

05

Равновесные параметры взаимодействия молекулы фуллерена C_{60} с однослойной углеродной нанотрубкой

© С.Ш. Рехвиашвили, М.М. Бухурова

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2018 г.

Вычислен потенциал взаимодействия между молекулой фуллерена C_{60} и однослойной углеродной нанотрубкой. С его помощью рассчитаны равновесное расстояние и энергия связи в зависимости от радиуса нанотрубки и расположения молекулы (внутри и снаружи нанотрубки). Определен минимальный размер нанотрубки, внутри которой может находиться молекула фуллерена. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47005.17267

Гибридные углеродные наноструктуры, состоящие из молекул фуллерена и однослойных углеродных нанотрубок (УНТ), считаются перспективными для применения в электронике и биотехнологиях. Их изучению посвящено довольно большое число экспериментальных и теоретических работ. В [1] впервые были экспериментально обнаружены молекулы фуллерена C_{60} внутри УНТ (в англ. терминологии „reapods“). Структуры получались путем лазерной абляции графита. Радиус УНТ в них соответствовал радиусу молекул фуллерена. В связи с этим логично предположить, что подобные наноструктуры формируются в результате самосборки или определенной самоорганизации при конденсации атомов углерода. Закрепление молекул C_{60} происходит также и снаружи УНТ [2]. Это позволяет рассматривать новый класс наноматериалов — УНТ, одетые в шубу из плотноупакованных молекул фуллерена [3]. В [4–12] теоретически исследовались различные физические свойства системы фуллерен–УНТ. Использовались метод прямого суммирования парного потенциала [4], континуальное приближение для потенциала взаимодействия [5,10–12], метод Монте-Карло [6,9], метод молекуляр-

ной динамики [7] и метод оптимизации [8]. Полученные результаты в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Представляет интерес отдельно рассмотреть задачу о вычислении равновесного расстояния и энергии связи для системы фуллерен–УНТ. Эти параметры должны зависеть от радиуса УНТ и от того, где располагается молекула фуллерена (снаружи или внутри УНТ). Решению этой задачи посвящена настоящая работа. Нами используется метод из [5,10–12].

В континуальном приближении потенциал взаимодействия молекулы фуллерена с УНТ дается выражением

$$U = n_s^2 \int_{\Sigma_2} \int_{\Sigma_1} \phi(r) dS_1 dS_2, \quad (1)$$

где r — расстояние между атомами на поверхностях молекулы фуллерена и УНТ, $\phi(r)$ — парный межатомный потенциал, $n_s = 3.75 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ — поверхностная плотность атомов фуллерена и УНТ. Интегрирование в (1) проводится по сферической и цилиндрической поверхностям взаимодействующих тел. Предполагается, что поверхностные плотности атомов для фуллерена C_{60} и УНТ имеют одно и то же значение. С использованием сферической и цилиндрической систем координат (1) преобразуется к виду

$$U(z) = 4\pi R_N (R_F n_s)^2 \times \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi\left(\sqrt{h^2(\xi, z) + R_N^2 + y^2 + 2\eta R_N h(\xi, z)}\right)}{\sqrt{1 - \eta^2}} dy d\eta d\xi, \quad (2)$$

где

$$h(\xi, z) = \sqrt{z^2 + R_F^2 + 2\xi R_F z},$$

z — расстояние от центра молекулы фуллерена до центра УНТ, R_N — радиус нанотрубки, $R_F = 3.57 \text{ \AA}$ — радиус молекулы фуллерена. Для парного межатомного потенциала воспользуемся формулой

Леннарда–Джонса

$$\phi(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где $D = 3.202 \text{ meV}$ — глубина потенциальной ямы, $r_0 = 3.985 \text{ \AA}$ — равновесное расстояние между двумя атомами углерода [13]. Подставляя (3) в (2) и интегрируя по переменной y , получим

$$U(z) = 3R_N r_0 D (\pi R_F n_s)^2 \left(\frac{21}{64} Y_{11}(z) - Y_5(z) \right), \quad (4)$$

где

$$Y_n(z) = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \left(\frac{r_0}{\sqrt{h^2(\xi, z) + R_N^2 + 2\eta R_N h(\xi, z)}} \right)^n \frac{d\eta d\xi}{\sqrt{1 - \eta^2}}.$$

Заметим, что по аналогии с [10,14] интегралы в (4) могут быть выражены через гипергеометрическую функцию. Однако при проведении численных расчетов это не дает никаких преимуществ: рассчитывать численно определенные интегралы (например, с помощью квадратурных формул) значительно проще, чем суммировать бесконечные ряды.

Если молекула C_{60} находится снаружи УНТ, то при больших расстояниях между ними ($z \gg R_N, R_F$) первым слагаемым в скобках (4) можно пренебречь. Кроме того, переменная η оказывается малой, поэтому из (4) следует

$$U(z) = - \frac{6\pi^3 R_N r_0^6 D (R_F n_s)^2}{z^5}. \quad (5)$$

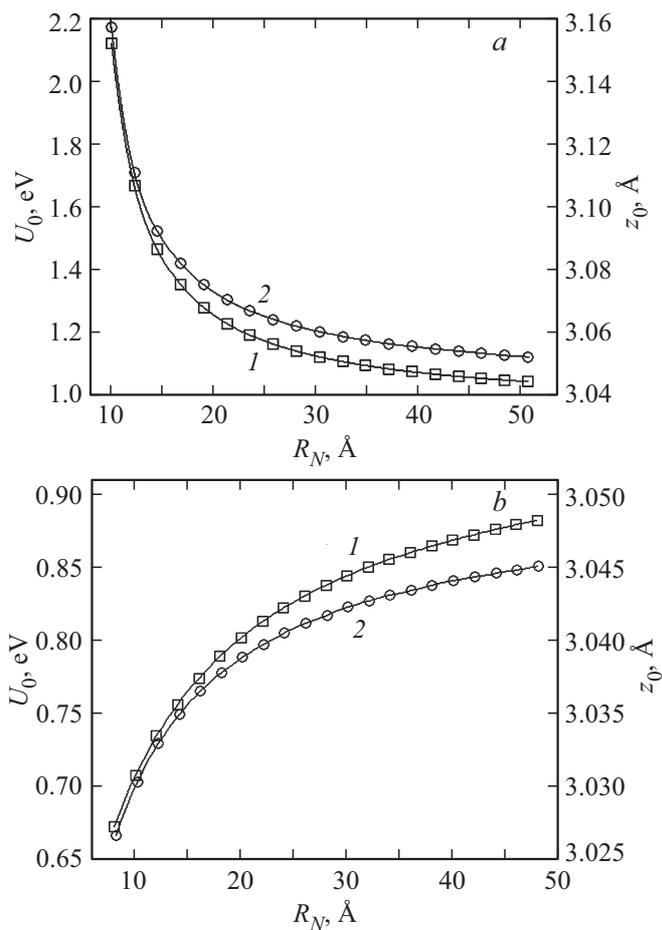
С другой стороны, имеем потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса малой частицы, состоящей из шестидесяти атомов углерода, с тонкой нитью

$$U(z) = - \frac{45\pi n_l C_6}{2z^5}, \quad (6)$$

где n_l — линейная концентрация атомов нити, C_6 — константа взаимодействия Ван-дер-Ваальса двух нейтральных атомов [15]. Сравнивая (5) и (6), находим $C_6 = 2Dr_0^6$, $4\pi R_F^2 n_s = 60$ и $n_l = 2\pi R_N n_s$, что и должно быть.

Перейдем теперь к описанию проведенных численных расчетов. Под расстоянием z далее будет пониматься расстояние между двумя ближайшими точками на поверхностях взаимодействующих тел. Согласно (4), зависимость потенциала взаимодействия для молекулы фуллерена, находящейся внутри УНТ, от радиуса УНТ имеет один минимум. Его положение определяет минимальный радиус УНТ, внутри которой может находиться молекула C_{60} . Численное решение уравнения $dU/dR_N = 0$ дает значение $R_N = 7.1 \text{ \AA}$ и разницу между радиусами $R_N - R_F = 3.53 \text{ \AA}$, что замечательно согласуется с экспериментальными данными и теоретическими оценками работ [1,8,16,17]. Расчетная энергия связи молекулы фуллерена в такой УНТ составляет 5.1 eV . При увеличении радиуса УНТ положение молекулы C_{60} в центре УНТ становится неустойчивым, поскольку соответствует максимуму потенциальной энергии. В результате молекула фуллерена закрепляется вблизи стенки УНТ в точке минимума потенциальной энергии. Это приводит к возникновению зигзагообразных и спиралевидных rearods-структур [10,16,17].

Основной особенностью системы фуллерен–УНТ является то, что равновесное расстояние и энергия связи здесь должны зависеть от радиуса УНТ. Данные параметры определяются на основе решения уравнения $dU/dz = 0$ при различных значениях R_N . Расчеты, проведенные с помощью (4), показывают (см. рисунок, *a*), что для молекулы C_{60} внутри УНТ вблизи ее стенки равновесное расстояние и энергия связи уменьшаются с увеличением радиуса УНТ и стремятся к соответствующим значениям для системы фуллерен–графен: 3.05 \AA и 0.956 eV [18]. Для молекулы C_{60} , которая находится снаружи УНТ, зависимости равновесных параметров от радиуса УНТ проявляются существенно слабее (см. рисунок, *b*). Так, например, при $R_N = 10 \text{ \AA}$ энергия связи здесь меньше в 3 раза. С увеличением радиуса УНТ равновесное расстояние и энергия связи в данном случае возрастают и также стремятся к значениям для системы фуллерен–графен. В целом наши расчеты указывают на то, что в плане устойчивости нанотрубные структуры с молекулами фуллерена внутри являются более предпочтительными для практического использования. Эти структуры по существу представляют собой квазиодномерные кристаллы, с помощью которых можно изучать фундаментальные вопросы физики твердого тела.



Зависимости равновесных параметров взаимодействия молекулы C_{60} , находящейся внутри (а) и снаружи (б) однослойной УНТ, от радиуса УНТ. 1 — энергия связи U_0 , 2 — равновесное расстояние z_0 .

В заключение отметим следующее. В работе в континуальном приближении получена формула (4) для потенциала взаимодействия молекулы фуллерена с однослойной УНТ. С использованием (4)

определен минимальный размер УНТ, в которой может находиться молекула фуллерена, а также рассчитаны зависимости равновесного расстояния и энергии связи в системе фуллерен–УНТ от радиуса УНТ. Обнаружено, что зависимости равновесных параметров взаимодействия от радиуса УНТ наиболее сильно проявляются для молекулы фуллерена внутри УНТ. Физически это объясняется тем, что в данном случае во взаимодействии участвует значительное количество атомов углерода, которые близко расположены друг к другу.

Список литературы

- [1] *Smith B.W., Monthioux M., Luzzi D.E.* // Nature. 1998. V. 396. P. 323–324.
- [2] *Smith B.W., Luzzi D.E.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 321. P. 169–174.
- [3] *Чернозатонский Л.А., Артюх А.А., Демин В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. В. 2. С. 119–126.
- [4] *Qian D., Liu W.K., Ruoff R.S.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10753–10758.
- [5] *Hodak M., Girifalco L.A.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 405–411.
- [6] *Hodak M., Girifalco L.A.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 085405.
- [7] *Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 185502.
- [8] *Yoon M., Berber S., Tomanek D.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 155406.
- [9] *Ulbricht H., Hertel T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 14185–14190.
- [10] *Baowan D., Thamwattana N., Hill J.M.* // J. Phys. A: Math. Theor. 2007. V. 40. P. 7543–7556.
- [11] *Cox B.J., Thamwattana N., Hill J.M.* // Proc. Roy. Soc. A. 2007. V. 463. P. 461–476.
- [12] *Ansari R., Sadeghi F., Alipour A.* // J. Vib. Acoust. 2013. V. 135. P. 051009 (1–10).
- [13] *Palucha S., Gburski Z., Biesiada J.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 704. P. 269–273.
- [14] *Kirsch V.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 311–324.
- [15] *Бараин Ю.С.* // Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. С. 29–39.
- [16] *Ran K., Mi X., Shi Z.J., Chen Q., Shi Y.F., Zuo J.M.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 5450–5457.
- [17] *Simon F., Monthioux M.* Fullerenes inside carbon nanotubes: the peapods // Carbon meta-nanotubes: synthesis, properties and applications. John Wiley & Sons, Ltd. Publ., 2012. P. 273–321.
- [18] *Рехвиашвили С.Ш., Бухурова М.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 569–571.