

«Развитие теории образования и разработка эффективного метода синтеза эндоэдральных металлофуллеренов, исследование их свойств и возможностей применения»

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 27 августа 2014 года №14.613.21.0010 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 1 в период с 27.08.2014 по 31.12.2014 выполнялись следующие работы:

1.1 Анализ научно-технической литературы, нормативно-технической документации и других материалов, относящихся к разрабатываемой теме.

1.2 Обоснование выбора направления исследований, методов изучения эндоэдральных металлофуллеренов ($M@C_{82}$ ($M=Sc, Y, La, Gd$); $Ca@C_n$ ($n=72,74,82,84,94$); двухатомные: $Ce_2@C_{80}$, $Er_2@C_{80}$, $Sc_2@C_{84}$; карбидные $Ti_2C_2@C_{78}$, $Y_2C_2@C_{82}$, нитриды: $Sc_3N@C_{2n}$ ($n=42-49$)).

1.3 Проведение патентных исследований.

1.4 Визит в Университет в г. Нагоя, Япония, для обсуждения и выполнения текущей работы

1.5 Проведение теоретических молекулярно-динамических расчетов в рамках DFTB подхода стабильности и вероятности сборки молекул простых одноатомных эндоэдральных металло-фуллеренов ($M@C_{82}$ ($M=Sc, Y, La, Gd$); $Ca@C_n$ ($n=72,74,82,84,94$)) в плазме при различных параметрах (температура, концентрация атомов углерода и металлов).

1.6 Приобретение узлов и модернизация кла-стерного суперкомпьютера. Пусконаладочные работы.

1.7 Установка необходимого программного обеспечения.

При этом были получены следующие результаты:

В области теоретических исследований с участием иностранного партнера был проведен цикл работ по квантовохимическому моделированию молекулярной динамики (QM/MD) механизма образования эндоэдральных фуллеренов (EMF) и карбидных ЭМФ (EMCF) с помощью метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB). В качестве внедряемых атомов были рассмотрены такие переходные металлы, как Sc, Ti и Fe. Моделирование молекулярной динамики проводилось при температуре 2000 К на временах порядка долей наносекунды. Отправной точкой для каждого расчета служили случайно распложенные молекулы C_2 с различной концентрацией атомов металла. В результате были обнаружены два противоположных механизма внедрения атомов металла в углеродный каркас самособирающихся гигантских фуллеренов. Согласно результатам расчетов, преобладающим является механизм «мяч-в-корзине», при котором атом

металла находится на конце углеродной цепочки и попадает внутрь открытой каркасной структуры. Также наблюдалось внедрение атомов металла в sp^2 структуру углеродной сетки уже на ранних этапах образования ЭМФ. Будучи затем «вытолкнутыми» внешними углеродными структурами, атомы металла оказываются в эндодральной «ловушке», часто сохраняя при этом небольшие углеродные фрагменты. Таким образом, образование ЭМСФ наблюдается значительно чаще, чем ЭМФ. Следовательно, полученные результаты подтверждают, что на ранних этапах образования эндодральных гигантских металлофуллеренов преобладает образование ЭМСФ. Подобный результат кажется неожиданным, однако, он вполне согласуется с наблюдаемым при отжиге возвращением карбидных фрагментов в структуру каркаса. Также были проведены DFT и DFTB расчеты молекулярной и электронной структуры эндодральных металлофуллеренов $Sc_2C_2@C_{82}$ и $Sc_2@C_{82}$. Согласно результатам оптимизации структур, образование линейного кластера Sc-CC-Sc, внедренного в каркасную структуру фуллерена, более энергетически выгодно, чем образование бабочкообразных кластеров, о чем сообщалось ранее в высокорейтинговых работах высокого уровня. В ходе выполнения проекта были использованы теоретические расчеты на основе метода DFTB. Данный метод, интенсивно развиваемый в последнее десятилетие, позволяет добиться примерно 1000-кратного ускорения расчетов по сравнению со стандартно применяемым методом функционала электронной плотности (DFT) при сохранении хорошей релевантности результатов. Такая большая скорость DFTB расчетов позволила нам провести молекулярно-динамические (MD) симуляции достаточно больших систем (из нескольких сотен атомов), в том числе и при высокой температуре, реализуемой в процессе плазмо-химического синтеза фуллеренов и их производных.

С начала работ по проекту были выполнены аналитический и патентный обзоры. В рамках этой работы было подтверждено, что полученные нами ранее результаты, опубликованные в статье (G.N. Churilov, W. Kratschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik *Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // Carbon, 2013, V.62, P.389-392*), являются основой методики управляемого синтеза эндометаллофуллеренов (ЭМФ) и разработки установки для их эффективного получения. Т.е. увеличение давления буферного газа (гелий) при плазмо-химическом синтезе один из немногих параметров, с помощью которого можно увеличивать выход ЭМФ (на примере $Gd@C_{82}$), см. рис.1.

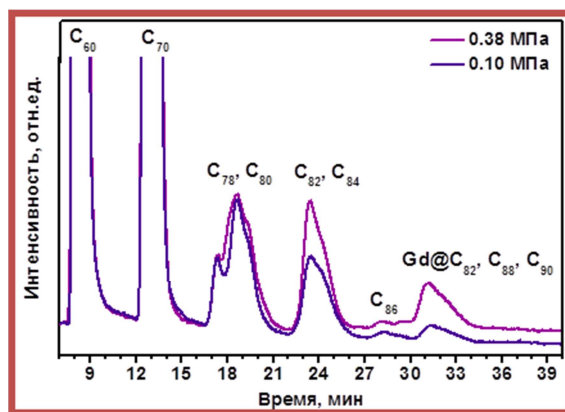


Рисунок 1 - Хроматограммы (Cosmosil Вискурреp column (10×250 мм) 324 нм) фуллереновых смесей, экстрагированных из углеродных конденсатов, полученных при введении Gd_2O_3 и разном давлении гелия в камере

Для проведения экспериментальных исследований была модифицирована разработанная нами установка для высокоэффективного синтеза фуллеренов, с целью исследования процессов образования ЭМФ, как монометаллических, так и со сложным составом, находящихся внутри молекул карбидов и нитридов, см. рис.2.



Рисунок 2 - Установка для высокоэффективного синтеза ЭМФ

Установка была доукомплектована устройствами ввода допирующих веществ в порошковом и газообразном состояниях.

В рамках, запланированных на этот год мероприятий было, посещение, с целью ознакомления с научным подходом и методиками в области получения и исследования ЭМФ, ведущей экспериментальной лаборатории мира (Department of Electrochemistry and Conduction Polimers, Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research, Dresden , Germany). В результате визита в эту лабораторию было выяснено, что разработка эффективных методов получения ЭМФ, в рамках зарубежных лабораторий, использующих стандартный метод синтеза, предложенного В. Кретчмером, задача практически невыполнимая, так как в этом методе отсутствует способ регулировки параметров синтеза, в

отличие от нашего метода синтеза в плазме дуги кГц диапазона частот, осуществляемого при атмосферном и более высоком давлении.

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом.