

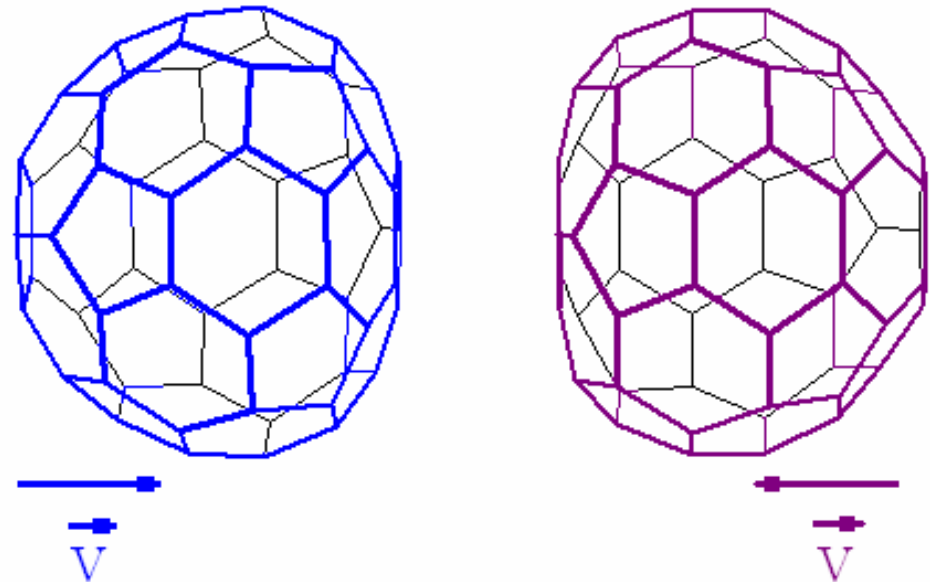
Углеродные нанокластеры как элементы наностроительств

Лекция 3.

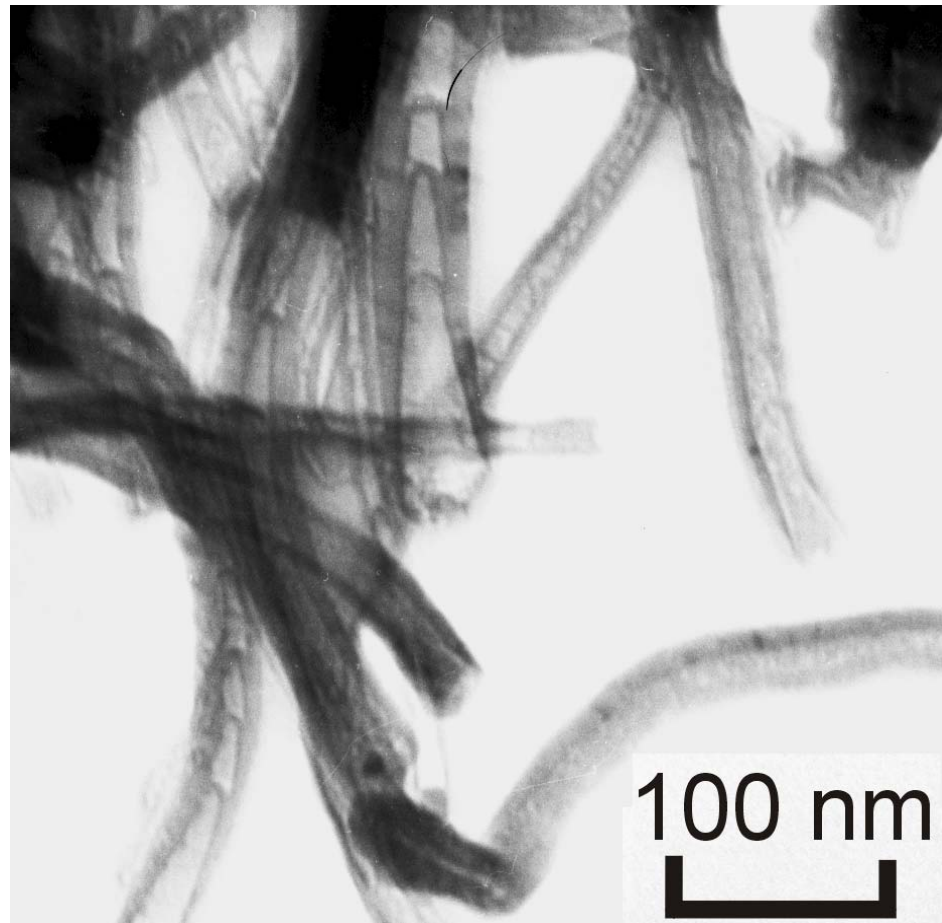
Углеродные нанокластеры сложных форм (бамбукоподобные, наностручки, гибридные кластеры).

Влияние усложнения формы на физические свойства кластеров.

Применение углеродных нанокластеров сложных форм в качестве нанореакторов, наноэлементов памяти, эластичных и прочных наностержней и др.



*Углеродные нанокластеры сложных форм.
Бамбукоподобные нанокластеры*

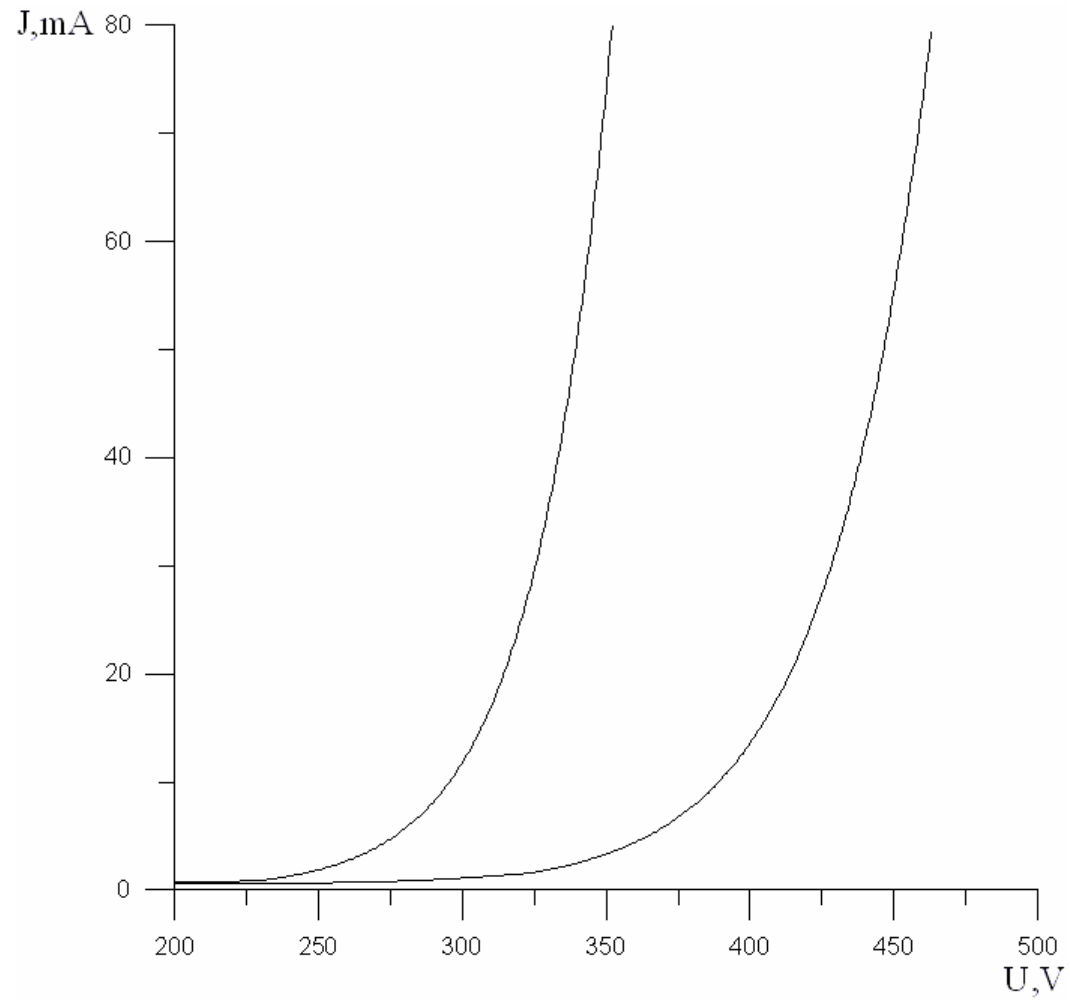


Фотография бамбукоподобных наноструктур, сделанная с помощью электронного микроскопа в СФ ИРЭ РАН

Эмиссионный ток с углеродных нанотрубных пленок обработанных и необработанных
высокочастотной плазмой в кислородной среде

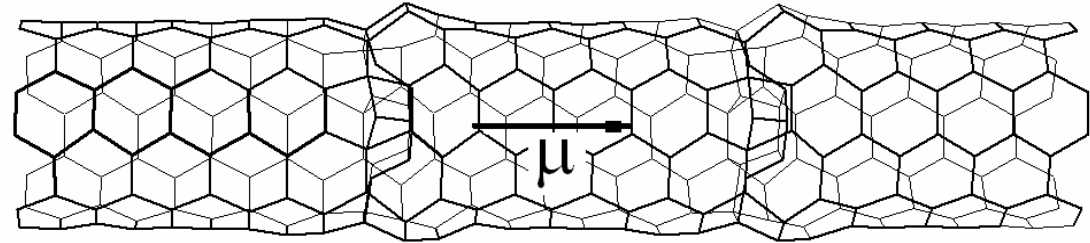
N	Толщина катализатора, нм	До травления		Время травления, сек	После травления	
		F , В/мкм	J , мкА/см ²		F , В/мкм	J , мкА/см ²
1.	7	6,0	127,0	40	5,3	254,0
2.	7	6,0	6,3	40	4,0	50,9
3.	7	9,3	3,8	40	3,0	101,0
4.	7	5,3	127,0	80	8,0	89,0
5.	7	6,6	70,5	80	13,0	51,0
6.	14	12,0	6,3	40	8,3	56,0
7.	14	6,6	101,0	40	4,6	127,0
8.	14	5,3	127,0	40	4,6	63,0
9.	14	7,3	38,5	80	12,3	7,8
10.	14	7,3	12,7	80	4,0	70,6
11.	14	6,0	127,0	80	6,0	63,0
12.	21	4,3	127,0	40	3,3	38,2
13.	21	9,3	3,2	40	4,3	266,0
14.	21	2,0	127	80	6,0	19,0
15.	21	8,3	25,5	80	5,3	115,0
16.	21	6,6	178	80	6,6	89,0
17.	21	6,6	31,8	80	7,3	25,4

Вольтамперные характеристики нанотрубной пленки и пленки с бамбукоподобными наноструктурами

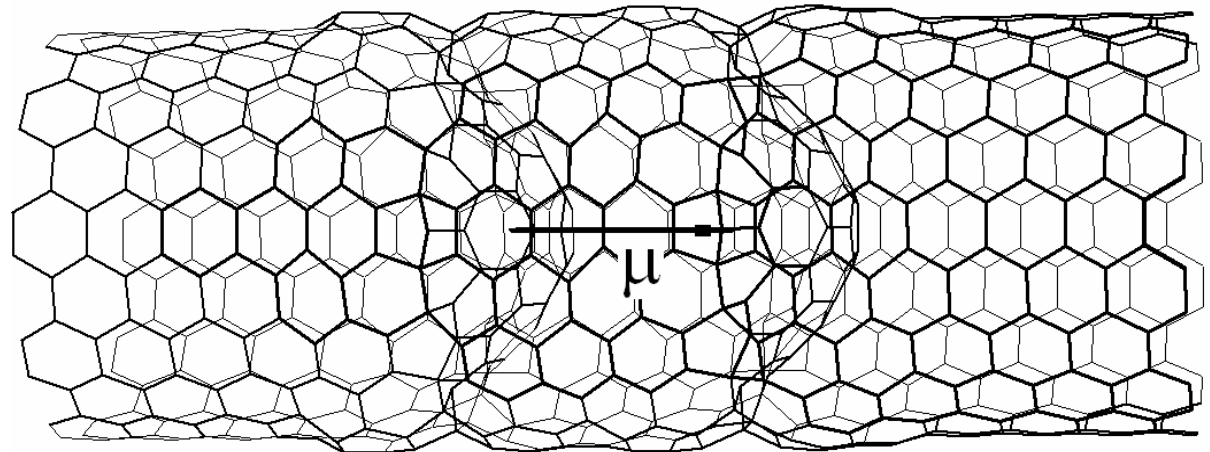


*Топологические модели
одностенных тубулярных
нанокластеров с внутренними
перемычками*

Бамбукоподобная структура на основе трубки (5,5)



Бамбукоподобная структура на основе трубки (10,10)



Геометрические и энергетические параметры УБНТ

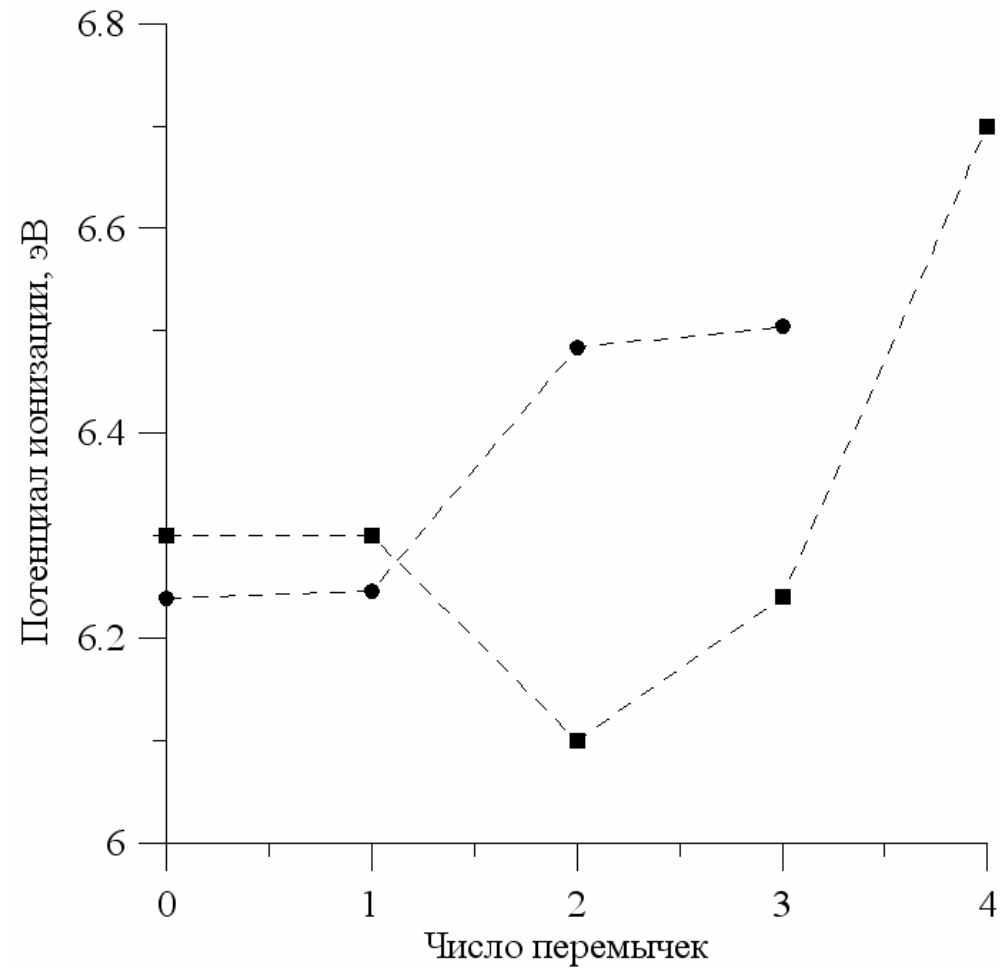
Число пере- мычек	R , нм	L , нм	E_g , эВ	E_b , эВ	$\Delta H_f^o, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$
УБНТ на основе трубки (5,5)					
0	0,337	3,785	0,26	7,03	9,11
1	0,337	3,730	0,2	6,77	15,16
2	0,337	3,462	0,38	6,27	21,67
3	0,337	3,586	0,33	6,49	26,66
УБНТ на основе трубки (10,10)					
0	0,674	4,05	0,1	7,13	6,83
1	0,681	3,773	0,25	6,99	9,95
2	0,679	3,749	0,02	6,94	11,34
3	0,690	3,728	0,12	6,84	13,42
4	0,678	3,705	0,63	6,64	18,23

Некоторые свойства бамбукоподобных структур

Механические свойства

УБНТ (10,10) – (640 атомов)				
	без перемычек	1 перемычка 690 атомов	2 перемычки 740 атомов	3 перемычки 790 атомов
Y, ТПа	2,251	2,593	2,710	2,862
f, кэВ *рад ⁻²	0,312	0,356	0,486	0,563
УБНТ (5,5) – (300 атомов)				
	без перемычек	1 перемычка 310 атомов	2 перемычки 320 атомов	3 перемычки 330 атомов
Y, ТПа	2,308	1,958	2,413	3,067
f, кэВ*рад ⁻²	0,298	0,306	0,454	0,535

Эмиссионные свойства



Изменение потенциала ионизации УБНТ при увеличении числа внутренних перемычек:

кружки соответствуют (5,5), квадратики – (10,10)

Электростатические свойства

Дипольный момент одностенных УБНТ

Дипольный момент	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\mu_y \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\mu_z \cdot 10^{30}$, Кл·м
УБНТ на основе трубки (5,5)				
0 перемычек	0	0	0	0
1 перемычка	36,62	-0,67	-0,32	36,61
2 перемычки	47,15	1,07	0,03	47,14
3 перемычки	44,32	3,32	-2,81	44,10
УБНТ на основе трубки (10,10)				
0 перемычек	0	0	0	0
1 перемычка	96,97	-0,33	0,22	96,94
2 перемычки	489,51	0,24	-0,24	489,21
3 перемычки	80,70	-2,61	0,78	80,67
4 перемычки	87,20	-1,70	1,20	87,18

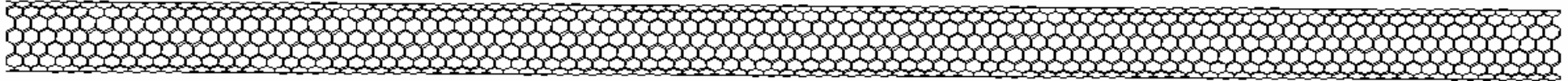
Дипольный момент и атомная поляризуемость УБНТ на основе (5,5) при наложении внешнего электростатического поля

$$F_z = 3\text{В/нм}$$

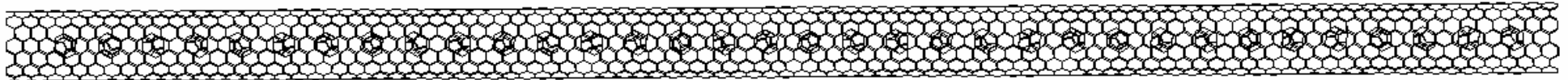
Электростатические параметры	без перемычек	1 перемычка	2 перемычки	3 перемычки
$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	291,2	95,40	56,24	47,88
$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл·м	41,25	23,80	13,37	-6,46
$\mu_y \cdot 10^{30}$, Кл·м	41,20	24,11	10,82	-15,08
$\mu_z \cdot 10^{30}$, Кл·м	285,35	89,02	53,55	44,98
α_{xz} , нм ³	1,55	0,87	0,50	-0,24
α_{yz} , нм ³	1,54	0,90	0,41	-0,57
α_{zz} , нм ³	10,73	3,35	2,02	1,69

Наностручки

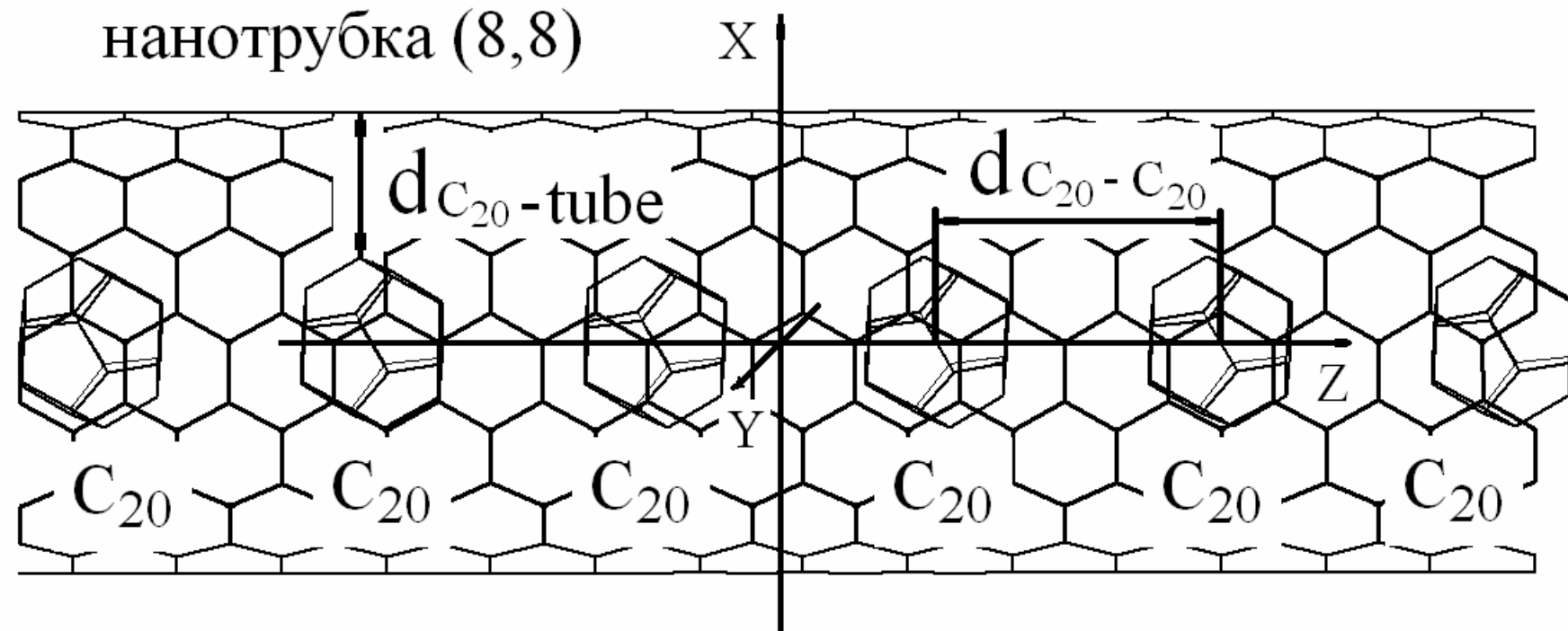
нанотрубка (8,8)



нанотрубка (8,8) с инкапсулированными фуллеренами C_{20} (34 молекулы фуллерена)



Нанотрубка (8,8): а) полая нанотрубка и заполненная фуллеренами C_{20}



Теплота образования структуры $34C_{20}@ (8,8)$ равна -1067 ккал/моль (отрицательный знак свидетельствует о выгодном с энергетической точки зрения инкапсулировании фуллеренов в нанотрубку).

Молекулы C_{20} дистанцированы от стенок трубки на расстояние $d_{C_{20}\text{-tube}} = 3,45 \text{ \AA}$ и центрируются на оси трубки с шагом $d_{C_{20}\text{-}C_{20}} = 6,32 \text{ \AA}$.

УГЛЕРОДНЫЕ ТУБУЛЯРНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ КАК НАНОСТЕРЖНИ: ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модули упругости деформации растяжения нерегулярных гексагональных нанокластеров, рассчитанные по эмпирической/квантовой моделям

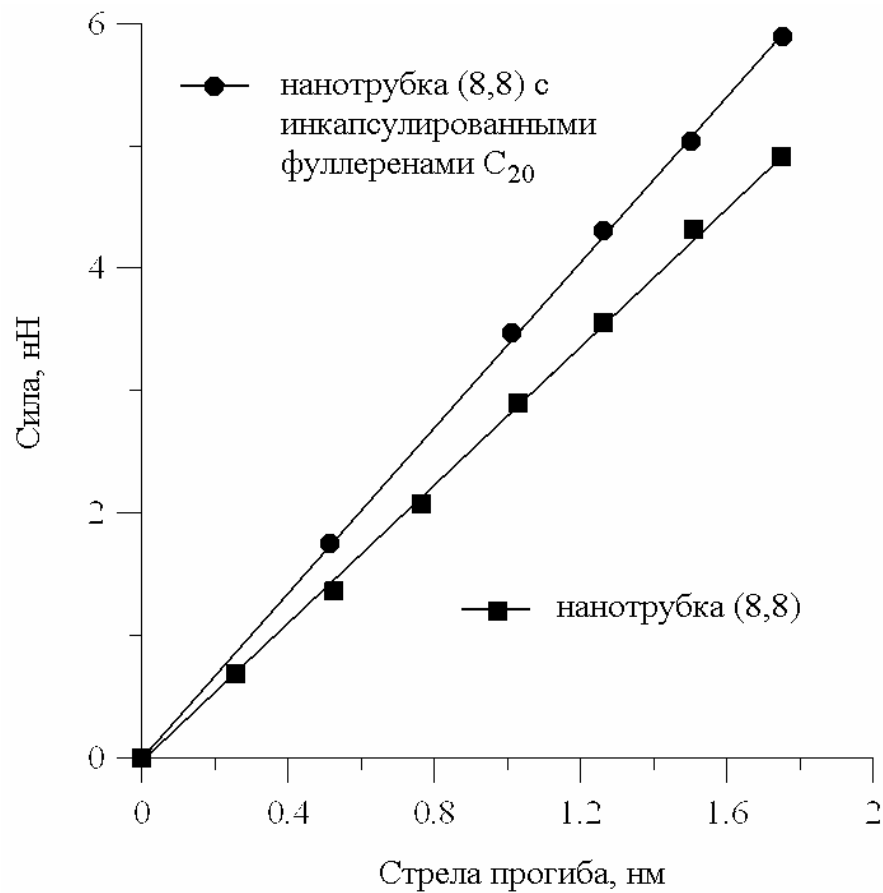
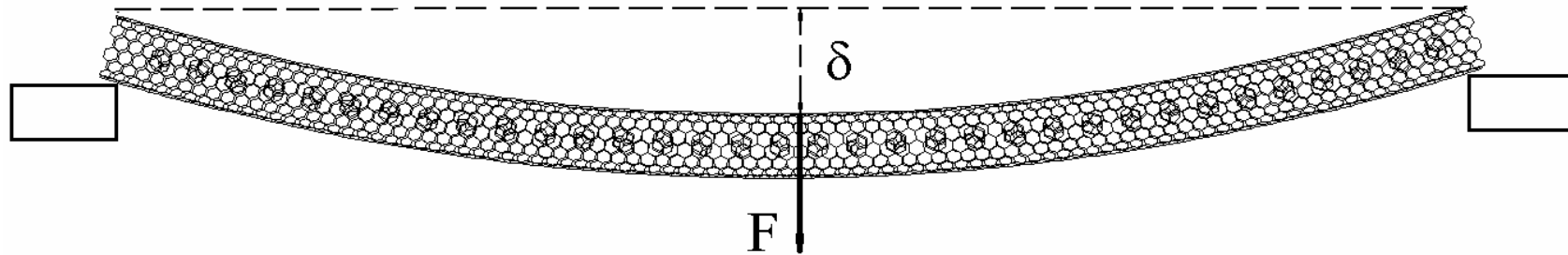
Число атомов	(m,n)	Y, ТПа	Y _p , ТПа·нм	μ
Топологическая модель Z6				
96	(6,0)	0,65/0,67	0,22/0,23	0,41/0,44
112	(7,0)	0,68/0,69	0,23/0,23	0,40/0,43
128	(8,0)	0,71/0,71	0,24/0,24	0,41/0,43
144	(9,0)	0,72/0,72	0,25/0,24	0,43/0,41
160	(10,0)	0,73/0,73	0,25/0,25	0,43/0,41
176	(11,0)	0,74/0,73	0,25/0,25	0,43/0,41
Топологическая модель A6				
120	(3,3)	0,69/0,68	0,23/0,23	0,45/0,44
160	(4,4)	0,74/0,72	0,25/0,24	0,45/0,44
200	(5,5)	0,76/0,74	0,25/0,24	0,45/0,44
240	(6,6)	0,76/0,75	0,26/0,25	0,46/0,45
280	(7,7)	0,78/0,76	0,27/0,26	0,44/0,45

Эксперимент:

0,3-1,4 ТПа – для жгутов из трубок (Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. –2006.–293 с.),

1,02-1,33 ТПа – для индивидуальных трубок длиной 23-36 нм (Krishnan A. et al Dujardin E., Ebbesen T.W. // Phys. Rev. B.– 1998.– V. 58.– N 20.– P. 14013-14019.)

Эксперимент			Расчет с помощью эмпирического метода			
Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга [54], ТПа	Тип трубки – число атомов	Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга, ТПа
1,12	23,4	1,02 ± 0,3	(8,8) – 3072	1,09	23,45	0,82
			(14,0) – 3108	1,10	23,46	0,92
1,52	24,3	1,20 ± 0,2	(19,0) – 4308	1,50	24,34	1,02
1,50	36,8	1,33 ± 0,2	(11,11) – 6600	1,50	36,77	1,14
			(19,0) – 6612	1,50	36,91	1,21



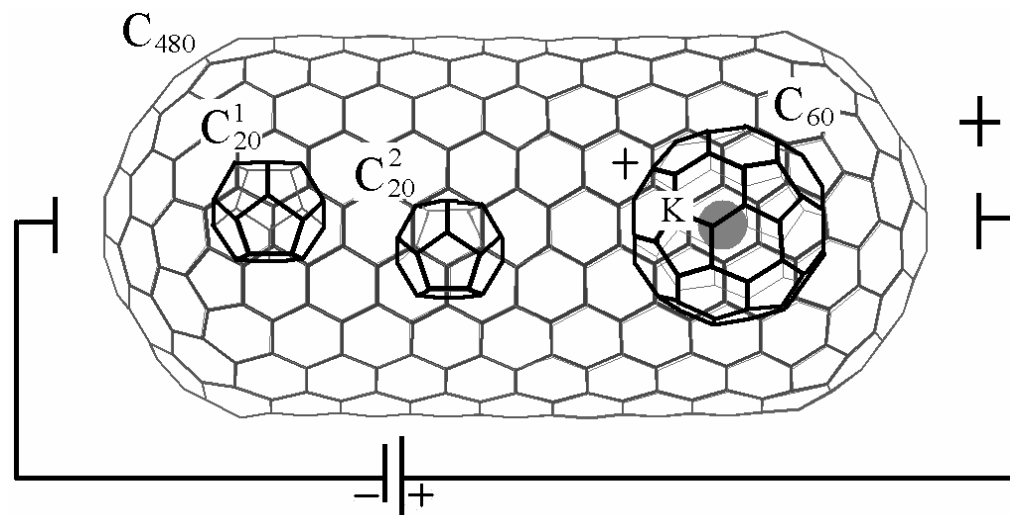
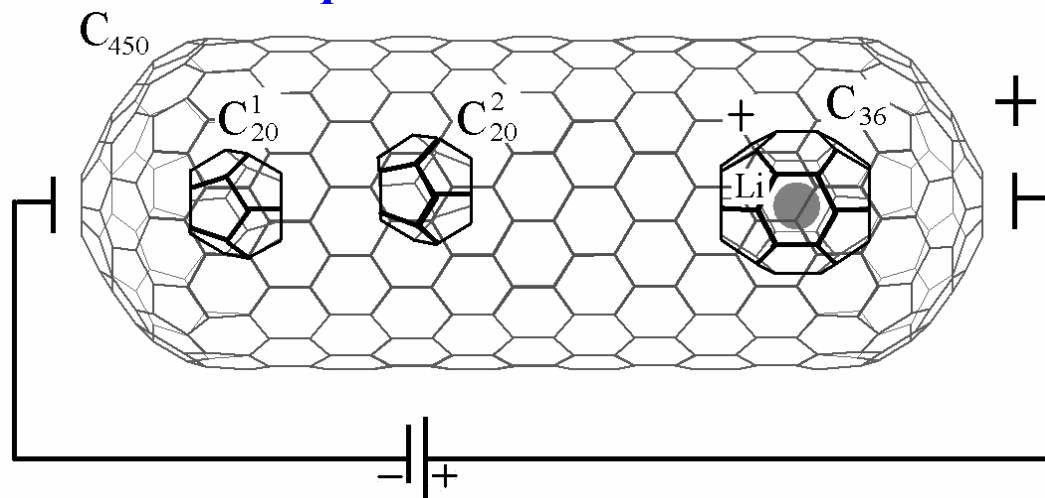
Теплота образования структуры $34C_{20}@ (8,8)$ равна -1067 ккал/моль; $d_{C_{20}\text{-tube}} = 3,45 \text{ \AA}$,
 $d_{C_{20}\text{-}C_{20}} = 6,32 \text{ \AA}$

Коэффициент жесткости:

$$k = \frac{F}{\delta}$$

Коэффициент жесткости $k = 3,4 \text{ Н/м}$. Это заметно превышает (на 21%) коэффициент прочности полый трубки, для которой он равен $2,8 \text{ Н/м}$.

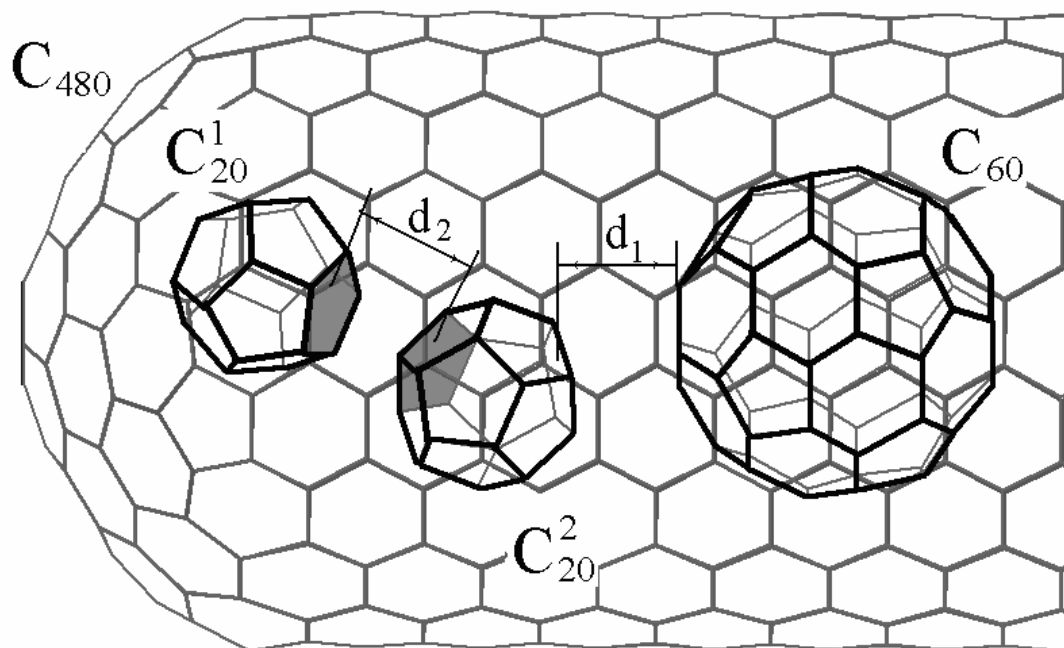
Наноустройства на базе гибридных соединений: математические модели



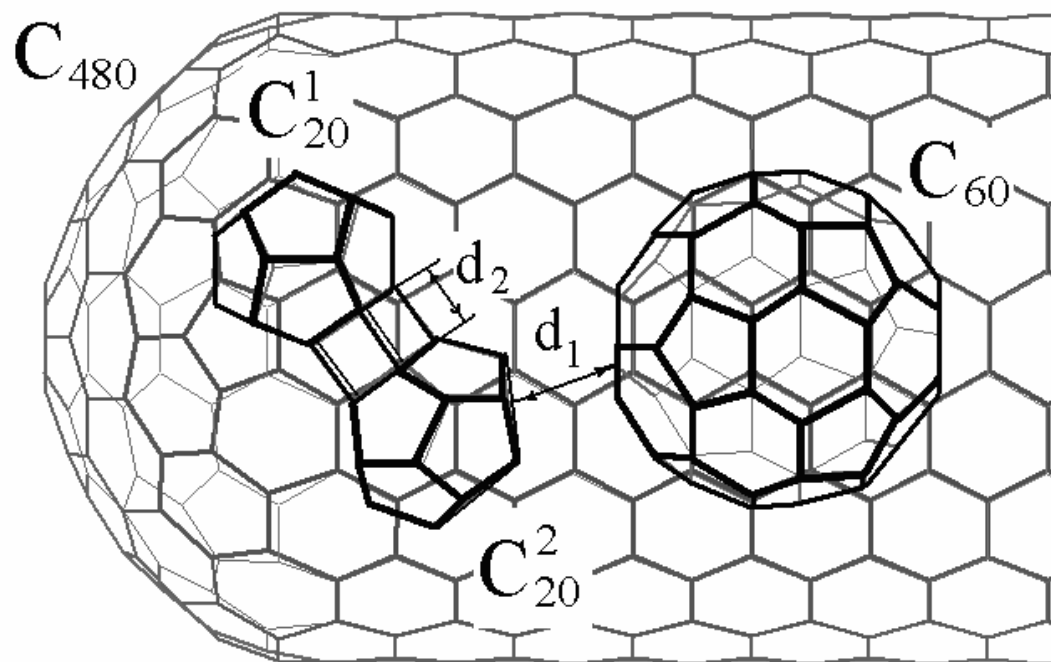
Модель наноавтоклава на основе
гибридного соединения:

а) $Li^+@C_{36}@tubeC_{450}$, б) $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$

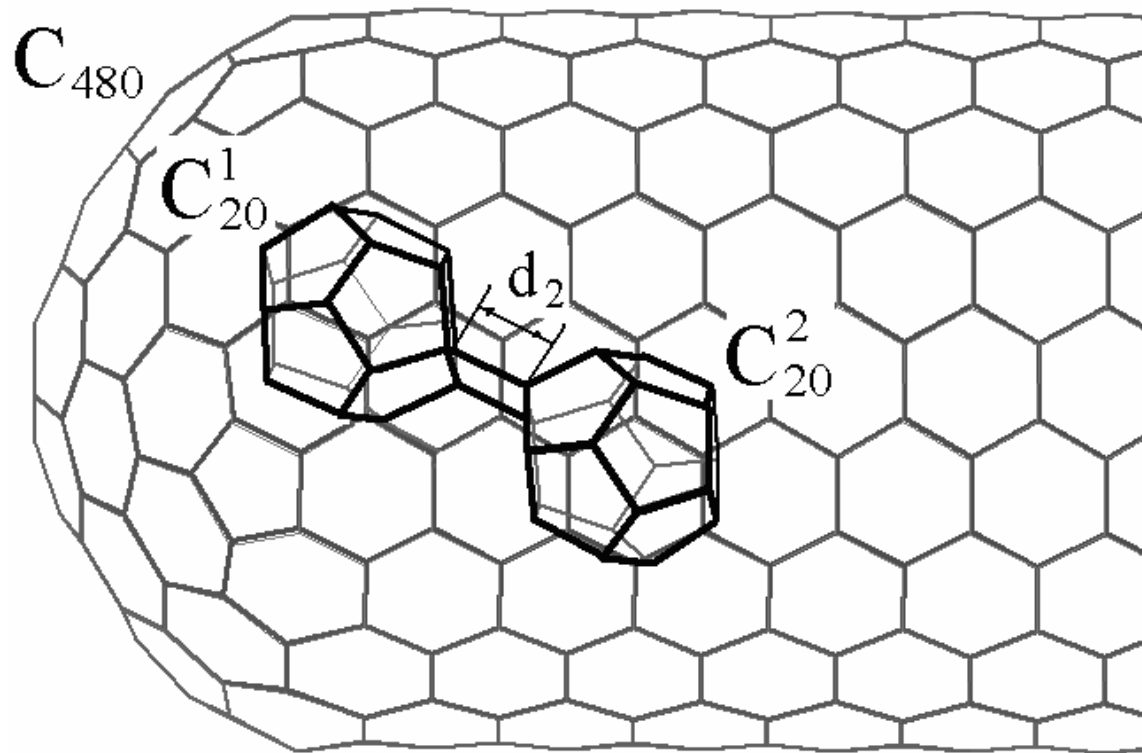
Этапы процесса димеризации фуллера C_{20} в модели нановтоклава



Молекулы C_{20} , сблизившись, развернулись гранями друг к другу



Образовался метастабильный димер [5+5]



Последний этап процесса **димеризации фуллерена C_{20}** в нанотоклаве:
 метастабильный [5+5] трансформировался в стабильный димер [2+2]

Длина межкластерной связи $d_2 = 1,65 \text{ \AA}$, группа симметрии, определяющая строение каркаса, – D_{2h} .

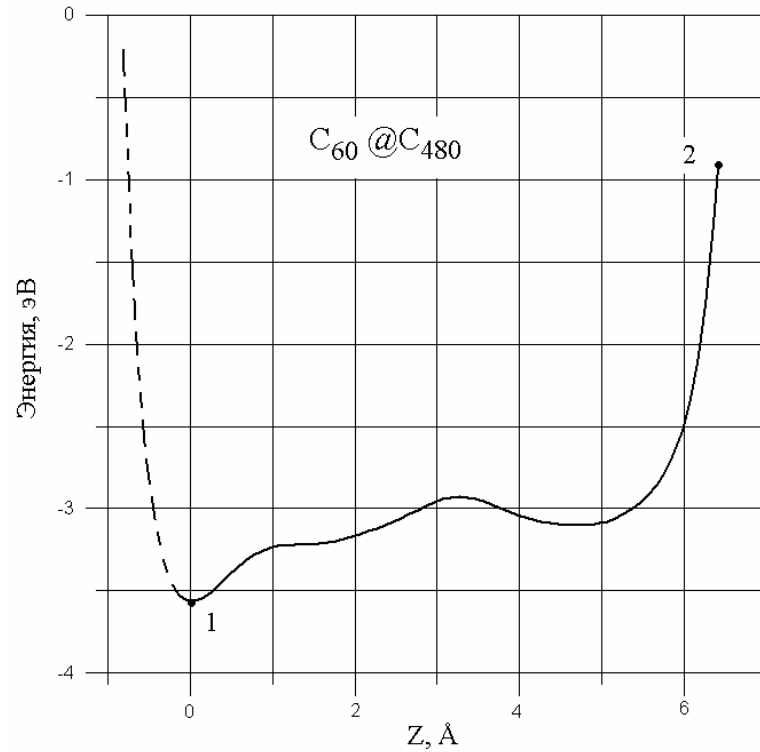
Энергия связи составляет 6,44 эВ, энтальпия реакции изомеризации $(C_{20})_2 [5+5] \rightarrow (C_{20})_2 [2+2]$:

$\Delta H = -5,01 \text{ ккал/моль} \cdot \text{атом}$.

Полученные значения E_b и энергетической щели НОМО-LUMO (0,66 эВ) хорошо согласуются с результатами, полученными методом Хартри-Фока.

Некоторые характеристики взаимодействия исходного материала (фуллеренов) с инкапсулированной молекулой C_n

$d_1, \text{Å}$ $C_{20}^2 - C_{60}$	$d_2, \text{Å}$ $C_{20}^2 - C_{20}^1$	$R, \text{Å}$ C_{20}^2	$E_{\text{атом}},$ эВ/атом C_{20}^2	$E_{\text{inter}},$ эВ C_{20}^2	$V_{\text{repN}}, \text{эВ}$ $C_{20}^2 - C_{20}^1$	$V_{\text{repN}}, \text{эВ}$ В $C_{20}^2 - C_{60}$	$P, \text{ГПа}$ C_{20}^2
$K^+ @ C_{60} @ \text{tube} C_{480}$							
2,65	2,46	2,02	-42,302	1,350	0,000	0,000	6,270
2,6	2,38	2,01	-42,241	2,557	0,000	0,000	12,42
2,4	1,95	1,99	-41,916	9,056	0,31	0,001	43,20

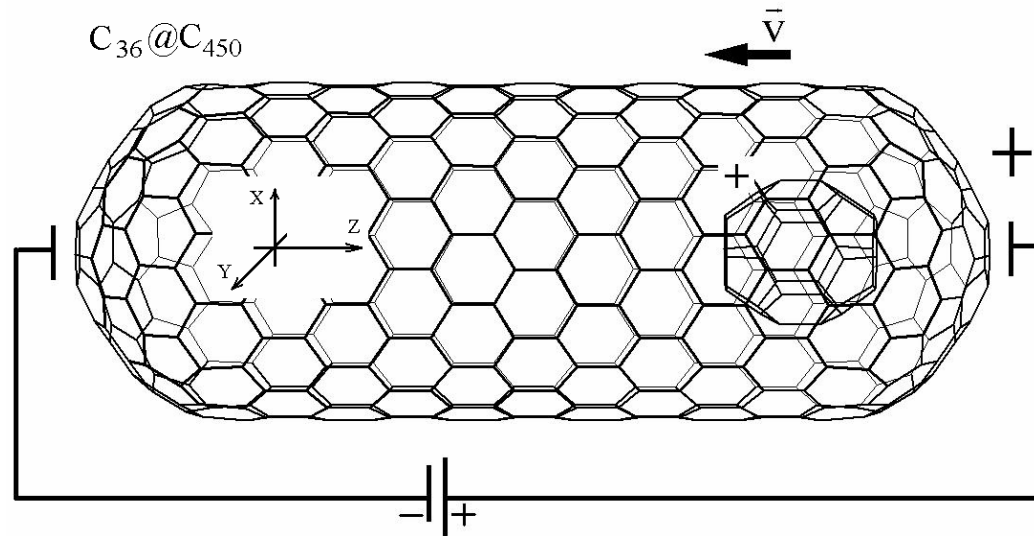
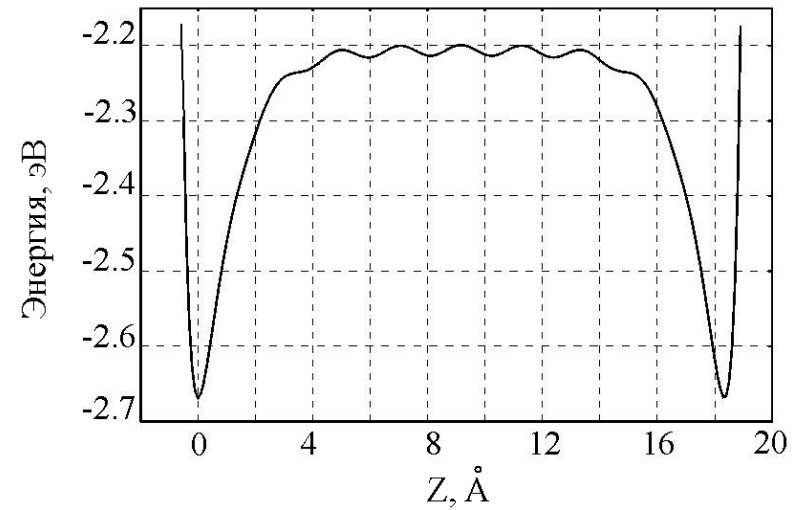


Энергетические параметры взаимодействия молекулы C_{60} с капсулой

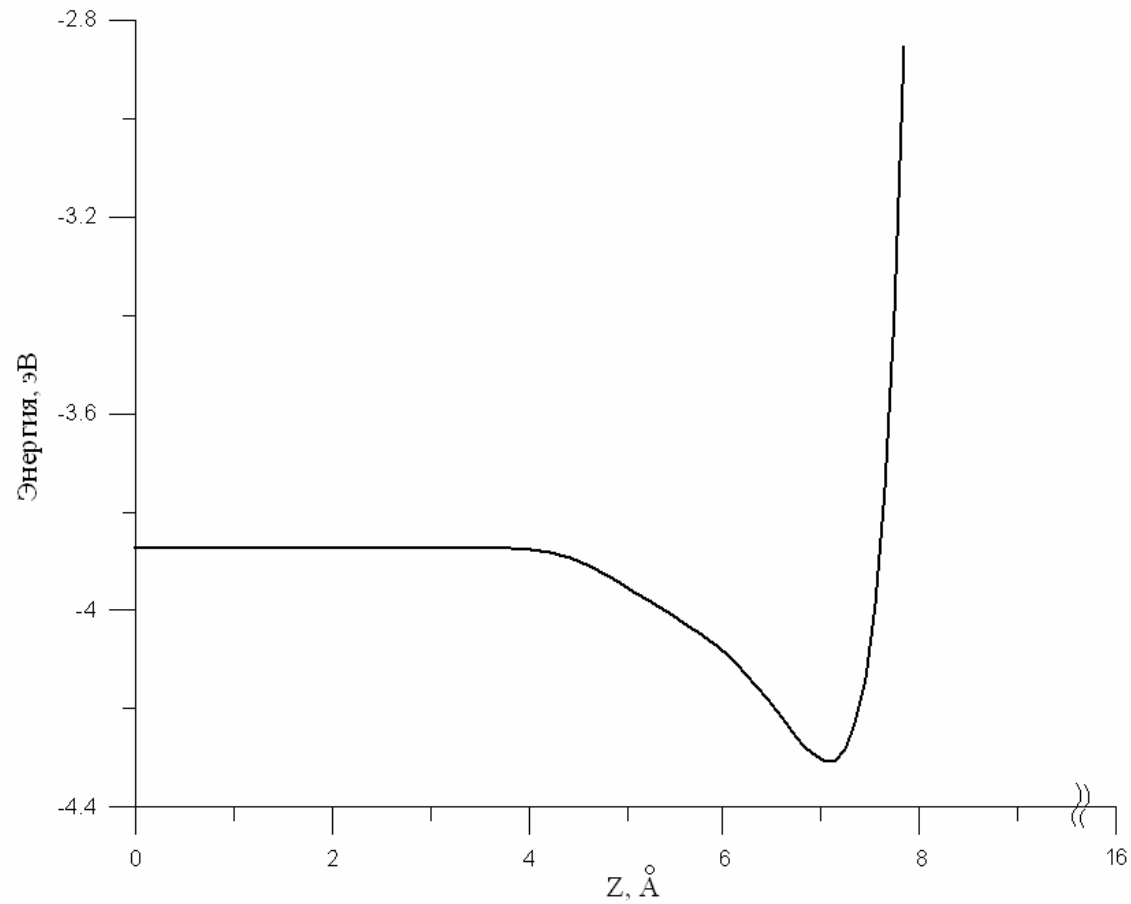
Молекула	$E_{\text{inter}}(1)$, эВ	ΔE_{inter} , эВ	$E_{\text{inter}}(2)$, эВ	$\Delta\phi$, В	F , В/м
$K^+@C_{60}$	-3,682	0,831	-0,910	2,851	$8,0 \cdot 10^8$

Энергия взаимодействия инкапсулированного фуллерена C_{60} с фуллеренами C_{20} в процессе димеризации в модели $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$

Наноэлемент памяти



Изменение энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия фуллерена C_{36} с нанотрубкой C_{450} при поступательном движении вдоль оси симметрии нанотрубки



Изменение энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия при движении C_{60} вдоль оси симметрии нанотрубки C_{450} от середины к фуллереновой шапочке