



ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МИНИАТЮРНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПОЛОСТИ ОДНОСТЕННОЙ ЗАКРЫТОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Целью данной работы является исследование процесса полимеризации четырех фуллеренов C_{28} в полости одностенной закрытой углеродной нанотрубки C_{740} . Моделирование процесса полимеризации осуществлялось с помощью разработанной модели устройства наноавтоклава[1].

[1] О.Е. Глухова, В.П.Мещанов, И.Н.Салий Наноавтоклав на основе гибридного углеродного соединения // Нано- и микросистемная техника, 2007. № 10. С.52-57.

Рис.1. Углеродная нанотрубка C_{740}

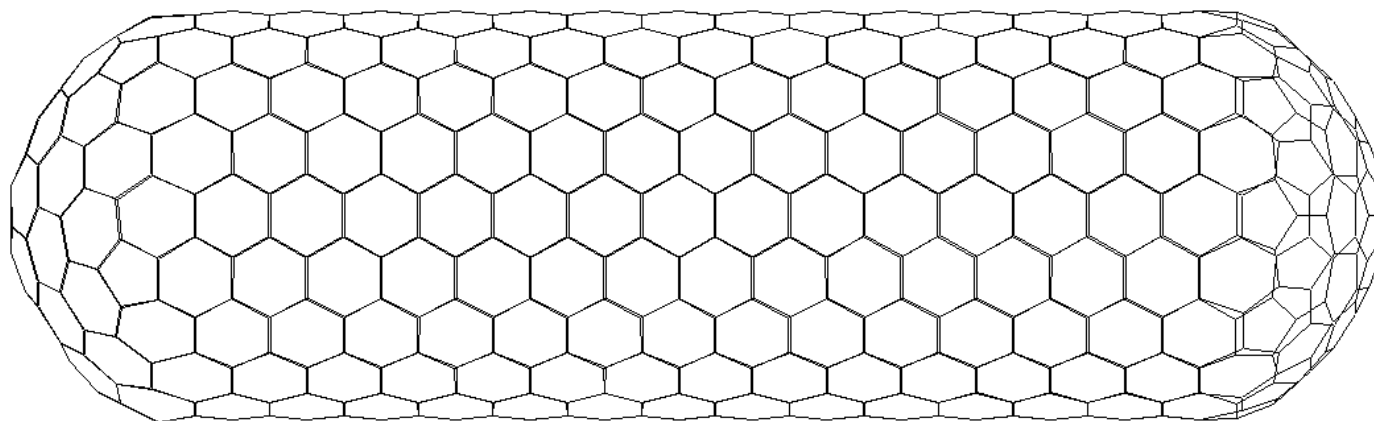
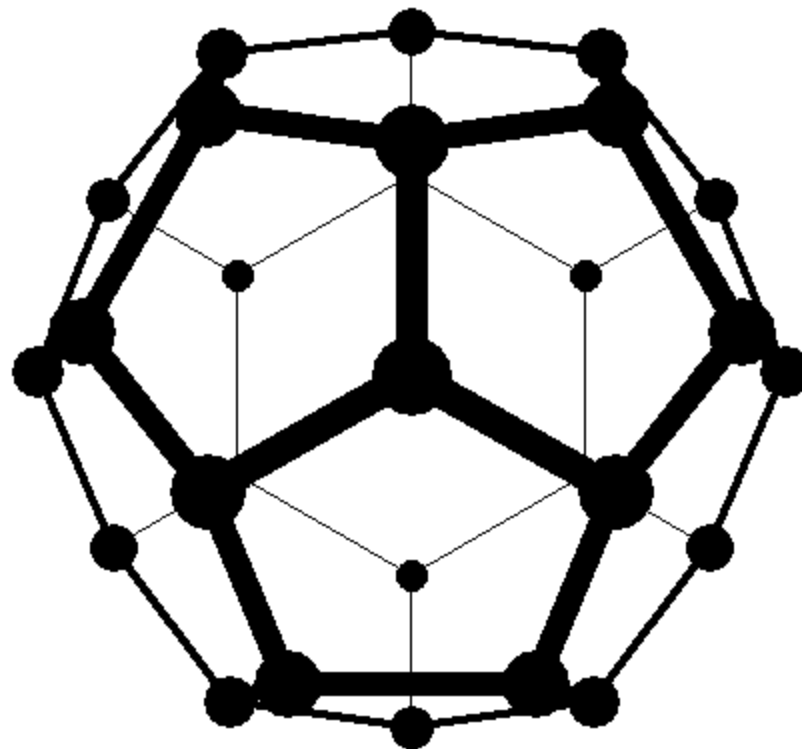


Рис.2. Фуллерен C_{28}



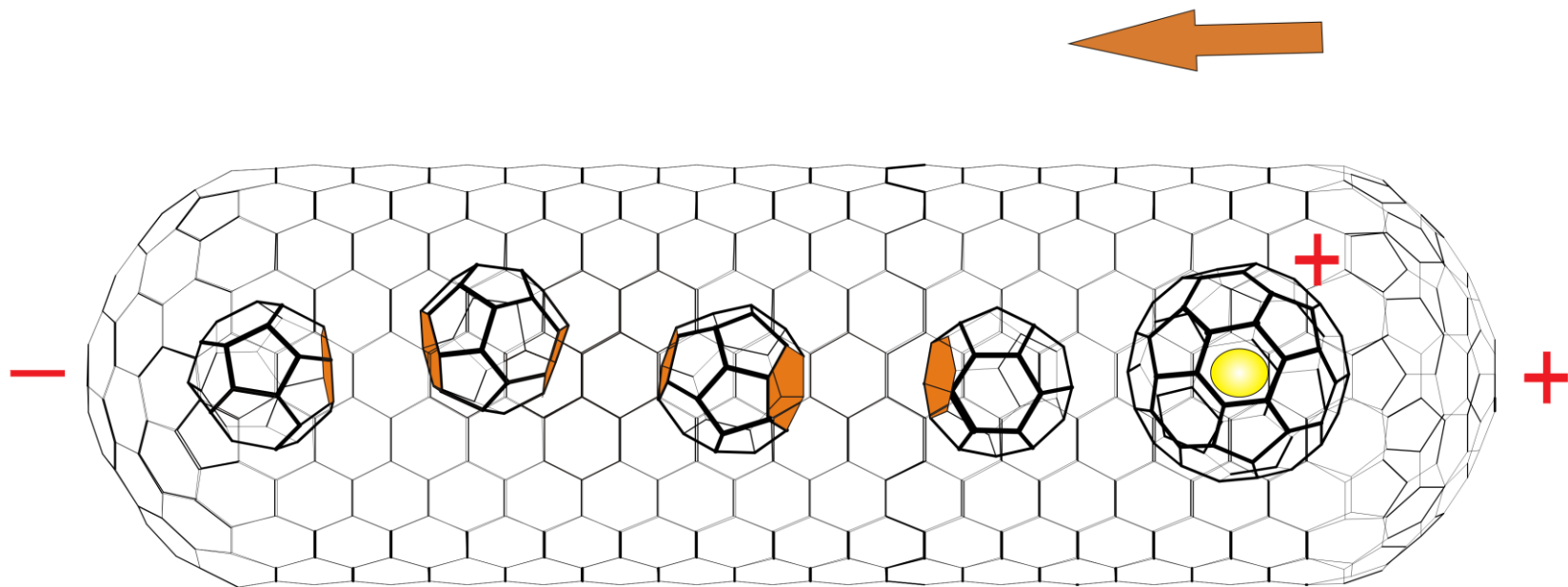


Рис. 3. Расположение фуллеренов в капсуле C₇₄₀ в исходном равновесном состоянии системы.

Метод сильной связи

Метод сильной связи применяется для расчета энергии взаимодействия между связанными атомами в нанотрубке и фуллеренах.

$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep} + E_{vdW}$ (1) - полная энергия системы

E_{bond} - энергия химической связи

E_{rep} - феноменологическая энергия

E_{vdW} - энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия

Вычисление E_{bond}

E_{bond} энергия занятых электронных состояний.

Энергию занятого состояния можно найти решив уравнение Шредингера

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle \quad (2)$$

H - одноэлектронный гамильтониан, ε_n - энергия одноэлектронного состояния.

$|\psi_n\rangle = \sum_{1\alpha} C_{1\alpha}^n |\phi_{1\alpha}\rangle$ - волновая функция определяется линейной комбинацией

Вычисление E_{rep}

- E_{rep} энергия отталкивания, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{rep} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} V_{rep}(r_{\alpha\beta}) \quad (3)$$

$$V_{rep} = V_{ij\gamma}^0 \left(\frac{1.54}{r_{\alpha\beta}} \right)^{2.796} \exp \left\{ 2.796 \left[- \left(\frac{r_{\alpha\beta}}{2.32} \right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}$$

- отталкивательный потенциал

- i и j - орбитальные моменты волновых функций

γ - индекс, указывающий тип связи (σ и π)

$$V_{ss\sigma}^0 = -4.344, \quad V_{sp\sigma}^0 = 3.969, \quad V_{pp\sigma}^0 = 5.457, \quad V_{pp\pi}^0 = -1.938$$

Вычисление E_{vdW}

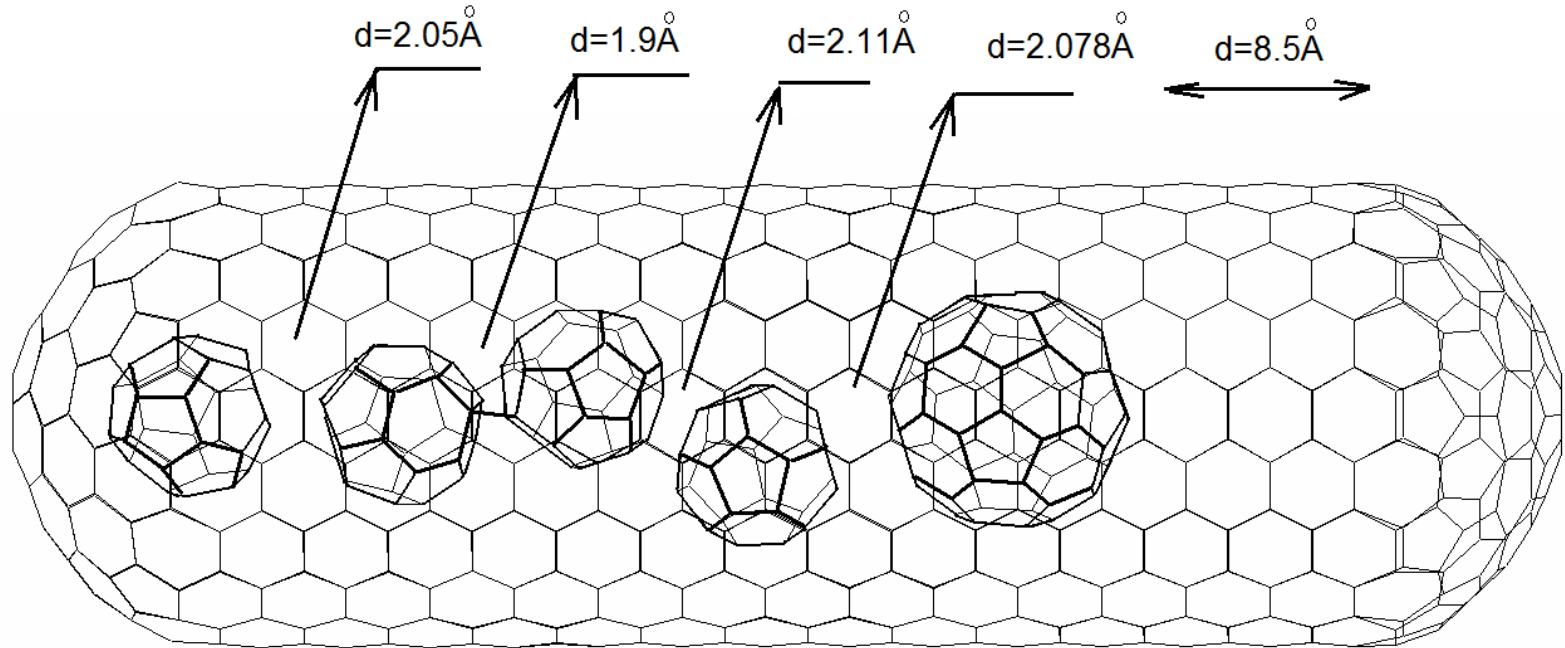
E_{vdW} - энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса
(потенциал Леннарда—Джонса)

$$E_{vdW} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{A}{\sigma^6} \left(\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_{\alpha\beta} / \sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_{\alpha\beta} / \sigma)^6} \right) \quad (4)$$

$\sigma = 1.42 \text{ \AA}$ - длина С-С связи

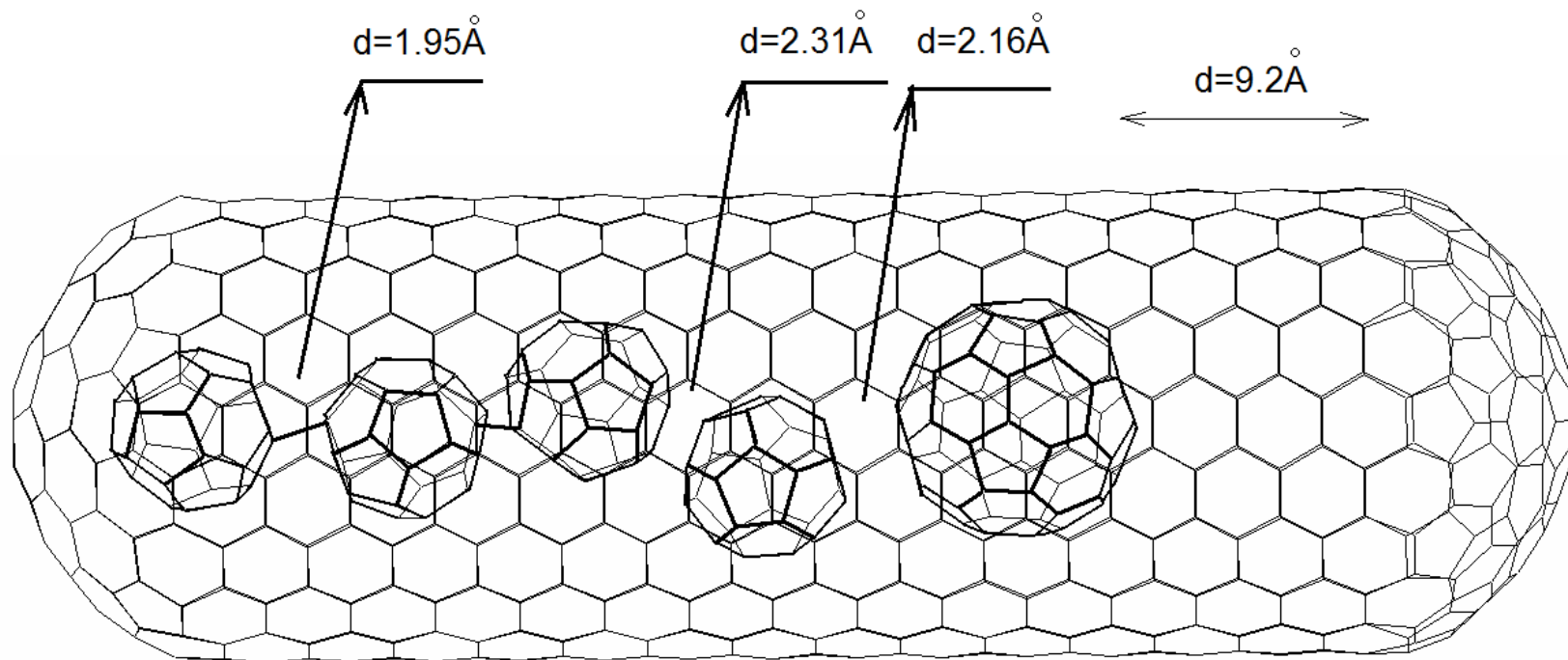
$y_0 = 2.7$, $A = 24.3 \cdot 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ - эмпирические
параметры

Рис. 4. Процесс образования димера из фуллеренов C_{28} под действием давления, оказываемого на них фуллереном C_{60}



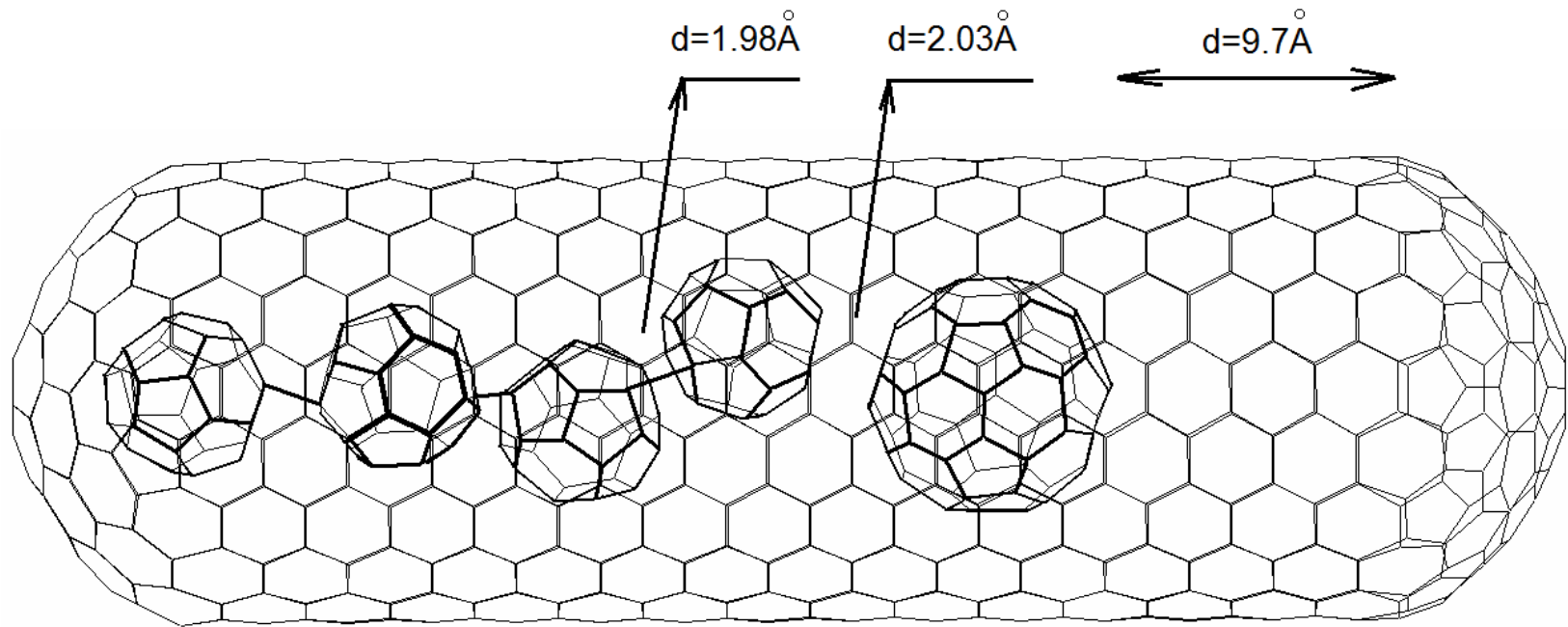
Давление, оказываемое на два центральных фуллерена, необходимое для образования димера $P_{\text{димер}}=17.27\text{ГПа}$

Рис. 5. Процесс образования тримера из фуллеренов C_{28} под действием давления, оказываемого на них фуллереном C_{60}



Давление, оказываемое на три фуллерена фуллерена, необходимое для образования тримера $P_{\text{тример}}=13.7\text{ГПа}$

Рис. 6. Процесс образования олигомера из фуллеренов C_{28} под действием давления, оказываемого на них фуллереном C_{60}



Давление необходимое для образования олигомера $P_{\text{олигомер}}=37.73\text{ГПа}$

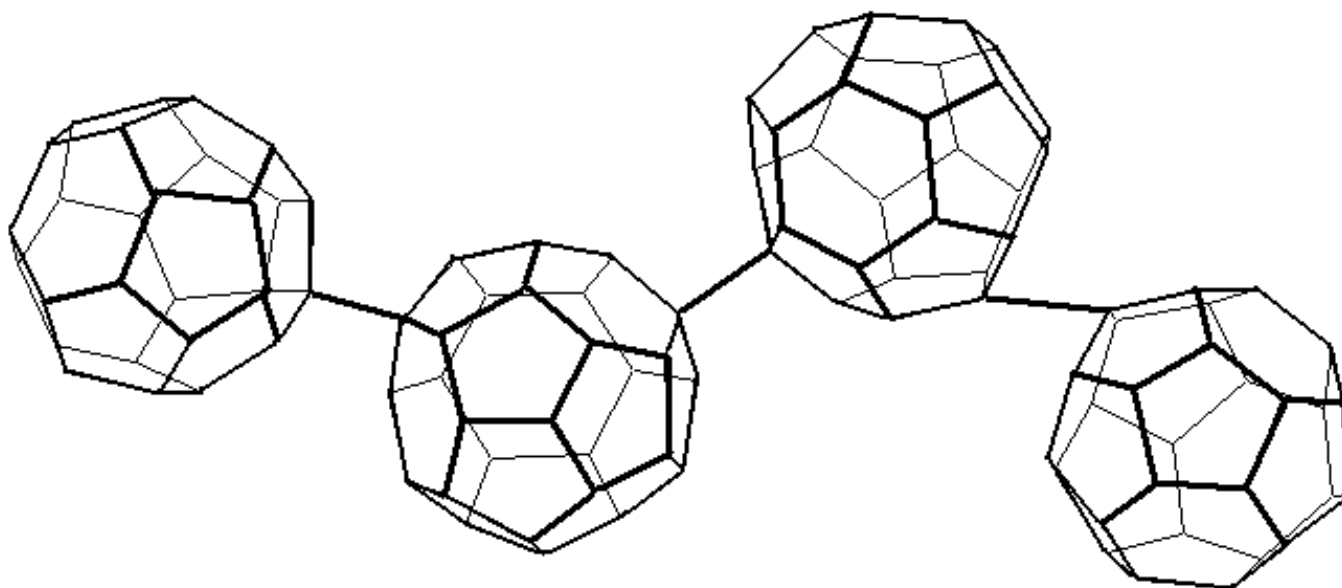
Таблица 1. Значение феноменологической энергии на различных стадиях полимеризации фуллеренов C_{28}

$h, \text{\AA}$	$U_{\text{rep}}, \text{ эВ}$ C_{28}^1	$U_{\text{rep}}, \text{ эВ}$ C_{28}^2	$U_{\text{rep}}, \text{ эВ}$ C_{28}^3	$U_{\text{rep}}, \text{ эВ}$ C_{28}^4
До образования димера				
5,5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
6,5	0	0,09	0,09	0
7	0	0,33	0,40	0,07
7,5	0,05	2,31	2,56	0,58
8	0,48	3,42	3,63	2,32
8,5	2,79	7,02	9,94	7,86
После образования димера				
8,8	3,27	3,41	0,30	-
9	3,88	4,40	0,86	-
9,2	6,21	7,06	1,78	-
После образования тримера				
9,5	8,52	10,85	-	-
9,7	12,11	16,39	-	-

Таблица 2. Значения давления, оказываемого фуллереном C_{60} на фуллерены C_{28} в процессе их полимеризации

h, Å	P, ГПа C_{28}^1	P, ГПа C_{28}^2	P, ГПа C_{28}^3	P, ГПа C_{28}^4
До образования димера				
8,5	4,3	14,9	22,18	17,27
После образования димера				
9	6,89	7,34	0,3	-
9,2	12,4	13,7	2,6	-
После образования тримера				
9,5	15,28	24,4	-	-
9,7	23,86	37,73	-	-

Рис. 7. Цепочка фуллеренов C_{28} , сформировавшаяся в результате процесса полимеризации.



Выводы:

- В ходе численного моделирования установлена принципиальная возможность осуществления процесса полимеризации фуллеренов C_{28} внутри нанокapsулы C_{740}
- Полимеризация фуллеренов C_{28} происходит на расстоянии 1.9 Å между ними. Формирование олигомера из четырех фуллеренов C_{28} наблюдается при давлении 37,73 ГПа, созданным заряженным фуллереном C_{60} , который движется под действием внешнего электрического поля.
- Для образования олигомера фуллерен был перемещен на 9.7 Å. Дальнейшее сближение фуллеренов может привести к их деформации.
- Выявлено, что после прекращения действия давления на фуллерены C_{28} образовавшиеся между ними химические связи не разрушаются.

Спасибо за внимание!