

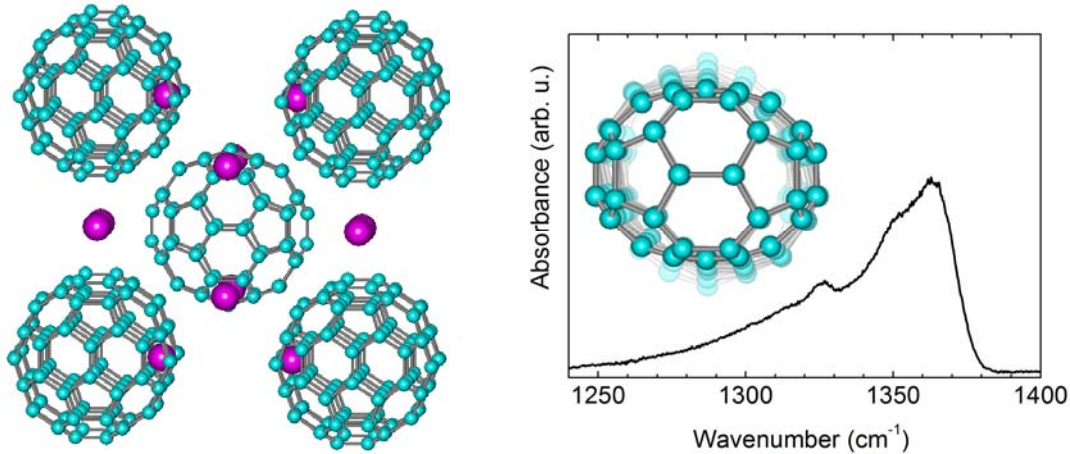
A kutatásnak a pályázat beadásakor megfogalmazott célja: *fullerének polimerizációs reakcióinak és az ezekből előállított fullerén polimereknek a jellemzése optikai (elsősorban rezgési) és NMR spektroszkópiai módszerekkel.* A munkaterv a beadáskor rendelkezésre álló anyagmintákra koncentrált (Li_4C_{60} , Na_4C_{60} , szén nanocsövek tisztán és fullerénnel töltve). Ezekhez a rendszerekhez csatlakoztak a fulleridsók közül a 2008-ban előállított nagy rácsállandójú köbös Cs_3C_{60} , a nanocsőszármazékok közül pedig az olyan, szerves molekulákat tartalmazó hibrid rendszerek, ahol a kis molekulák a nanocső külső felületére adszorbeálódnak. A szén nanocsövek egyik legfontosabb potenciális alkalmazása, az átlátszó vezető rétegek pontos jellemzése céljából szükségesnek látszott az optikai tulajdonságok részletes felderítése, valamint a változások követése különféle kémiai kezelések hatására. A mostani jelentésben ezért az említett három területre koncentrálnak. (Megjegyzés: a közleményjegyzéket azért adjuk meg a beszámoló után, hogy egyértelmű legyen a bíráló számára a hivatkozások számozása.)

Fullerének és fulleridsók:

A C_{70} fullerén alapvető rezgési tulajdonságait vizsgáltuk a hőmérséklet, illetve a nyomás függvényében, és meghatároztuk a fázisdiagramon mindkét esetben a molekulák egytengelyű forgásának tartományát. Nyomás hatására a C_{70} molekulák irreverzibilis dimerizációját figyeltük meg. A mért eredmények összhangban vannak korábbi kvantumkémiai számolásokkal [8].

A Na_4C_{60} és a Li_4C_{60} polimerek infravörös spektrumát határoztuk meg a hőmérséklet függvényében, melegítéskor követtük a depolimerizációt. Azt találtuk, szemben a korábbi röntgendiffrakciós eredményekkel, hogy a folyamat irreverzibilis, hűtésre nem áll vissza a polimer állapot. Ezekről az eredményekről egy TDK dolgozat született, a további kísérletek azt mutatták, hogy az egyes mérések között igen nagy szórás van, a folyamatok dinamikája nagyban függ a minta termikus előéletétől, a teljes megértéshez olyan mennyiségű mérésre lett volna szükség, amire nem tudtunk vállalkozni. Ezenkívül a kitágult köbös fulleridek vizsgálata nagyobb jelentőségűnek tűnt, mivel ott fundamentális fizikai jelenségek tanulmányozására nyílt lehetőség.

A Cs_3C_{60} rendszernek két köbös módosulatát állították elő nemrég, melyek viszonylag kis nyomáson szupravezetést mutatnak, a szupravezetés jellege nem a Bardeen-Cooper-Schrieffer modellnek felel meg. Normál állapotban mindkét anyag erősen korrelált mágneses szigetelő, aminek oka elméleti jóslások szerint a Jahn-Teller effektus és a Mott-lokalizáció együttes fellépése. Infravörös spektroszkópia segítségével egyértelműen bizonyítottuk a dinamikus Jahn-Teller effektus meglétét ezekben az anyagokban. Ebből a munkából egy Nature Communications folyóiratcikk született [13], és a témavezető meghívott előadást tartott a „XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect” konferencián (Tsukuba, Japán). Ezt tartjuk a projekt egyik legfontosabb új, előre nem látható eredményének és a rokon anyagok vizsgálatát tovább folytatjuk az ebben a kutatásban is résztvevő angol kollégákkal való együttműködésben.



1. ábra. Baloldalt: A15 szerkezetű Cs_3C_{60} kristályszerkezete. Jobboldalt: a Jahn-Teller torzult molekulaion rezgési módusa felhasad, az infravörös spektrumban több csúcs jelenik meg [13].

A tetrafenilfoszfónium- C_{60} fullerid infravörös spektrumának nyomásfüggéséből megállapítottuk, hogy nemcsak hőmérséklet, hanem nyomás hatására is átmenetet mutat a dinamikus és statikus Jahn-Teller torzulás között [14]. A C_{60} -kubán rotor-sztator rendszer rezgési spektrumában pedig a nyomás függvényében kimutattuk a fullerénmolekulák mozgásának megállását, az ún. orientációs fázisátalakulást [15]. Azt találtuk, hogy ez nagyobb nyomáson következik be, mint a tiszta C_{60} esetében. Ez a megfigyelés összhangban van azzal a korábbi eredménnyel, hogy atmoszférikus nyomáson az átalakulási hőmérséklet alacsonyabb. Mindkét effektus oka a rotor-sztator kristályok speciális szerkezete, amely megkönnyíti a fullerénmolekulák forgását.

Szén nanocsövek optikai tulajdonságai és alkalmazásuk:

Ahhoz, hogy megbízható optikai jellemzési módszereket tudjunk kidolgozni szén nanocső mintákra, szükséges volt a kiindulási anyagok optikai spektrumának alapos megismerése. Szélessávú optikai transzmissziót vizsgáltunk egy olyan szén nanocső sorozaton, amelyek tagjai különböző átlagos átmérővel rendelkeznek. Két lényeges eredményt értünk el az elektron- ill. rezgési szerkezet felderítésében. A legtöbb nanocsőmintában fellépő kisenergiás abszorpcióról megmutattuk, hogy annak frekvenciája a csőátmérővel csökken, azaz a görbülettel növekszik, tehát az elméletileg számolt ún. görbületi tiltott sávhoz rendelhető. A kísérletek egyik "mellékterméke" a nanocsőminták összetételének meghatározása tisztán az optikai spektrumokból [9]. A másik eredmény az infravörös-aktív rezgések kimutatása, ami eddig nem sikerült egyértelműen az irodalomban, szemben a Raman-aktív rezgésekkel, ami a szén nanocsövek egyik legfontosabb jellemzője. Az infravörös rezgések egy- és kétfalú nanocsövekben is fellépnek, és sűrűségfüggvény-számítások eredményeivel összhangban a frekvenciájuk a nanocső átmérőjével növekszik [12].

A szén nanocsövek egyik igen ígéretes új alkalmazási területe az átlátszó vezető rétegek készítése, ami kiválthatja a hagyományos ITO (indium-ón-oxid) bevonatokat. Ilyen

rétegeket vizsgáltunk szélessávú optikai spektroszkópiával, és egy új jósági tényezőt javasoltunk, amivel különböző típusú nanocsövekből készült rétegek fényáteresztését és elektromos vezetőképességét egyszerre lehet jellemezni [1,2].

Szén nanocsövek elektronszerkezetét kétfajta kémiai kezeléssel lehet megváltoztatni: ionos adalékolással vagy kovalens funkcionálissal (hibahelyeken vagy a cső oldalfalán). A két effektus egyszerre is jelentkezhet különféle kémiai reakciók során, és az optikai spektroszkópia igen hatékony módszernek bizonyult ezek megkülönböztetésében, illetve jellemzésében. A legtöbb nanocsőminta tisztítása során alkalmazott salétromsavas kezelés hatásáról az irodalomban megoszlanak a vélemények: számos bizonyíték van a vezető elektronok koncentrációjának változására, hasonlóan az interkalált grafithoz, de egyes közlemények szerint csak karbonsavas oldalcsoportok lokális beépülése történik. Kétfajta savazásos módszer (enyhe, illetve agresszív) összehasonlításával megmutattuk, hogy a vezetési elektronokra gyakorolt hatás minden esetben jelen van, míg karboxilcsoportok csak agresszív kezelés hatására épülnek be [6]. Pásztazó alagútmikroszkópia és infravörös spektroszkópia kombinációjával kimutattuk a funkcionálissal történő szén nanocsövek elektronszerkezetére is [7].

Kovalens kötésű oldalcsoportok beépítése többféle kémiai reakcióval érhető el. Az első lépés a nanocsőkötegek szétválasztása, amit erős adalékolással, vagy aromás vegyületek adszorpciójával érhetünk el. A kétféle reakció mechanizmusára a termékek eloszlásából következtethetünk. Ilyen módszerrel szén nanocsövek hidrogénezését vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az alkálifémmel való adalékoláskor a kisebb tiltott sávú (nagyobb átmérőjű) nanocsövek reagálnak könnyebben, míg a kálium-naftalinid adszorpciója esetén a kisebb átmérőjű csövek reakcióképesebbek. Ez az eredmény lényeges szerepet játszik nanocsőkeverékek potenciális szétválasztásában [5]. Egy másik reakció, a propilaminnal történő oldalfal-funkcionálás során, rezonancia-Raman mérések és optikai spektrumok alapján tiszta átmérőfüggést állapítottunk meg [4].

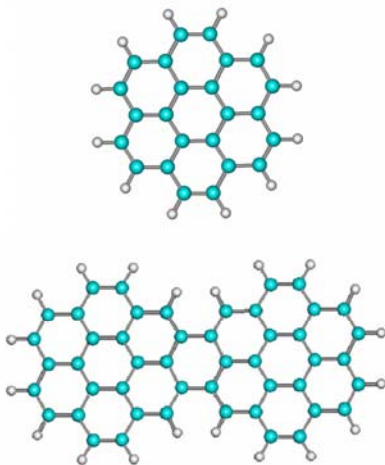
A fent említett különféle adalékolások és azok optikai, illetve elektromos tulajdonságokra gyakorolt hatása volt a témája a témavezető meghívott előadásának az EUODIM 2010 (11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials) konferencián (Pécs, 2010 július). Ennek anyagát a konferencia kiadványában publikáltuk [3].

Szén nanocső – szerves molekula hibrid rendszerek:

Kidolgoztuk szén nanocsövek szuperkritikus széndioxid közegből való töltésének technikáját a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszékével együttműködésben. A töltést Raman-spektroszkópiával, illetve nemzetközi együttműködésben nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével igazoltuk. Folyamatban van további együttműködésben (Universite Paris-Sud, Franciaország) röntgen- és neutronspektroszkópiái vizsgálat is. Ebből a módszertani munkából is készült egy TDK dolgozat. A kidolgozott módszert kubán-fullerén kokristályokkal való töltésre próbáltuk ki, szuperkritikus széndioxid közegben. A kubán beépülését transzmissziós elektronmikroszkópia és röntgendiffrakció nem igazolta, de azt igen, hogy az eddigiekhez képest igen nagy fullerén-töltöttség érhető el. Ebből a munkából

egy diplomamunka született. Mivel a kubánnal való töltést nem tudtuk bizonyítani, magát a kutatást nem publikáltuk, a jövőben az így előállított fullerénnel töltött nanocsöveket használjuk további kutatások céljára. Ilyen például az optikai spektrumok nyomásfüggésének vizsgálata. Ebben az esetben meghatároztuk a kritikus nyomást, ahol a csövek deformálódnak. A kritikus nyomás függ a nanocső töltöttségétől és a nyomásátvivő közegtől [10].

A nanocsövek ferrocénnel való töltésének az ad különleges jelentőséget, hogy hőkezelés hatására a vas a belső csövek növekedését katalizálja, ugyanakkor különböző (köztük mágneses) melléktermékek keletkezése is várható. Alacsony és magas hőmérsékletű módszerekkel kíséreltük meg nanocsövek ferrocénnel való töltését, és optikai, Raman- és Mössbauer-spektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy csak a magas hőmérsékletű módszer sikeres. A Mössbauer-spektrumok egyértelműen igazolták, hogy a cső és a vas között nem történik töltésátvitel [11].



2. ábra. Fent: koronén molekula, lent: a koronén dimerizált formája, a dikoronilén [16]

Nemcsak tudományos ismereteinket növelné, hanem a biológiában is nagy jelentősége lenne annak, ha a nanocsöveket fluoreszkáló molekulákkal sikerülne tölteni úgy, hogy azok fluoreszkáló tulajdonságaikat megőrzik. Erre újabban nagyon sok kísérlet történt, de döntő bizonyítékot még nem sikerült szolgáltatni. Részletesen vizsgáltuk az egyik ilyen rendszert, a koronén-szén nanocső hibrideket [16]. A reakció paramétereitől (elsősorban a hőmérséklettől) függően a termékek széles skáláját azonosítottuk: a nanocsőbe töltött koronén mellett a koronénből képződött különféle polimereket, a nanocső belsejében vagy a felületre adszorbeálva. Bebizonyítottuk, hogy a fluoreszcenciát nem a csőbe töltött koronén, hanem az adszorbeált dimer, a dikoronilén okozza. Az előzetes eredmények széles perspektívát vetítenek előre, más szénhidrogének alkalmazásával, ezért ezt a munkát a már elnyert „Tudomány nanolaboratóriumokban (NK 105691)” projekt keretében szeretnénk folytatni.

Nemzetközi együttműködés:

A pályázathoz kapcsolódva a következő nemzetközi együttműködésekben vettünk részt:

MTA-DFG 183

Universität Augsburg (Németország), Prof. Christine A. Kuntscher

Nyomás által indukált folyamatok jellemzése szén nanoszerkezetekben optikai spektroszkópiával

Alexander-von-Humboldt Alapítvány, Intézeti Partnerprogram 3-Fokoop-DEU-1009755

Walther-Meissner Intézet, Bajor Tudományos Akadémia, Garching (Németország), Dr.

Rudi Hackl

Adalékolt C₆₀ és szén nanocső anyagok elektronikus tulajdonságai

FP7 Initial Training Network program: Cavity-confined luminophores for advanced photonic materials: a training action for young researchers (FINELUMEN)

Nanocsővekbe töltött fluoreszcens molekulák vizsgálata

Koordinátor: Dr. Nicola Armaroli, CNR-ISOF Bologna, Olaszország

Magyar résztvevő: Kamarás Katalin

Formális együttműködésen kívül:

Dr. Andrei Khlobystov, University of Nottingham (Egyesült Királyság)

Szén nanocső hibridek vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkópiával

Prof. Kosmas Prassides, Durham University (Egyesült Királyság)

Prof. Matthew Rosseinsky, University of Liverpool (Egyesült Királyság)

Erősen korrelált fullerid szupravezetők

A pályázati időszak alatt az alábbi hazai és külföldi intézményekben tartottunk szemináriumi előadást az eredményekről:

2009 Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA – Kamarás Katalin

State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, USA - Kamarás Katalin

Universität Augsburg, Augsburg, Németország – Kamarás Katalin

Universität Augsburg, Augsburg, Németország – Németh Katalin

Szegedi Tudományegyetem, Szeged - Kamarás Katalin

2010 Universität Augsburg, Augsburg, Németország – Kamarás Katalin

Universität Augsburg, Augsburg, Németország – Németh Katalin

- 2011 ELFT Anyagtudományi Őszi Iskola, Visegrád – Pergerné Klupp Gyöngyi
ELTE Nanoszerkezetek szeminárium - Pergerné Klupp Gyöngyi
ELTE Komplex Rendszerek Tea – Kamarás Katalin
University of Groningen, Groningen, Hollandia - Kamarás Katalin
Simmelweis Orvostudományi Egyetem - Kamarás Katalin
MTA MFA „CONTACT” workshop - Kamarás Katalin
- 2012 Università di Milano, Milano, Olaszország - Kamarás Katalin
Università Cattolica di Sacro Cuore, Brescia, Olaszország - Kamarás Katalin
MTA ATOMKI, Debrecen - Kamarás Katalin
ELTE Nanoszerkezetek szeminárium - Kamarás Katalin
Walther-Meissner Intézet, Garching, Németország – Kamarás Katalin
MAFIHE Balaton Summer School, Balatonfüred - Kamarás Katalin
University of Tokyo, Tokyo, Japán - Kamarás Katalin
University of California, Riverside, USA - Kamarás Katalin

A pályázat témakörében született, oktatás, illetve fokozat megszerzése körébe tartozó anyagok:

Pekker Áron: **Wide range optical studies on single walled carbon nanotubes**
(Ph.D. dolgozat, BME Fizika doktori iskola, 2011)

Botos Ákos: **Egyfalú szén nanocsövek töltése fullerénnel szuperkritikus széndioxid segítségével**
(TDK dolgozat, ELTE TTK, 2009 – kari különdíj)

Botos Ákos: **Szerves molekulákkal töltött szénnanocsövek előállítása és vizsgálata**
(diplomamunka, ELTE vegyész szak, 2010)

Győri Máté András: **Polimer - monomer fázisátalakulás követése alkáli-fulleridekben infravörös spektroszkópiával**
(TDK dolgozat, ELTE TTK, 2009 – kari 2. hely)

Győri Máté András: **Polimer - monomer fázisátalakulás követése alkáli-fulleridekben infravörös spektroszkópiával**
(BSc diplomamunka, ELTE fizikus szak, 2010)

Lájer Márton: **Szén vékonyrétegek optikai tulajdonságainak elméleti és kísérleti vizsgálata**
(TDK dolgozat, ELTE TTK, 2012 – kari 1. hely)

A munka- és költségtervtől való eltérések indoklása

A kutatási terület módosulását már a bevezetőben leírtuk. Itt hozzátesszük, hogy a projekt eredeti terveitől az első évben nemcsak tudományos, hanem kényszerű okokból is el kellett térnünk: optikai kriosztátunk meghibásodása miatt csak szobahőmérsékletű méréseket végezhattünk, ezért koncentráltunk a projekt kezdetén a nanocsövek vizsgálatára.

A személyi összetételben csak annyi változás történt, hogy Pekker Áron 2011. szeptembere óta ideiglenesen a University of California (Riverside, California, USA) kémiai tanszékén dolgozik szén nanocsövek és grafén kutatásában, Pergerné Klupp Gyöngyi pedig 2009. márciusától 2010. szeptemberéig gyermekgondozási szabadságon volt. Mivel mindketten szinte folyamatosan résztvettek jelen pályázat feladataiban is, az FTE érték ebből következő kismértékű csökkenése nem befolyásolta a projekt kimenetelét. Matus Péter feladata eredetileg az NMR mérések elvégzése volt, de mivel a súlypont az infravörös mérések felé tolódott, ő is ezekben vett részt és a publikációkban való szerepe is ezzel kapcsolatos.

A költségtervben folyamatos módosításokat hajtottunk végre, ami minden esetben a Készletbeszerzés kategóriából a Befektetett eszköz kategóriába való átcsoportosítás volt. Ennek oka, hogy a folyékony hélium igény, részben a kriosztát meghibásodása, részben más források belépése miatt, kisebb lett a vártnál, ugyanakkor a tervezett beruházás, az üvegszálás spektrométer ára részben abszolút értékben, részben az árfolyamváltozás miatt, jelentősen emelkedett. Kisebb, nem tervezett, ill. nem ebbe a kategóriába tervezett kiadások is megjelentek Eszközbeszerzés alatt (szoftver, ill. a biztonsági okokból előírt vegyszerszekrény). Megjegyezzük, hogy az OTKA támogatás ilyen jellegű rugalmassága olyan tényező, ami a program népszerűségét és sikeres kutatók pályázási hajlandóságát nagyban növeli. Szeretnénk, ha ez a lehetőség a továbbiakban is megmaradna, és természetesen felelősen fogunk élni vele.

Közleményjegyzék

1. Á. Pekker, K. Kamarás, N.M. Nemes, M. Garcia-Hernandez:
A figure of merit for transparent conducting nanotube films
in *Nanotubes and Related Nanostructures — 2009*, edited by Yoke Khin Yap (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1204, Warrendale, PA, 2010), 1204-K10-41
2. Á. Pekker, K. Kamarás:
A general figure of merit for thick and thin transparent conductive carbon nanotube coatings
J. Appl. Phys. **108**, 054318-1-7 (2010)
3. K. Kamarás, Á. Pekker, B. Botka:
Effect of ionic and covalent defects on the properties of transparent carbon nanotube films
IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **15**, 012002-1-6 (2010)

4. M. Müller, R. Meinke, J. Maultzsch, Z. Syrgiannis, F. Hauke, Á. Pekker, K. Kamarás, A. Hirsch, C. Thomsen:
Electronic properties of propylamine-functionalized single-walled carbon nanotubes
Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2444-2448 (2010)
5. K. Németh, Á. Pekker, F. Borondics, E. Jakab, N.M. Nemes, K. Kamarás, S. Pekker:
Infrared spectra of hydrogenated HiPCo nanotubes
Phys. Stat. Sol. (b) **247**, 2855-2858 (2010)
6. K. Kamarás, Á. Pekker, B. Botka, H. Hu, S. Niyogi, M.E. Itkis, R.C. Haddon :
The effect of nitric acid doping on the optical properties of carbon nanotube films
Phys. Stat. Sol. (b) **247**, 2754-2757 (2010)
7. P. Nemes-Incze, Z. Kónya, I. Kiricsi, Á. Pekker, Z.E. Horváth, K. Kamarás, L.P. Biró:
Mapping of functionalized regions on carbon nanotubes by scanning tunneling microscopy
J. Phys. Chem. C **115**, 3229-3235 (2011)
8. K. Thirunavukkuarasu, V.C. Long, J.L. Musfeldt, F. Borondics, G. Klupp, K. Kamarás, C.A. Kuntscher:
Rotational dynamics in C₇₀: Temperature- and pressure-dependent infrared studies
J. Phys. Chem. C **115**, 3646-3653 (2011)
9. Á. Pekker, K. Kamarás:
Wide-range optical studies on various single-walled carbon nanotubes: Origin of the low-energy gap
Phys. Rev. B **84**, 075475-1-8 (2011)
10. C.A. Kuntscher, A. Abouelsayed, Á. Botos, Á. Pekker, K. Kamarás:
Pressure studies on fullerene peapods
Phys. Stat. Sol. (b) **248**, 2732-2735 (2011)
11. D. Kocsis, D. Kaptás, Á. Botos, Á. Pekker, K. Kamarás:
Ferrocene encapsulation in carbon nanotubes: various methods of filling and investigations
Phys. Stat. Sol. (b) **248**, 2512-2515 (2011)
12. Á. Pekker, Á. Botos, Á. Ruzsnyák, J. Koltai, J. Kürti, K. Kamarás:
Vibrational signatures in the infrared spectra of single- and double-walled carbon nanotubes and their diameter dependence
J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2079-2082 (2011)
13. G. Klupp, P. Matus, K. Kamarás, A.Y. Ganin, A. McLennan, M.J. Rosseinsky, Y. Takabayashi, M.T. McDonald, K. Prassides:
Dynamic Jahn – Teller effect in the parent insulating state of the molecular superconductor Cs₃C₆₀
Nat. Commun. **3**, 912-1-6 (2012)
14. E.A. Francis, S. Scharinger, K. Németh, K. Kamarás, C.A. Kuntscher:
Pressure-induced transition from the dynamic to static Jahn-Teller effect in (Ph₄P)₂IC₆₀
Phys. Rev. B **85**, 195428-1-10 (2012)

15. E.A. Francis, G. Durkó, I. Jalsovszky, G. Klupp, K. Kamarás, É. Kováts, S. Pekker, C.A. Kuntscher:
Phase transitions in $C_{60}\cdot C_3H_8$ under hydrostatic pressure
Phys. Stat. Sol. (b) **249**, 2596-2599 (2012)
16. B. Botka, M.E. Füstös, G. Klupp, D. Kocsis, E. Székely, B. Simándi, Á. Botos, R. Hackl, K. Kamarás:
Low-temperature encapsulation of coronene in carbon nanotubes
Phys. Stat. Sol. (b) **249**, 2432-2435 (2012)