

Ф.И. Высикайло

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ СЛОЯМИ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

ФГУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, дом 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия, filvys@rambler.ru

Введение. Свойства наноматериалов во многом определяются поведением в них электронов (в частности, процессами их кумуляции и диссипации в нанобъемах и на их границах) и нарушением нейтральности. Поведение электронов при взаимодействии с наноматериалами определяется структурой нанобъектов и окружающими их потенциальными кулоновскими барьерами. Кулоновские силы, или кулоновские потенциалы, если говорить на языке потенциалов, являются все определяющими на уровне наноразмеров и дальнедействующими. Кулоновские потенциалы, модифицирующие свойства нанобъектов, возникают в результате формирования двойных слоев объемного заряда в нейтральных наноструктурах или при рождении ионов. Рождение ионов может происходить в результате ионизации молекулы или атома либо при захвате ими свободного электрона при наличии у молекулы, атома или их конгломерата определенного сродства к электрону.

Основная цель данной работы – обсудить фундаментальную роль слоев объемного заряда в возможном упрочнении композитных материалов с новыми прочностными, электрическими и иными свойствами. Другими словами, в работе впервые сообщается об открытии физического способа упрочнения материалов в результате формирования бислоев объемного заряда у поверхности наноструктур. Обычно упрочнением материалов занимались химики и металлурги. Пришло время физиков заняться проблемой физического упрочнения материалов.

В качестве ловушек для свободных электронов, формирующих отрицательно заряженный слой объемного заряда на поверхности упрочняемого наноматериала, можно использовать фуллерены, нанотрубки и иные наноструктуры с большим сродством к электрону. Эти наноструктуры вытягивают на себя или в себя свободные электроны (благо внутренний объем таких структур позволяет сбрасывать и электроны во внутреннюю область таких молекул) и тем самым заряжают положительным зарядом модифицируемый материал [1].

Формирование бислоев объемного заряда в нанобъектах, возникающих в результате захвата свободных электронов, представляет собой новую перспективную задачу для науки и практики. Структурами для формирования эндоионов могут служить фуллерены, нанотрубки из углерода и иные структуры, обладающие большим сродством к электрону. (В ряде работ исследуется в нанотрубках баллистическая проводимость внутренних электронов.) В этом случае может наблюдаться физическое перераспределение объемного заряда всего нанокompозита, покрытого наноструктурами с большим сродством к электрону – фуллеренами, нанотрубками и т.д. (см. рис. 1). Следует отметить, что перераспределение объемного заряда происходит и в результате химических реакций, протекающих только на поверхности нанобъекта. При протекании химических реакций (например, при формировании карбидов на поверхности полупроводников n-типа) имеет место локализация части свободных электронов у поверхности нанобъекта. Это приводит к уменьшению концентрации свободных электронов в обработанном углеродом наноматериале. Для полупроводников с r-типом проводимости локализация электронов на поверхности наноматериалов может приводить к повышению макропроводимости. При стабилизации части электронов у поверхности нанобъекта могут существенно изменяться прочностные, термические и другие свойства всего материала или композита, при этом сохраняются в целом иные полезные свойства, принадлежащие исходному наноматериалу. (Причем влияние объемных и поверхностных параметров на характеристики материала, как правило, сравнимы.) Формирование объемного заряда в упрочняемом наноматериале в результате вытягивания части свободных электронов на поверхность наноструктуры (рис. 1) приводит к появлению на границе существенного электрического поля. Величина поля, согласно теореме Остроградского – Гаусса, равна $R\rho/3\varepsilon\varepsilon_0$. Давление электрического поля P_E на поверхности модифицированной наноструктуры равно $\varepsilon\varepsilon_0 E^2/2$.

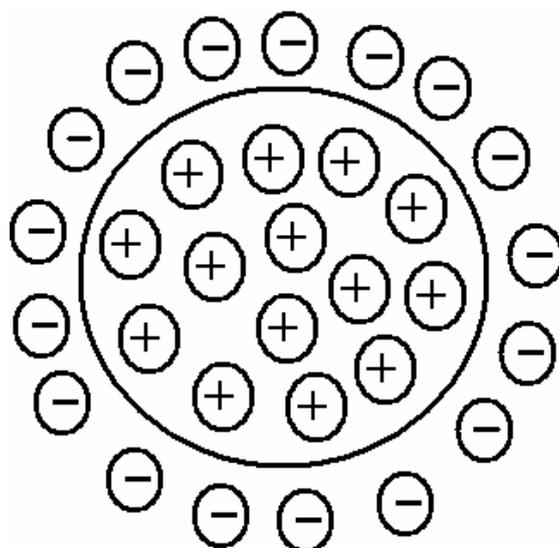


Рис. 1. Модификация свойств композитных материалов слоями объемного заряда, формируемого ловушками для электронов. Схема физического принципа легирования материалов

В этом поле локальные электроны греются и своим давлением более интенсивно сжимают основной объем наноматериала, тем самым его упрочняя.

1. Бислои объемного заряда при формировании материалов с нужными характеристиками. Наиболее перспективным в нанотехнологии является создание новых материалов. Это направление включает в себя два ключевых момента: изготовление самих наноматериалов и изучение их свойств. Изучение же свойств наноматериалов приводит к модификации теорий и представлений о процессах в наном мире, что не менее важно. Анализируя историю развития физических и физико-химических исследований, можно отметить следующее. Если раньше в качестве основного объекта исследования выступала атомная частица (атом, ион, молекула) природного происхождения, то теперь на первый план выходит искусственно созданные объекты субмикронных и нанометровых размеров, типичными примерами которых являются кластеры, квантовые точки, сверхрешетки, эндоэдральные структуры и специальные покрытия, вступающие в химические и физические взаимодействия с нанообъектами. В этом проявляется синергетизм (совместное действие) большого числа элементов в единой структуре с синергетическими (совместными) полями. Эндоэдральные структуры – это молекулы фуллеренов и углеродных нанотрубок, внутри которых заключен один или несколько атомов [2, 3]. Как отмечалось, из таких углеродных структур при проникновении в них электронов (их можно назвать эндоэлектронами) возможно формирование ионов совершенно иной природы, чем исследованные до сих пор ($C_{n=60,70}^{-k=1\div 6}$ [4]), то есть ионов с эндоэлектронами, свободными во внутренней полости замкнутой молекулы и постоянно отражающимися от квантовых «зеркал» ее оболочки. Покрывая поверхность материала со свободными электронами такими молекулами, возможно сформировать слои объемного отрицательного заряда на поверхности наноматериала и соответствующего положительного заряда в самом материале.

2. Характеристики полых наноструктур – ловушек для электронов и атомов. Особый интерес представляют исследования взаимодействия электрона с молекулой фуллерена C_{60} и его аналогами (C_{20} , C_{36} , C_{70} , C_{78} и другими шаровыми или полыми молекулами с существенным внутренним объемом, в него может, как в ловушку, попадать электрон). Структура и свойства некоторых из таких молекул углерода уже хорошо изучены, о существовании других получены только косвенные данные.

Как и в [2, 3], будем считать фуллеренами только замкнутые углеродные многогранники с шести- и пятиугольными гранями. Простейшим фуллереном, построенным из 12 пятиугольных граней, является углеродный додекаэдр C_{20} . Длина связи С – С в пентагоне – 0,143 нм. При синтезе фуллеренов образуются преимущественно $C_{n=60}$ и $C_{n=70}$, а также высшие фуллерены $n > 70$. Что касается соединений меньшего размера, то сведения об их свойствах все еще скудны и противоречивы, что же касается высших фуллеренов с $n > 82$, то структурные сведения о них ограничиваются в основном расчетными [2].

Геометрическая, электронная и колебательная структура молекулы фуллерена C_{60} – правильно усеченного икосаэдра – изучена наиболее подробно. Молекула C_{60} формирует замкнутую сферу (или сфероид), покрытую гексагонами (шестиугольниками) в количестве 20 шт. и пентагонами (пяти-

угольниками) в количестве 12 шт. Поскольку симметрия икосаэдра наиболее близка к сферической (или подобна сшитой поверхности футбольного мяча), то фуллерен C_{60} можно рассматривать как сферическую оболочку с характерным диаметром $D = 0,72$ нм, толщиной порядка размера атома углерода $\sim 0,1$ нм и полую внутри. Известно, что фуллерены формируют кристалл – фуллерит. Расстояния между молекулами фуллерена в таком молекулярном кристалле ≈ 1 нм. Поэтому далее, для аналитических расчетов будем полагать характерный размер модификатора на основе молекул фуллерена ~ 1 нм.

Выяснено [2], что фуллерены обладают сравнительно высоким сродством к электрону (2,7 эВ наблюдается у C_{60} и 3,37 эВ – у C_{82}). Фуллерены обладают и не слишком высокими энергиями ионизации. Максимальной энергией ионизации $I \approx 7,65$ эВ (которая существенно ниже энергии ионизации бензола и наблюдается уже в полициклических ароматических соединениях) обладает C_{60} . У C_{82} энергия ионизации $I \approx 6,96$ эВ. По мере увеличения размеров фуллеренов и сродство к электрону, и энергия ионизации стремятся к одной и той же величине – работе выхода графитового листа, которая должна, по теоретическим оценкам, составлять $5 \div 5,5$ эВ [2]. В принципе, графитовые листы могут играть роль модификатора, формирующего из свободных электронов слои отрицательного объемного заряда на поверхности модифицируемого материала. Однако такие плоскостные сетловушки могут уступать 3D-ловушкам фуллеренам из-за геометрических особенностей и низкого потенциала ионизации (он тоже порядка 5 эВ). Наиболее перспективными и в этом плане могут оказаться однослойные нанотрубки, формируемые слоями графена (шестиугонами) и закупоренные полусферами фуллеренов. На эти вопросы можно получить ответы с помощью экспериментов. Пока ограничимся рассмотрением фуллеренов.

3. Эндодральные фуллерены и возможность формирования эндоионов. Одним из давно обнаруженных и уникальных свойств фуллеренов является способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы и молекулы. Получающиеся таким образом соединения называют эндодральными, в отличие от экзодральных производных фуллеренов, в которых не входящие в углеродный каркас атомы находятся снаружи него. Перспективы использования столь сложной архитектуры стратификации объемного заряда для создания молекулярных контейнеров или особой реакционной среды все еще выглядят весьма заманчиво.

Молекулы фуллеренов, в клетку которых заключен один или несколько атомных частиц (атомов или молекул), получили название эндодральных соединений (или эндодралов). Для обозначения таких молекул используется формула $M_k@C_n$ [2, 3], где M – инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы k и n указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена соответственно. Используемое обозначение позволяет отличать эндодральные молекулы от обычных химических соединений, традиционно обозначаемые (в случае фуллеренов) символом M_kC_n .

Возможность формирования эндодралов, интенсивно обсуждавшаяся в литературе с момента открытия фуллеренов [5], основана на том обстоятельстве, что диаметр внутренней полости в молекулах фуллеренов (около 0,72 нм) значительно превышает характерный диаметр атомов и даже простейших молекул (0,1 \div 0,4 нм). Характерный диаметр атома можно аналитически оценить из теоремы вириала и принципа неопределенности по потенциалу ионизации: $I (d \approx h/\pi(mt))^{0,5} = 0,55/I^{0,5}$. Здесь $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона, I – в эВ.

Возможность синтеза таких соединений, как $M_k@C_n$, в макроскопических количествах позволила использовать при их исследовании такие эффективные методы анализа, как оптическая, электронная, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная и рентгеновская дифрактометрия и др. В результате с высокой степенью достоверности был не только установлен факт существования и химической стабильности широкого класса эндодральных образований, но и определены особенности их структуры, их электрические, оптические и механические характеристики, что в конечном счете позволяет рассматривать эндодральные фуллерены как новый достаточно обширный класс молекулярных наноструктур, весьма перспективный для использования в исследовательских и прикладных целях. Модель детской погремушки, в которой атомы перемещаются свободно во внутреннем объеме фуллерена, по-видимому, уместна только для атомов инертных газов, а для атомов, способных более эффективно обмениваться электронами, скорее подходит модель улитки, свободно ползущей по внутренней поверхности оболочки фуллерена. Действительно, в [6, 7] в численных расчетах из первых принципов квантовой механики (DFT-метод) получено распределение плотности электронов (отрицательного заряда) в объеме эндодральных молекул. Как следует из этих расчетов, взаимодействие внутреннего атома с атомами фуллерена происходит различно для C_{28} и C_{82} . В случае C_{28} возмущению подвергаются все электронные оболочки атомов углерода (мал объем этого фуллерена), а в случае C_{82} возмущаются оболочки только двух ближайших атомов

фуллерена. При этом атомные ядра углерода приближаются к ядру внутреннего атома и друг к другу, а несколько электронов этих атомов формируют общую электронную оболочку (для внутреннего атома и ближайших нескольких возмущенных атомов углерода, что соответствует схеме на рис. 1). Таким образом, свободной «погремушки» в этих случаях не получается. Локальное вспухание внешней электронной оболочки приводит к понижению энергии ионизации всего комплекса – эндоэдрала и повышению сродства к электрону. Согласно закону сохранения энергии и обменному взаимодействию электронов внутренние электроны взаимодействующих атомов, по-видимому, опускаются ниже в кулоновскую потенциальную яму, что и позволяет приблизиться атомным ядрам друг к другу в формируемой структуре со сложным перераспределением объемного заряда. Многоэлектронное взаимодействие давно обнаружено [8]. Именно это взаимодействие приводит к распуханию внешних уровней C_{32} и опусканию внутренних уровней, а не к переходу электронов эндоатома на всю внешнюю оболочку фуллерена.

Уникальная структура молекул фуллеренов, по существу представляющая собой полую сферическую или сфероидальную оболочку со слоями объемного заряда, наводит на мысль о возможности не только существования и о путях синтеза молекул фуллеренов, внутри которых заключены один или несколько атомов или молекул, но и формирования эндоионов, то есть фуллеренов с отрицательным объемным зарядом внутри фуллерена.

К настоящему времени накоплен значительный объем информации об эндоэдральных соединениях фуллеренов. Список элементов, атомы которых удалось инкапсулировать внутри клетки фуллерена, включает в себя значительную часть Периодической таблицы. Получены уникальные данные о зарядовом состоянии этих атомов, о точном геометрическом положении и характере колебательного движения атомов внутри клетки фуллерена, о типе их связи с атомами углерода внутри молекулы C_{60} . Наряду с этим получены данные о свойствах эндоэдральных фуллеренов в кристаллическом состоянии (фуллеридов). В частности, установлено [2, 3, 8], что некоторые молекулы эндоэдральных металло-фуллеренов благодаря значительному смещению положения атома металла относительно центра молекулы обладают достаточно большим дипольным моментом, что определяет характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле (фуллериде). Это в свою очередь является причиной упорядоченного расположения эндоэдральных молекул в кристалле и обуславливает спонтанную электрическую поляризацию таких кристаллов и, как следствие, их сегнетоэлектрические свойства.

Наличие свободного электрона внутри фуллерена из-за малой массы электрона и соответственно большей подвижности, чем у атома, по-видимому, наоборот, симметризует молекулу фуллерена, но может сдвигать спектры верхних (обобщенных уровней молекулы фуллерена) из-за обменных процессов эндоэлектрона со всеми электронами фуллерена. Аналогично (как это сделано для эндоэдральных фуллеренов) можно ввести обозначения для эндоионов фуллерена – $e_k @ C_n$. Возможно, как и для обычных ионов $C_{60}^{-6;-1}$ [4], при этом k может изменяться от 1 до 6.

В экспериментах установлено, что молекулы эндоэдральных фуллеренов приобретают особые химические свойства, которые отличаются от соответствующих характеристик как полых фуллеренов, так и изолированных атомов металла. Наличие на внешней оболочке молекул эндоэдральных фуллеренов некоторого количества слабосвязанных электронов придает этим молекулам качества сильного восстановителя и обуславливает возможность их участия в различных химических реакциях, приводящих к присоединению к ним разнообразных атомов, молекул или радикалов, что существенно расширяет круг исследуемых объектов. В частности, говорят о химии эндоэдральных соединений как о новом направлении химических исследований. Здесь возникает интересная особенность эндоэдральных химических соединений, связанная с тем, что положение инкапсулированной частицы (атома или молекулы), как правило, смещено относительно центра молекулы фуллерена [2, 6–8]. Это вызывает дополнительную асимметрию молекулы фуллерена, так что химические соединения, образующиеся в результате присоединения какого-либо радикала к молекуле фуллерена в различных точках ее поверхности, должны отличаться друг от друга по своим свойствам. Подобный вид химической изомерии не наблюдается в случае полых фуллеренов, не содержащих внутри себя атомных частиц. Исследование различий физико-химических свойств изомеров эндоэдральных химических соединений открыло новое направление в региохимии [2].

Возможность формирования эндоиона с размерами в 0,7 нм открывает новое направление в исследовании физических свойств наноструктур, в которых будет применяться сложное структурирование заряженных структур с размерами, сравнимыми с размерами одного атома или иона.

В случае, если речь идет о внедрении атомов в конденсированные вещества, то это достигается в результате облучения кристалла или пленки фуллерена атомами или ионами элемента, ускоренными до энергии, при которой возможно проникновение частицы внутрь клетки.

Проникновение же электрона в полость молекулы фуллерена, по-видимому, может происходить в результате резонансного захвата (затягивания) пролетающего электрона при поляризации молекулы и с последующим его ускорением со сбросом уже во внутреннюю область фуллерена.

4. Обычные ионы фуллеренов C_n^{-k} . Взаимодействие молекул C_{60} с электронами изучалось во многих работах. По-видимому, нет другой молекулы (за исключением ее производных и C_{70}), способной образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ОМИ) при энергии бомбардирующих электронов до 10 эВ [9, 10]. Механизм стабилизации ОМИ относительно автоотщепления электрона при столь большой избыточной энергии, запасенной в нем, до сих пор неясен [9–11]. Нет единого мнения относительно механизма захвата и более медленных ($\approx 1 \div 1,5$ эВ) электронов [9, 10]. Хорошо изучено взаимодействие молекулы C_{60} с внешним электроном в случае взаимодействия с атомами щелочного (или щелочно-земельного) металла. При комнатной температуре C_{60} кристаллизуется в форме гранцентрированной кубической решетки с относительно слабыми межмолекулярными силами связи. В плотноупакованной ГЦК структуре (параметр решетки равен 1,417 нм) молекулы C_{60} представляются шарами радиусом 1,002 нм. На одну молекулу C_{60} приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты с радиусами 0,206 и 0,112 нм соответственно. Такие большие пустоты делают фуллериты перспективными для синтеза новых соединений внедрением в них разнообразных атомов и молекул. Такое внедрение называется интеркалированием [2]. Если в результате интеркаляции атомов происходит передача валентных электронов молекулам C_{60} , то такие соединения называются фуллеридами и обозначают M_kC_{60} . Здесь $M = K, Rb, Cs$ и др. Валентные электроны делокализуются по оболочке C_{60} , тем самым они образуют молекулярные анионы C_{60}^{-k} , при этом разница в длинах двойной и одинарной связей уменьшается. Рамановские спектры таких фуллеридов смещаются по отношению к спектрам фуллеритов почти на 6 см^{-1} [12–14]. Из электронной структуры молекулы C_{60} следует, что при восстановлении C_{60} заполняется низший свободный уровень t_{1u} , на котором может разместиться до $k = 6$ электронов [2, 3]. Опыт работы с фуллеридами дает основание полагать, что если происходит захват электронов наноматериала (металла или полупроводника) на оболочку C_{60} и если концентрация анионов сравнима или превышает концентрацию не дапированных электронами C_{60} , то спектр дапированного электронами фуллерита также должен менять на 6 см^{-1} на захваченный электрон [12–14]. Однако это может быть и не так. Рассмотрим возможный механизм резонансного взаимодействия электрона с фуллуренами, способный объяснить парадоксальные явления стабилизации электронов с энергиями выше 1 эВ в ОМИ, отмеченные в [9–11].

5. Взаимодействие электрона с полыми наноструктурами. Кумулятивно-топологический механизм захвата электрона при формировании эндоионов. Для оценки профиля захвата электрона по механизму резонанса формы рядом исследователей выбирается сферически симметричный прямоугольный потенциал. Следует заметить, что в этих работах не учитывается и поляризация молекулы C_{60} при захвате дополнительного электрона. Основная ошибка их авторов – не учитывают внутреннюю, существенную область, в которую может происходить сброс налетающих на молекулу электронов. Потенциальная яма локализована у поверхности молекулы на размерах толщины оболочки, а не занимает весь объем молекулы C_{60} . Основной внутренний объем молекулы C_{60} свободен от потенциала оболочки, то есть потенциал является оболочечным с характерной толщиной оболочки порядка диаметра атома углерода, то есть менее 1 нм. Поэтому все квантово-механические расчеты, выполненные в предположении, что потенциальная яма молекулы C_{60} занимает весь внутренний объем, неверные. Характерный размер ячейки L молекулы C_{60} (пентагон или гексагон) – не более 2,8 нм. Это соответствует минимальной энергии электрона (в случае плоской волны де Бройля – λ), способного покинуть внутренний объем $C_{60} \sim 18 \text{ эВ}$ ($\lambda = 12,25/E^{1/2}$ [нм], E [эВ] = $p^2/2m$, $p = (h/L)$, где h – постоянная Планка, m – масса электрона). Минимальная энергия электронов, способных находиться во внутреннем объеме молекулы C_{60} , должна быть больше 0,3 эВ, что определяется из принципа неопределенности диаметром молекулы $C_{60} - D \approx 0,7$ нм и искривлением траектории свободного электрона внутри молекулы C_{60} (π – фактор).

По мнению автора, механизмом «стабилизации» электронов, сталкивающихся с молекулой фуллерена, с энергиями менее 18 эВ является отщепление во внутреннюю полость молекулы C_{60} (рис. 2) и в этом процессе существенную роль играет поляризация молекулы C_{60} .

Попав во внутреннюю область после отщепления от внутренней поверхности шаровой молекулы C_{60} , электрон уже не может покинуть замкнутую молекулу, если его энергия E находится в пределах $0,3 \text{ эВ} \leq E \leq 18 \text{ эВ}$.

В резонансном захвате электрона (в указанном диапазоне его энергий) молекулой C_{60} и соответствующим формированием эндоиона $e_k@C_n$ (внутреннего электрона) играют роль следующие факторы:

- 1) существенная поляризация молекулы (из-за её выпуклой формы) при взаимодействии с налетающим электроном;
- 2) ускорение электрона полем иона атома углерода, ближайшего к подлетающему электрону;
- 3) отсутствие существенной поляризации молекулы (из-за её вогнутости) после попадания электрона внутрь молекулы C_{60} .

Для нанотрубки длиной $D \sim L$ геометрический фактор рассеивания электрона внутри трубки имеет 2D-размерность. (Аналогичное рассеивание в нанотрубке обеспечивает баллистическую проводимость нанотрубок.) После поляризации молекулы подлетающим электроном последний ускоряется в поле иона углерода и приобретает кинетическую энергию, необходимую для проникновения (кумуляции) во внутренний объем C_{60} . Электрон после огибания ядра иона покидает ускоряющий его ион, влетая во внутренний объем молекулы C_{60} . Теряя кинетическую энергию, электрон внутри молекулы C_{60} опять «распухает»: растет его характерная длина волны де Бройля. При этом молекула возвращается в неполяризованное состояние. Из-за геометрического фактора электрон внутри молекулы C_{60} менее эффективно, чем вне ее, поляризует молекулу. Обусловлено это вогнутостью внутренней поверхности молекулы C_{60} . При энергии электрона порядка 0,3 эВ он вообще не может ее поляризовать согласно теореме Остроградского-Гаусса. И, следовательно, "квантово-классический" электрон, попавший в сферическую молекулу C_{60} , не может выбраться из неё, не разрушив весь каркас фуллерена. Таким образом, стабилизация отрицательного иона $e_k@C_n$ происходит из-за кумулятивного сброса налетающих электронов ядрами атомов углерода в ловушку – внутренний объем молекулы. В формировании эндоиона фуллерена, в частности, заключается и возможное решение парадокса стабилизации ОМИ, обнаруженное в [9–11].

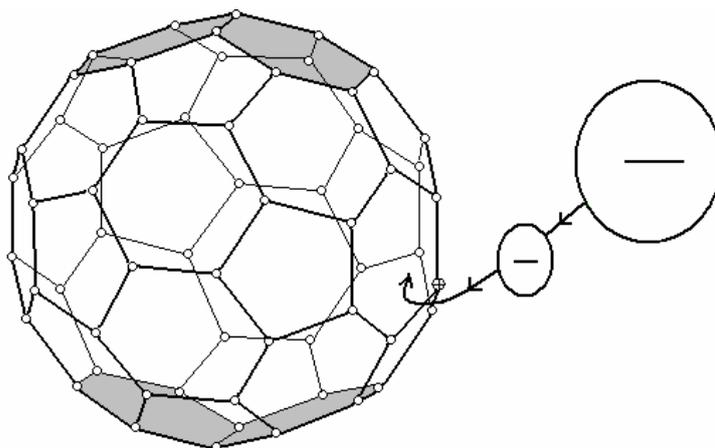


Рис. 2. Схема кумулятивного сброса электрона с энергией от 0,3 до 18 эВ в полость молекулы C_{60} и резонансного образования иона $e_k@C_n$. Приведено последовательное уменьшение длины волны де Бройля электрона, налетающего на поляризующуюся им же молекулу фуллерена [1]

Так из-за кумуляции электронов во внутреннюю полость молекул C_{60} может формироваться слой с объемным зарядом, локализующимся в ловушках на поверхности легируемого физическими процессами материала.

6. Модификация свойства наноматериалов при формировании двойных слоев объемного заряда на их поверхности. Молекулы фуллерена C_{60} в обычных условиях формируют кристалл – фуллерит [2, 3, 8]. Молекула фуллерена на протяжении последнего десятилетия является одним из наиболее часто исследуемых объектов самыми разнообразными спектральными методами [2, 3]. Напыление металлов и полупроводников кристаллами фуллеренов – фуллеритами – может приводить к ряду замечательных свойств, в частности, к кулоновскому плавлению фуллеритов, кулоновскому упрочнению нанообъектов при их сжатии, уменьшению теплопроводности, повышению термостойкости наноматериала и др. Происходить это может из-за захвата существенной части электронов нанообъекта фуллеренами, выступающими ловушками для электронов с энергиями от 0,3 до 18 эВ. Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия двух заряженных ионов в фуллерите порядка

$1,4 \cdot k^2$ эВ ($D = 1$ нм). Механизм резонансного кумулятивно-диссипативного захвата электрона и формирование отрицательного иона $e_k @ C_n$, с электроном внутри полости молекулы согласно схеме на рис. 2 может быть модифицирован для механизма кумулятивно-диссипативного захвата во внутреннюю полость поляризующихся атомов, с последующим формированием эндодральных структур – фуллеренов и нанотрубок, внутри которых заключен один или несколько (k) электронов.

Так как при захвате электрона молекулой C_{60} электрон попадает во внутреннюю полость молекулы, то это может не сопровождаться заметным изменением спектров КР. Попав во внутреннюю область шаровой молекулы C_{60} , электрон уже не может покинуть замкнутую молекулу, если его энергия находится в пределах $0,3 \text{ эВ} \leq E \leq 18 \text{ эВ}$.

7. Расчеты объёмного процентного содержания модификатора. Объем нанокристалла в приближении сферической симметрии:

$$V = 4\pi R^3/3 = \pi D^3/6. \quad (1)$$

Здесь R – радиус кристаллита, D – его диаметр. Объем, занимаемый модификатором, покрывающим одним плотным слоем модифицируемый нанокристалл:

$$V_C = 4\pi R^2 \cdot h = \pi h \cdot D^2, \quad (2)$$

где h – характерный размер молекулы, конгломерата атомов и др. (или даже электрона), выполняющих роль модификатора. Согласно (1) и (2) имеем

$$V_C/V = 6h/D = 3h/R. \quad (3)$$

Мультипликатор β (или 3) – результат учета трехмерности пространства (пространственный фактор). Для случая прямоугольников мультипликатор равен 2 , а в качестве D следует брать величину $(1/X + 1/Y + 1/Z)^{-1}$. Здесь X, Y, Z – высота, длина и ширина модифицируемого прямоугольника соответственно. Далее будем работать в рамках сферической симметрии (остальные типы симметрии могут приводить к более раннему формированию кумулятивных эффектов, наоборот, разрушающих уплотняемые структуры).

Если модифицируемый материал полностью покрывается модификатором и нет излишков модификатора, то такую концентрацию будем называть резонансной объемной концентрацией модификатора.

Согласно (3) резонансное (максимально необходимое) процентное объемное содержание модификатора с характерным размером h равно:

$$x = 600 \cdot h/D.$$

8. Расчеты прочностных характеристик структур, модифицируемых слоями объемного заряда. В качестве примера рассмотрим модификацию прочностных свойств материалов при выборе в качестве ловушки для электронов (модификатора) молекулу фуллерена C_{60} . Мультипликатор (коэффициент) эффективности молекул C_{60} , как указывалось, может изменяться от $k = 1$ до 6 .

Сила Кулона, сжимающая материал и тем самым его упрочняющая (растет жесткость модифицированной структуры):

$$F = K (eN)^2 / R^2 = K (ekN_{C_{60}})^2 / R^2 = K (ek4\pi R^2 / h^2)^2 / R^2, \quad (4)$$

где N – полное число электронов, захваченных модификатором в режиме резонансной концентрации, $N_{C_{60}} = 4\pi R^2/h^2$ – количество ловушек для электронов, то есть молекул фуллерена на поверхности модифицируемого кристалла радиусом R , e – заряд электрона, $K = 0,9 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}^{-2}$.

Давление, модифицирующее свойства кристалла:

$$P = F/S.$$

Здесь $S = 4\pi R^2$. Откуда:

$$P_{C_{60}} = K (ekS / h^2)^2 / (S \cdot R^2) = 4\pi K (ek / h^2)^2 = 2,9 \cdot k^2 (h_0 / h)^4 [\text{ГПа}]. \quad (5)$$

где $h_0 = \text{const} = 1$ нм; h – размер модификатора (C_{60}), в данном случае равный 1 нм. Если $k = 6$, то упрочнение фуллеренами с характерным размером 1 нм может достигать 104 ГПа. Согласно справочнику [15] мягкая (отожженная) медь имеет прочностные характеристики на уровне 400 МПа, а наклепанная – до $1,1$ ГПа. Согласно полученным результатам и предложенной методике модификации любых материалов (имеющих свободные электроны) слоями объемного заряда можно упрочнить кристаллы минимум до $2,9$ или максимум до 104 ГПа, и это упрочнение согласно (5) обратно пропорционально квадрату характерного размера модификатора и не зависит от сорта материала. Что касается легирования нанокристаллов алюминия молекулами фуллерена в режиме не разрушения фуллерена, то предлагаемый физический принцип может оказаться более эффективным, чем обычный химический способ карбидизации.

9. Особенности синергетических электрических полей. Проведем сравнение кулоновских сил между двумя близкими эндоионами, стремящимися отодвинуть отрицательно заряженные структуры модификатора друг от друга:

$$F_{1-1} = K(ke)^2/h^2, \quad (6)$$

и кулоновских сил, кумулирующих все отрицательно заряженные частицы модификатора к общему, положительно заряженному центру (аттрактору), то есть нанокристаллиту. Сила притяжения к аттрактору отрицательно заряженной частицы модификатора при оптимальной концентрации модификатора, плотно покрывающего нанокристалл, равна:

$$F_{1-N} = Kek(eN)/R^2 = 4\pi K(ke)^2/h^2. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что сила притяжения к общему, положительно заряженному аттрактору в 4π раз больше, чем сила отталкивания между отрицательно заряженными частицами модификатора. Это означает, что частицы модификатора (при резонансной объемной концентрации модификатора) должны плотно покрывать модифицируемый кристалл только одним монослоем. Второй слой не может формироваться в принципе, так как вся модифицированная структура нейтральна, а отрицательно заряженные частицы второго слоя эффективно отталкиваются в этом случае отрицательно заряженными частицами первого слоя.

Согласно (4) напряженность электрического поля на поверхности физически модифицируемого материала (в режиме резонансного заполнения поверхности модификатором) достигает:

$$E(R) = K(eN)/R^2 = K(ekN_{c60})/R^2 = K(ek4\pi R^2/h^2)/R^2 = 4\pi Kek/h^2 \sim 1,8k \cdot 10^{10} \text{ В/м}. \quad (8)$$

Давление этого электрического поля равно давлению оболочки, определяемому согласно (5). Следует отметить, что наличие такого огромного поля на поверхности модифицируемого материала может приводить к ряду каталитических эффектов и усилению релаксационных процессов, но это отдельная важная задача, связанная с каталитическими свойствами синергетических (общих, внутренних) электрических полей.

Заключение. Впервые обсуждается возможность упрочнения композитных материалов в результате формирования на их поверхности слоев объемного заряда. Как показывают аналитические расчеты, модификация прочностных характеристик любых материалов со свободными электронными слоями объемного заряда возможна в десятки раз! Согласно аналитическим расчетам можно надеяться на упрочнение до 10^4 ГПа для кристаллитов меди, алюминия и других материалов. Подробные экспериментальные исследования в этом направлении необходимы. В частности, необходим рентгеноструктурный анализ возможного изменения параметров кристаллической решетки материала при его модификации слоями объемного заряда.

Аналитические расчеты резонансных процентных концентраций модификатора (при известных характерных размерах нанокристалла и характерных размерах самого модификатора) представляют собой простую арифметическую задачу: $x[\%] = 100 \cdot 6 \cdot h/D$, где h – характерный размер модификатора – ловушки для электронов, D – диаметр нанокристалла.

В качестве ловушек для свободных электронов, формирующих отрицательно заряженный слой объемного заряда на поверхности упрочняемого материала, можно использовать фуллерены, нанотрубки, слои графита и иные наноструктуры с большим сродством к электрону. Особый интерес в этом плане представляют графеновые структуры и однослойные нанотрубки, у которых сродство к электрону достигает 5,5 эВ. (Однако для графеновых структур и потенциал ионизации имеет такую же величину, что нивелирует эффект возможного кулоновского упрочнения.) Наноструктуры с большим сродством к электрону вытягивают на себя свободные электроны и тем самым заряжают положительным зарядом модифицируемый материал. Но они не должны этот заряд сбросить в окружающую среду. В противном случае эффект кулоновского упрочнения будет не только исчезать, но и меняться на кулоновское взрывление или даже распыл. Управлять величиной напряженности электрического поля на поверхности модифицируемого кристаллита можно концентрацией модификатора согласно (8). Это свойство можно использовать для исследования каталитических свойств электрических полей.

Предложенный автором механизм формирования и стабилизации долгоживущих молекулярных отрицательных ионов (при столкновении молекул фуллерена и электронов с энергией выше 0,3 эВ) может, в частности, объяснить эксперименты [9–11]. Стабилизация эндоиона происходит из-за сброса налетающих электронов атомными ядрами углерода в ловушку – внутренний объем моле-

кулы. В итоге формируются ловушки электронов и соответственно слои объемного заряда на поверхности композитного материала, обеспечивающие физический легирующий эффект.

Рассмотренные свойства, обусловленные формированием заряженных эндоэдральных структур и заряженных бислоев из таких структур, в частности из отрицательных ионов $e_k@C_n$, на поверхности положительно заряжающихся наноматериалов, представляют, по мнению автора, огромный как научный, так и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Высикайло Ф.И.* Формирование иона фуллерепа и кулоновское плавление фуллеритов. / Тез. докл. Науч.- практич. Конференции «Нанотехнологии производству - 2009», 1-3 декабря 2009. Фрязино, 18–19 с.
2. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др.* Фуллерены. Учебное пособие для вузов. М.: Изд. «Экзамен», 2005. 688 с.
3. *Елецкий А.В.* Эндоэдральные структуры. // УФН 170, № 2 (2000) 113.
4. *Reed C.A. and Dolskar R.D.* Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // Chem. Rev. Vol. **100**, 1075–1120 (2000).
5. *Kroto H.W. et. al.* C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. V. **318**. P.162 (1985).
6. *Rosen A., Wastberg B.* First – principle calculations of the ionization potentials and electron affinities of the spheroidal molecules carbon (C₆₀) and lanthanum carbide (LaC₆₀) // J. Am. Chem. Soc., **110**, 8701 (1988).
7. *Yang S., Yoon M. et. al.* Electron transfer and localization in endohedral metallofullerenes: Ab initio density functional theory calculations // Phys. Rev. **B, 78**, 115435, (2008).
8. *Миронова Г.А.* Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи. Т.1 – М.: Физический факультет МГУ, 2004. 532 с.
9. *Yang S.H., Pettiette C.L., Conceicao J., Chesnovsky O., Smalley R.E.* UPS of buckminsterfullerene and other large clusters of carbon // Chem. Phys. Lett., 139 (1987) 233.
10. *Jaffke T., Illenbergen E., Lezius M., Matejcik S., Smith D. and Mark T.D.* Formation of C₆₀⁻ and C₇₀⁻ by free electron capture. Activation energy and effect of the internal energy on lifetime // Chem. Phys. Lett., 226 (1994) 213.
11. *Huang J., Carman H.S. and Compton R.N.* Low-Energy electron attachment to C₆₀ // J. Phys. Chem., 99 (1995) 1719.
12. *Wang K.A., Wang Y., Dresselhaus M.S. et al.* Raman scattering in C₆₀ and alkali – metal – doped C₆₀ films // Phys. Rev. **B, 45**, 1955 (1992).
13. *Denisov V.N., Mavrin B.N. et. al.* Raman Scattering and Lattice Dynamics of Fullerides M_xC₆₀ // Optics and Spectroscopy Vol. **76** № 2, 242 (1994).
14. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G, Eklund P.C.* Science of Fullerene and Carbon Nanotubes. Academic Press. London. 1995.
15. Свойства элементов: Справ. Изд. / Под ред. Дрица М.Е. М.: Металлургия. (1985). 672 с.

Поступила 18.03.10

Summary

For the first time discussed the possibility of hardening of composite materials by layers of space charge. As traps for free electrons can be used fullerenes, nanotubes and other nanostructures with high electron affinity. These nanostructures with high electron affinity (modifiers) has added (invite) free electrons. According to the analytical calculations can hope for hardening up to 104 GPa for crystals of copper and other materials with free electrons.