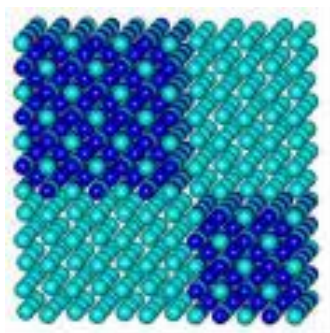


A kutatásnak a pályázat beadásakor megfogalmazott célja: “szén nanoszerkezetek kémiai módosítása és optikai, valamint NMR spektroszkópiai vizsgálata”, alapvetően teljesült, bár a hangsúlyok a tényleges munka során a munkatervhez képest valamelyest eltolódtak. Új kutatási irányként megjelent a rotor-sztator rendszerek vizsgálata, a fullerénsók, rotor-sztator rendszerek és szén nanocsövek kb. egyenlő arányban szerepelnek a megjelent közlemények között. A töltött szén nanocsövek (“borsók”) előállításában és jellemzésében is értünk el kezdeti eredményeket, ezeket a már elnyert 75813 sz. OTKA projekt keretében tervezzük továbbfejleszteni. A mostani jelentésben ezért az említett három területre koncentrálunk. (Megjegyzés: a közleményjegyzéket azért adjuk meg a beszámoló után, hogy egyértelmű legyen a bíráló számára a hivatkozások számozása.)

Fulleridsók

A Na_2C_{60} fulleridsóban több szerkezetvizsgáló módszer (infravörös, NMR és ESR spektroszkópia, valamint rugalmatlan neutronszerzés) egyidejű alkalmazásával igazoltuk, hogy szobahőmérsékleten és az alatt az anyag néhány nanométer méretű Na_3C_{60} és C_{60} klaszterekre szegregálódik (1. ábra). Magas hőmérsékleten a nátriumdiffúzió homogénné teszi az anyagot, és megjelenik a C_{60}^{2-} ionra jellemző Jahn-Teller torzulás. (Ezt az effektust eddig kétértékű fulleridionon nem sikerült kimutatni.) Eredményeinkből két konferenciaanyag [1,2] és egy Phys. Rev. B közlemény [3] született.



1. ábra. Na_2C_{60} alacsony hőmérsékletű fázisának modellje. A világos gömbök C_{60} molekulákat, a sötétebbek Na atomokat jelölnek; az ábrázolás nem méretarányos, de az átlagos összetételnek megfelel. [3]

Az A_4C_{60} ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) fulleridsókat optikai és infravörös spektroszkópiával, neutrodiffrakcióval és rugalmatlan neutronszerzéssel vizsgáltuk [4]. A munka lényeges eredménye, hogy a négyértékű fulleridionokban meghatározott hőmérséklettartományban dinamikus Jahn-Teller torzulást tudtunk bizonyítani. Az A_4C_{60} rendszerekben és a Na_2C_{60} só magas hőmérsékletű fázisában azonos szimmetriájú ($\text{D}_{3d}/\text{D}_{5d}$) Jahn-Teller torzult molekulaszervezetet találtunk [5]. A fulleridsókban fellépő sztatikus és dinamikus Jahn-Teller effektus optikai detektálásában végzett munkánkat egy “tutorial review”-ban foglaltuk össze, amely a Springer kiadónál hamarosan megjelenik [6].

Vizsgáltuk továbbá egy különleges fullerénpolimer, a Mg_5C_{60} szerkezetét és optikai, illetve mágneses tulajdonságait. [7,8].

Rotor-sztator rendszerek

Ezek az anyagok kocka alakú sztaticus kubánmolekulákból és forgó fullerénmolekulákból (C_{60} , C_{70}) állnak. Az anyagokat a világon elsőként a projekt résztvevője, Pekker Sándor állította elő [9]. Ezek egy új anyagcsalád jellegzetes képviselőinek tekinthetők, melyekben a fullerén nagyságától és a sztatormolekula oldalcsoportjaitól függően jöhet létre szabad vagy koordinált forgás [10]. Jelen pályázatban a rotor-sztator és az azokból származtatott rendszerek rezgési spektrumát vizsgáltuk. Az infravörös mérések igazolják a forgást és a magas hőmérsékletű polimerizációt. Ez az eredményünk szerepelt a kutatásról először beszámoló Nature Materials közleményben (2. ábra) [9].



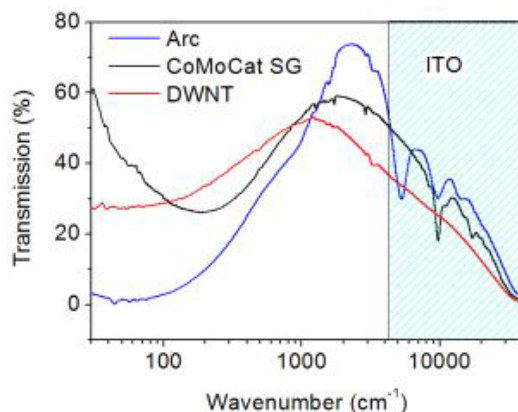
2. ábra. A C_{60} - C_8H_8 fullerén-kubán rendszer modellje a Nature Materials [9] publikációt tartalmazó számának címlapján.

A C_{60} - C_8H_8 és C_{70} - C_8H_8 rotor-sztator rendszerek monomer és polimer fázisainak meghatároztuk a rezgési (infravörös és Raman) spektrumát, a spektrumok szimmetria-analíziséből következtettünk a C_{60} - C_8H_8 polimer szerkezetére [11]. Mindkét anyag esetében megfigyeltünk termikus, illetve fotopolimerizációt (utóbbit 550 nm alatti hullámhosszú fény hatására) [9,12].

Rotor-sztator kristályok rezgési spektrumát követtük a nyomás függvényében is, megállapítottuk a kritikus nyomásokat, ahol orientációs fázisátalakulások történnek [13, 14, 15].

Szén nanocsövek

Kidolgoztuk az átlátszó önhordó szén nanocsövek előállításának és atomerő-mikroszkópiával történő vastagságmérésének reprodukálható technológiáját. Üzembehelyeztük a GVOP pályázattal elnyert távoli infravörös spektrométert. Ezzel mód nyílt különböző eredetű és összetételű nanocsőminták összehasonlító elemzésére [16], ennek a kutatásnak elképzelhető alkalmazása az indium-ón-oxidot kiváltó átlátszó vezető rétegek előállítása (3. ábra).

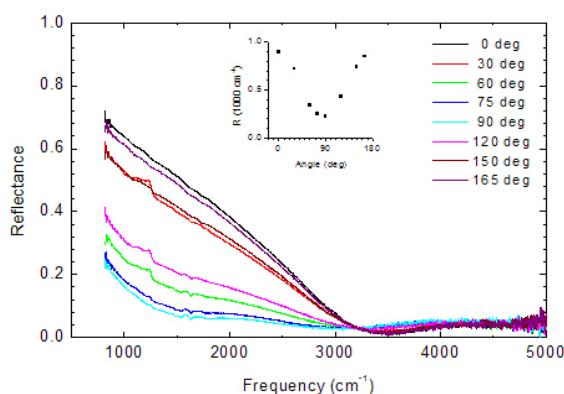


3. ábra. Különböző fajtájú szén nanocsövek átérésztése a frekvencia függvényében (a sátozott tartomány az indium-ón-oxid átérésztési sávja) [16].

Tiszta és savakkal adalékolt szén nanocsövek transzmisszióját vizsgáltuk széles spektrumtartományban, a távoli infravöröstől az ultraibolyáig. Az eredményekből pontosan meg tudtuk határozni a nanocsövek optikai állandóit. A módszertani kérdésekről [17] és az eredményekről [18] egy-egy közlemény született. Vizsgáltuk szén nanocsöveken az optikai állandók nyomásfüggését is [19].

Átlátszó nanocső filmekben egyszerre mértünk fotovezetést és optikai abszorpciót, aminek eredményeképpen arra következtettünk, hogy ezekben a mintákban a fotoválasz bolometrikus, ami későbbi alkalmazási lehetőségeket is előrevetít. Ezt a munkát egy Science folyóiratcikkben publikáltuk [20].

Mágneses térben orientált szén nanocsövek optikai spektrumát határoztuk meg polarizált fényben a távoli infravöröstől a láthatóig terjedő tartományban [18,19]. A fémes nanocsövekre jellemző távoli infravörös abszorpció jelentős anizotrópiát mutatott, a csövek tengelyével párhuzamos irányt preferálva (4. ábra). A közeli infravörös tartományban az anizotrópia gyengébb a vártnál, ennek okait egy további projekt során még szeretnénk felderíteni.



4. ábra. Mágneses térben orientált szén nanocső réteg reflexiója a beeső fény polarizációjának függvényében [22].

Alkilláncokkal az oldalfalon funkcionizált szén nanocsövek közeli infravörös spektruma alapján kimutattuk, hogy a reaktivitás az átmérővel csökken, a kis átmérőjű csövek a nagyobb görbület miatt erősebben funkcionizálhatók [23]. A jövőben más típusú funkcionizálási reakciókra is tervezzük kiterjeszteni az ilyen jellegű vizsgálatokat.

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

FP6 STREP program: **Towards new generations of neuro-implantable devices: engineering neurons and carbon nanotubes (NEURONANO)**

Szén nanocsövek jellemzése neurontenyésztésre való alkalmasság céljából

Koordinátor: Prof. Laura Ballerini, Trieszti Egyetem, Olaszország

Magyar résztvevő: Kamarás Katalin

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

2005	Technische Universität Berlin, Berlin, Németország – Kamarás Katalin
2006	University of Groningen, Groningen, Hollandia – Kamarás Katalin
	Université Paris-Sud, Orsay, Franciaország – Kamarás Katalin
	ELFT Anyagtudományi Őszi Iskola, Gyöngyöstarján – Borondics Ferenc
	Walther-Meissner Intézet, Garching, Németország – Klupp Gyöngyi
2007	MTA Kémiai Kutatóközpont – Kamarás Katalin
	ICSM-CSIC Madrid, Spanyolország – Kamarás Katalin
	FUNDP Namur, Belgium – Kamarás Katalin
	ELTE, Ortvay Kollokvium – Kamarás Katalin
	Walther-Meissner Intézet, Garching, Németország – Kamarás Katalin
2008	ELFT Anyagtudományi Őszi Iskola, Gyöngyöstarján – Kamarás Katalin
	ELFT Anyagtudományi Őszi Iskola, Gyöngyöstarján – Botka Bea
	Universität Augsburg, Németország – Kamarás Katalin
	Universität Augsburg, Németország – Matus Péter
	Weizmann Intézet, Rehovot, Izrael – Kamarás Katalin

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

Pekker Áron: **Szén nanocsövek széles tartományú optikai spektroszkópiája**
(diplomamunka, BME mérnök-fizikus szak, 2005)

Pergerné Klupp Gyöngyi: **Jahn-Teller effektus vizsgálata alkálifém-fulleridekben**
(Ph.D. dolgozat, ELTE Kémia Doktori Iskola, 2006, summa cum laude)

Borondics Ferenc: **Egyfalú szén nanocsövek optikai vizsgálata és funkcionalizálása**
(Ph.D. dolgozat, ELTE Kémia Doktori Iskola, 2007, summa cum laude)

Botka Bea: **Szerves molekulákkal töltött szén nanocsövek vizsgálata optikai és Raman-spektroszkópiával**
(diplomamunka, BME mérnök-fizikus szak, 2008)

A kutatás megvalósításához kapott egyéb támogatások

GVOP KMA-009 sz. műszerpályázat: Távoli infravörös spektrométer beszerzése

A munka- és költségtervtől való eltérések indoklása

A kutatási terület módosulását már a bevezetőben leírtuk. A személyi összetételben csak annyi változás történt, hogy Borondics Ferenc 2007. novembere óta ideiglenesen az Advanced Light Source szinkrotronforrás (Berkeley, California, USA) mellett dolgozik a szinkrotronsugárzás infravörös tartományában történő méréseken, Pergerné Klupp Gyöngyi pedig 2007. februárjától 2008. februárjáig gyermekgondozási szabadságon volt. Mivel mindketten szinte folyamatosan résztvettek jelen pályázat feladataiban is, az FTE érték ebből következő kismértékű csökkenése nem befolyásolta a projekt kimenetelét.

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 beruházási források utóbbi években történő teljes elapadása, valamint az elmúlt év árfolyamemelkedése szükségessé tették, hogy minden lehetőséget megragadjunk eszközbeszerzésre. A munkát nagyban megkönnyítette a kisméretű, szárazdobozba integrálható infravörös spektrométer (ez a projekt futamideje alatt került a piacra, tehát nem volt tervezhető), az akadémiai támogatásból megrendelt Nanolog fluorométer pedig, amelynek megvásárlásához a projektből hozzájárultunk, egyedi nanocsövek vizsgálatát teszi lehetővé híg oldatban. 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. G. Klupp, K. Kamarás, N.M. Nemes, P. Matus, D. Quintavalle, L.F. Kiss, É. Kováts, S. Pekker, A. Jánossy: **Nanosegregation in Na₂C₆₀** *AIP Conference Proceedings* **786**, 17-20 (2005)
2. K. Kamarás, G. Klupp: **Infrared signatures of the dynamic Jahn-Teller effect in fullerene-based materials** *AIP Conference Proceedings* **850**, 1693-1696 (2006)
3. G. Klupp, P. Matus, D. Quintavalle, L.F. Kiss, É. Kováts, N.M. Nemes, K. Kamarás, S. Pekker, A. Jánossy: **Phase segregation on the nanoscale in Na₂C₆₀** *Phys. Rev. B* **74**, 195402-1-7 (2006)
4. G. Klupp, K. Kamarás, N.M. Nemes, C.M. Brown, J. Leao: **Static and dynamic Jahn-Teller effect in the alkali metal fulleride salts A₄C₆₀ (A= K, Rb, Cs)** *Phys. Rev. B* **73**, 085415-1-12 (2006)
5. G. Klupp, K. Kamarás: **Fulleride ions in various crystal fields studied by infrared spectroscopy** *J. Mol. Struct.* **838**, 74-77 (2007)
6. G. Klupp, K. Kamarás: **Following Jahn-Teller distortions in fulleride salts by optical spectroscopy** *The Jahn-Teller effect: Advances and Perspectives*, Eds. H. Köppel, D.R. Yarkony, H. Barentzen, *Springer Series in Chemical Physics, megjelenés alatt*
7. D. Quintavalle, F. Simon, A. Jánossy, F. Borondics, K. Kamarás, S. Pekker: **The fulleride polymer Mg₅C₆₀** *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 3853-3856 (2007)
8. D. Quintavalle, F. Borondics, G. Klupp, A. Baserga, F. Simon, A. Jánossy, K. Kamarás, S. Pekker: **Structure and properties of the stable two-dimensional conducting polymer Mg₅C₆₀** *Phys. Rev. B* **77**, 155431-1-5 (2008)
9. S. Pekker, É. Kováts, G. Oszlányi, Gy. Bényei, G. Klupp, G. Bortel, I. Jalsovszky, E. Jakab, F. Borondics, K. Kamarás, M. Bokor, G. Kriza, K. Tompa, G. Faigel: **Rotor-stator molecular crystals of fullerenes with cubane** *Nature Materials* **4**, 764-767 (2005)
10. S. Pekker, É. Kováts, G. Oszlányi, Gy. Bényei, G. Klupp, G. Bortel, I. Jalsovszky, E. Jakab, F. Borondics, K. Kamarás, G. Faigel: **Rotor-stator phases of fullerenes with cubane derivatives: A novel family of heteromolecular crystals** *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 3032-3036 (2006)
11. G. Klupp, F. Borondics, É. Kováts, Á. Pekker, G. Bényei, I. Jalsovszky, R. Hackl, S. Pekker, K. Kamarás: **Vibrational spectra of C₆₀C₈H₈ and C₇₀C₈H₈ in the rotor-stator and polymer phases** *J. Phys. Chem. B* **111**, 12375-12382 (2007)
12. É. Kováts, G. Klupp, E. Jakab, Á. Pekker, K. Kamarás, I. Jalsovszky, S. Pekker: **Topochemical copolymerization of fullerenes with cubane in their rotor-stator phases** *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2985-2989 (2006)
13. C.A. Kuntscher, S. Frank, K. Kamarás, G. Klupp, É. Kováts, S. Pekker, Gy. Bényei, I. Jalsovszky: **Pressure-dependent infrared spectroscopy on the fullerene rotor-stator compound C₆₀·C₈H₈** *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2981-2984 (2006)
14. K. Thirunavukkuarasu, C.A. Kuntscher, Gy. Bényei, I. Jalsovszky, G. Klupp, K. Kamarás, É. Kováts, S. Pekker: **Infrared spectroscopy on the rotor-stator compounds C₆₀·C₈H₈ and C₇₀·C₈H₈ under pressure** *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 3857-3860 (2007)
15. K. Thirunavukkuarasu, C.A. Kuntscher, B.J. Nagy, I. Jalsovszky, G. Klupp, K. Kamarás, É. Kováts, S. Pekker: **Orientational ordering and intermolecular interaction in the rotor-stator compounds C₆₀·C₈H₈ and C₇₀·C₈H₈ under pressure** *J. Phys. Chem. C* **112**, 17525-17532 (2008)

16. K.Kamarás, Á. Pekker, M. Bruckner, F. Borondics, A.G. Rinzler, D.B. Tanner, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Y. Tan, D.E. Resasco: **Wide-range optical spectra of carbon nanotubes; a comparative study** *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 2229-2232 (2008)
17. Á. Pekker, F. Borondics, K. Kamarás, A.G. Rinzler, D.B. Tanner: **Calculation of optical constants from carbon nanotube transmission spectra** *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 3485-3488 (2006)
18. F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D.B. Tanner, Z.H. Chen, A.G. Rinzler: **Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements** *Phys. Rev. B* **74**, 045431-1-6 (2006)
19. C.A. Kuntscher, K. Thirunavukkuarasu, Á. Pekker, K. Kamarás, F. Hennrich, M. Kappes, Y. Iwasa: **Pressure-induced phenomena in single-walled carbon nanotubes** *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 3982-3985 (2007)
20. M.E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R.C. Haddon: **Bolometric infrared photoresponse of suspended single-wall carbon nanotube films** *Science* **312**, 413-416 (2006)
21. K. Kamarás, K. Thirunavukkuarasu, C.A. Kuntscher, M. Dressel, F. Simon, H. Kuzmany, D.A. Walters, D.A. Moss: **Far- and mid-infrared anisotropy of magnetically aligned single-wall carbon nanotubes studied with infrared radiation** *Infrared Physics & Techn.* **49**, 35-38 (2006)
22. K. Kamarás, A.G. Rinzler, D.B. Tanner, D.A. Walters: **Polarization-dependent optical reflectivity in magnetically oriented carbon nanotube networks** *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 3126-3129 (2006)
23. Á. Pekker, D. Wunderlich, K. Kamarás, A. Hirsch: **Diameter selectivity of nanotube sidewall functionalization probed by optical spectroscopy** *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 1954-1956 (2008)