщину поверхностного слоя  $D(I)$  из формулы (4) нужно знать молярную массу и плотность фуллеренов. Эти данные мы возьмем из работы [19]. Кроме этого, зная толщину поверхностного слоя  $D(I)$  и параметр кристаллической решетки  $a$ , можно оценить количество монослоев, которые образуют слой  $D(I)$  ( $n = D(I)/a$ ). Так для золота и кремния из табл. 1 следует, что слой  $D(I)$  содержит 3 монослоя золота и 4 монослоя кремния. Такого же порядка в слое  $D(I)$  содержится количество монослоев чистых металлов.

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя фуллеренов

| Фуллерен | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | M, г/моль | D(I), нм            | D(II), нм | n  |
|----------|----------------------------|-----------|---------------------|-----------|----|
| C36      | 1,810                      | 432,40    | 40,61<br>a=11,725 Å | 406,1     | 36 |
| C60      | 1,484                      | 720,66    | 85,56<br>a=14,17 Å  | 855,6     | 60 |
| C70      | 1,547                      | 840,23    | 93,39<br>a=14,96 Å  | 933,9     | 64 |
| C76      | 1,582                      | 912,84    | 98,09               | 980,9     | -  |
| C84      | 1,589                      | 1008,92   | 107,93              | 1079,3    | -  |
| C96      | 1,452                      | 1153,06   | 135,00              | 1350,0    | -  |

Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что толщина поверхностного слоя фуллеренов D(I) значительно превышает толщину поверхностного слоя металлов. Аналогичная ситуация возникает у магнитных наноструктур [20], галогенидов тугоплавких металлов [21], силицидов [22], сегнетоэлектриков [23] и многих других металлических сплавов и неметаллов. Подобная толщина поверхностного слоя наблюдается у редких минералов [24], которая показана в таблице 3.

Таблица 3

Толщина поверхностного слоя D(I) боросиликатов [24]

| Минерал   | Молярная масса, моль <sup>-1</sup> | Плотность г/см <sup>3</sup> | D(I), нм | D(II), нм |
|---|------------------------------------|-----------------------------|----------|-----------|
| Ba <sub>3</sub> B <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub><br>боросиликат               | 790,0                              | 4,17                        | 32,2     | 322       |
| Ba <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>малеевит                                  | 341,9                              | 3,78                        | 15,4     | 154       |
| SrB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>пековит                                  | 291,0                              | 3,35                        | 14,3     | 143       |
| CaB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>данбурит                                 | 245,6                              | 3,0                         | 14,0     | 140       |
| CaBSiO <sub>4</sub> (OH) датолит  | 159,98                             | 2,96                        | 9,2      | 92        |
| Ca <sub>4</sub> B <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>5</sub><br>бакерит | 623,65                             | 2,88                        | 36,8     | 368       |
| Ca <sub>2</sub> B <sub>5</sub> SiO <sub>9</sub> (OH) <sub>5</sub> говлит                    | 391,33                             | 2,65                        | 25,1     | 251       |

Очень редкие минералы обнаружены сравнительно недавно. Фуллерены также открыты только в 1985 году и продолжают исследоваться дальше.

Из табл. 2 следует, что толщина поверхностного слоя фуллеренов D(I) у  $C_{84}$  и  $C_{96}$  превышает 100 нм по Глейтеру [25], характерную для наноструктур. Считается, что размерные эффекты в слое D(I) определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие размерные эффекты характерны только в нанокластерах и наноструктурах [26].

В слое D(II) начинают возникать размерные эффекты. Считается, что необходимым условием для проявления наноструктурных свойств конденсированной среды является размерная зависимость ее физических свойств. «Обычные» размерные эффекты связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [27]). Такие размерные эффекты наблюдаются для любых систем и определяются рассеянием квазичастиц (электронов, фононов и пр.) на границах системы.

При  $h=D$  в поверхностном слое фуллеренов происходит фазовый переход. Так, например, у фуллерена  $C_{60}$  фазовый переход обусловлен действием сил парного ван-дер-ваальсового взаимодействия, которые имеют значительную по величине нецентральную компоненту, обусловленную анизотропией электронной плотности на поверхности молекул [28]. Так при 260 К ГЦК решетка переходит в простую кубическую (ПК). В структуре ПК существует возможность заторможенных поворотов молекул вокруг упорядоченных осей между двумя энергетически неэквивалентными ориентационными конфигурациями: пентагоны (P) и гексагоны (H).

### **Заключение**

Таким образом, фуллерены (фуллериты), обладающие большой толщиной поверхностного слоя, как и редкие минералы в природе довольно редки. Мы коснулись лишь вопросов для фуллеритов  $C_n$  с кубической кристаллической решеткой.

### *Список литературы*

1. Зейналов Э.Б. Фуллерены: Информационный сборник (1991-2006). Баку: «Нурлан», 2007 – 521с.

2. Горина Е.А. Органические и кремнийорганические производные фуллерена  $C_{60}$  на основе фуллеридов лития и натрия. - Дисс. канд. хим. наук, Нижний Новгород, 2009. – 150 с.
3. Хаматгалимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов в ряду  $C_{60}$ - $C_{86}$ . – Дисс. доктора хим. наук, Казань, 2015. – 273 с.
4. Образцова Н.А. Формирование новых гибридных структур фуллерена  $C_{60}$  на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами в различных средах. – Дисс. канд. хим. наук, Черноголовка, 2016. – 212 с.
5. Содиков Ф.Х. Структура и физические свойства растворов фуллеренов и фуллереннаполненных полимерных матриц. - Дисс. канд. физ.-мат. наук, Душанбе, 2017. – 153 с.
6. Суясова М.В. Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов в водных растворах. - Дисс. канд. физ.-мат. наук, Санкт-Петербург, 2017. – 174 с.
7. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
8. Каманина Н.В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов – перспективные материалы наноэлектроники свойства и области применения. - Санкт-Петербург, 2008. – 139 с.
9. Гревнов Л.М. Структура и свойства фуллеренов. - Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. - 68 с.
10. Мулюков Р.Р., Баймова Ю.А. Углеродные наноматериалы. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. - 160 с.
11. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов. – М.: РАН, 2019. – 212 с.
12. Шпилевский Э. Фуллерены – новые молекулы для новых материалов // Наука и инновации, 2006, №5(39). – С. 32-38.
13. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы.-М.-Л.: ГИТТЛ, 1950,-303 с.
14. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия. 1967. - 346 с.
15. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. 2006. - 490 с.
16. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем



элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. – С. 691-699.

17. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. - С. 408-412.

18. Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques. - Wiley-Vch. Verlag. 2010. - 263 p.

19. Магомедов М.Н. О межфуллеренном взаимодействии и свойствах фуллеритов // Теплофизика высоких температур, 2005, Т. 43, №3. – С. 385-395.

20. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких магнитных наноструктур // Нано- и микросистемная техника, 2019, №6. – С. 347-352.

21. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Поверхностные свойства галогенидов тугоплавких металлов // Научный альманах. 2019. - №5-2(55). – С. 122-127.

22. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Поверхностные свойства силицидов тугоплавких металлов // Национальная Ассоциация Ученых (НАУ), 2019, №43, Часть 1. - С. 51-54.

23. Юров В.М., Гученко С.А. Поверхностное натяжение и толщина поверхностного слоя глицина // Тенденции развития науки и образования, 2019, №52, Часть 4. – С. 27-31.

24. Юров В.М. Поверхностные свойства природных боросиликатов // Национальная ассоциация ученых (НАУ), 2019, №45, Часть 2. – С. 32-35.

25. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater., 2000. V.48. - P. 1-29.

26. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70 (4). – С. 307-329.

27. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Доклады АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. – С. 388-391

28. Борисова П.А. Фазовые переходы в аморфных фуллеренах и их взаимодействие с металлами. Дисс. канд. физ.-мат. наук, Москва, 2016. – 113 с.

© Юров В.М., Маханов К.М., 2020