

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри теоретичних основ високих
технологій проф. Лозовський Валерій Зіновійович
Протокол № ____ засідання кафедри
від “ ____ ” _____ 2022 р.

**ІНКАПСУЛЯЦІЯ ДВОШАРОВИХ НАНОТРУБОК ПАРАМАГНІТНИМИ
МОЛЕКУЛАМИ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності
104 «Фізика та астрономія»
ОП «Фізика нанорозмірних та низьковимірних систем»
Ткаленка Владислава Геннадійовича

Науковий керівник:
доцент кафедри
супрамолекулярної хімії к.х.н.
Михайленко Олексій Володимирович

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Ароматичні графеноподібні поверхні замкнутого типу (літературний огляд).....	5
1.1. Будова і топологія ароматичних поверхонь... ..	5
1.1.1 Фулерени.....	6
1.1.2. Карбонові нанотрубки... ..	6
1.1.2.1. Особливості топології карбонових нанотрубок... ..	8
1.1.2.2. Дво- та багатошарові карбонові нанотрубки... ..	10
1.2 Закон Бугера-Ламберта-Бера	
Розділ 2. Практична частина. Інкапсуляція двошарових нанотрубок парамагнетиками	14
2.1. Дизайн та моделювання комплексів нанотрубка-ліганд.....	14
2.2. Алгоритми розрахунків	14
2.2.1. Метод молекулярної механіки ММ+.....	14
2.2.2. Напівемпіричний метод РМЗ.....	16
2.2.3. Програми та обладнання.....	17
2.2.4. Програмний пакет HyperChem 8.03 Professional.....	17
2.3. Розрахунки комплексів нанотрубок з молекулами кисню... ..	17
2.4. Спектральні дослідження комплексів “нанотрубка@Ligand”... ..	18
2.5. Висновки... ..	21
Загальні висновки... ..	22
Список використаних джерел.	23

ВСТУП

Актуальність теми. Історія формування уявлень про нанотубулярну форму речовини і створення широкомасштабних проектів з синтезу та всебічного дослідження наноструктур бере свій початок з 1985 р., коли експериментальним шляхом Н.Крото, Р.Смоллі, Р.Керл, С.О’Браєн [1] підтвердили структуру класичного фулерену C_{60} . Цей кластер був виділений ними лазерним випаровуванням графіту з подальшою екстракцією та хроматографуванням. Однак, теоретично передбачена можливість існування фулеренів була здійснена раніше радянськими вченими Д.А. Бочваром та Е.Г. Гальперн [2]. Наступні роботи з удосконалення способу та умов отримання проводилися В.Кретчмером, Л.Ламбом, К.Фостірополосом і Д.Хофманом [3], а як метод контролю було застосовано ІЧ-спектроскопію. Величезний бум навколо всебічних досліджень фулеренів привів до того, що в 1991 р. японський учений С.Іджима вперше спостерігав у осаді, що виникав при розпиленні графітового анода в електродуговому розряді, утворення видовжених структур. Ці структури було описано [4] як карбонові нанотрубки (НТ), що є циліндрами, стінки яких утворені скрученими графеновими шарами. Інтенсивне вивчення властивостей НТ привело до відкриття іншого типу Нанотрубки були передбачені та описані у відомому науково-популярному журналі “Химия и жизнь” М.Ю.Корніловим у 1985 році [5].

Актуальність дослідження зумовлена

- 1 Слабким вивченням інтеркальованих двошарових нанотрубок;
- 2 Обмеженими відомостями про вплив інтеркаляту на фізичні властивості двошарових нанотрубок.

Метою роботи є:

- 1 побудувати моделі двошарових нанотрубок з інтеркалятом та дослідити їх взаємодію.
- 2 розрахувати спектри даних комплексів з використанням програми Hyperchem 8.0.

3 Знайти константу стійкості комплексу за даними спектрів поглинання.

Наукова новизна. У роботі вперше теоретично досліджено можливість інкапсуляції вільних молекул парамагнітного Оксигену у міжтрубний простір двошарової карбонової нанотрубки. Проведено комп'ютерне моделювання стійкості комплексу типу «нанотрубка@ліганд» на прикладі структури (5-4)@(10-4) НТ та інтеркалюючого ліганду – молекули O_2 у різному співвідношенні. Встановлено можливість взаємодії π -електронної ароматичної поверхні стінок нанотрубки з подвійним π -зв'язком молекули кисню. Вперше отримано теоретичні УФ-спектри комплексу, які дають можливість співвіднести проміжні рівні ВЗМО кисню і НВМО нанотрубки, що забезпечує електронний перехід між ними, а саме достатню можливість фізичного утримання кисню стінками нанотрубки у міжтрубному просторі. Знайдено константу стійкості комплексу «нанотрубка@ліганд», яка становить 0.07, що вказує на можливість стійкого існування такого комплексу.

Ключові слова: нанотрубки, інтеркалят, БНТ, метод ММ+, метод РМЗ, УФ-спектр, метод Бенеші-Гільденбрандта, константа стійкості.

РОЗДІЛ 1

АРОМАТИЧНІ ГРАФЕНОПОДІБНІ ПОВЕРХНІ ЗАМКРЕНОГО ТИПУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Відомо, що Карбон має чотири алотропні модифікації: алмаз, графіт, карбін – добре вивчені, і фулерени (нанотрубки, нанокільця) – відкриті два десятиліття тому (рис.1.1).

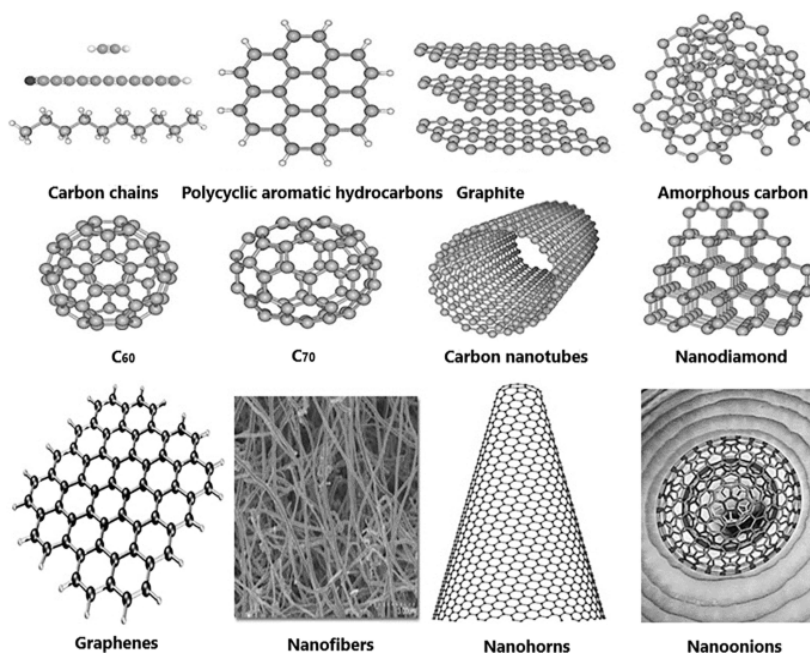


Рис. 1.1. Алотропні модифікації карбону

Наявність sp^2 -гібридизованих атомів Карбону дала можливість віднести останні до органічних сполук. Здавалося, що ці структури не мають функціональних груп, таких як, наприклад, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ і т.д., але їх реакції подібні до реакцій ароматичних сполук. Для фулеренів, нанотрубок і нанокільць характерні реакції приєднання, наприклад, вільних органічних радикалів, \bar{e} , H_2 , F_2 і т.п. Вони мають неплоску будову, тому називаються квазіароматичними, тобто такими, що схожі на ароматичні.

Фулерени, НТ і НК мають замкнену 3D поверхню – звідси й усталений термін “замкнені ароматичні поверхні” (ЗАП).

1.1 Будова і топологія ароматичних поверхонь

1.1.1 Фулерени

Терміном “фулерени” називають замкнені кластери типу C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , і т.д., у яких усі атоми Карбону знаходяться на сферичній поверхні (рис. 1.2). У цих молекулах атоми Карбону розташовані у вершинах шестикутників або п'ятикутників, які вкривають поверхню сфери або сфероїда.

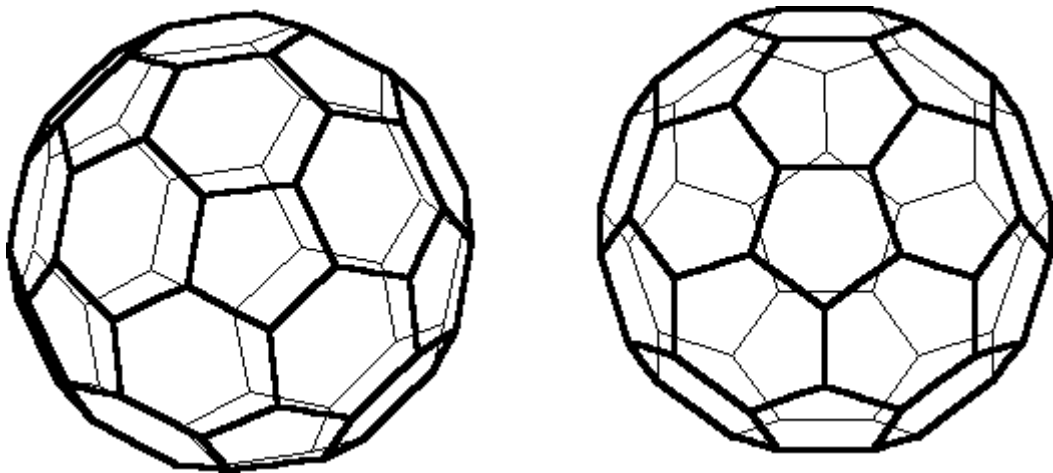


Рис. 1.2. Фулерени C_{70} і C_{60} .

1.1.2 Карбонові нанотрубки

Нанотрубка – порівняно молодий термін. Це згорнута у вигляді циліндра шестикутна графенова сітка (рис.1.14).

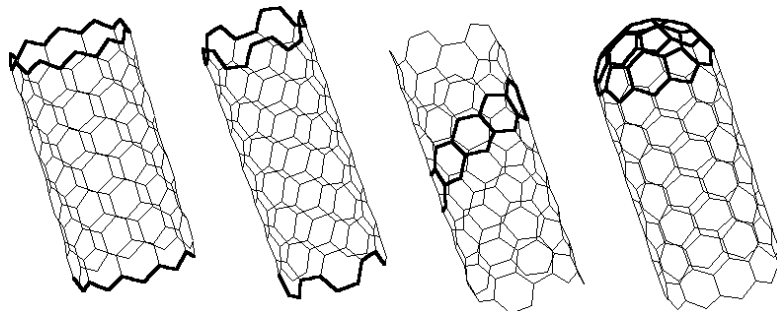


Рис. 1.14. Типи одношарових карбонових НТ (остання НТ має ковпачок)

Діаметр НТ має величину, що вимірюється нанометрами (10^{-9} м), що зумовлює їхню назву, Це найтонші в природі трубки. Нанотрубки можна

вважати справжньою макромолекулярною системою з відомою архітектурою – ідеальними графеновими оболонками. Такі структури називають одношаровими (однооболонковими) карбоновими нанотрубками (ОНТ). Якщо система побудована з коаксіально розміщених циліндрів, то такі структури називають багатшаровими карбоновими нанотрубками (БНТ).

Практично одночасно з синтезом перших карбонових НТ було проведено серію теоретичних робіт з моделювання їх електронної структури [6-8], де було встановлено основні закономірності електронної та атомної будови НТ.

Головним результатом даних досліджень стало передбачення можливості існування наноструктур сталого складу в двох станах – у напівпровідниковому та металічному залежно від геометрії стінок карбонової трубки. Цей факт стимулював подальший розвиток теоретичних моделей нанотубулярних форм інших речовин, а також зумовив проведення великої кількості синтетичних робіт та робіт з матеріалознавства в царині тубулярних наноформ речовини.

Одношарові і багатшарові НТ можуть бути як відкритими з кінців, причому в рамках розрахункових моделей ці форми є протяжними ідеальними циліндрами нескінченної довжини, так і замкненими, коли циліндри містять на одному або обох кінцях ковпачки – кінцеві структури різної топології, що замикають НТ (рис.1.14, права структура).

Як було зазначено вище, стінки НТ утворюють шестикутні кільця атомів Карбону (C_6), тип атомного упорядкування яких збігається з типом упорядкування у графеновій сітці. Шестикутники можуть утворювати як замкнені кільця, де зв'язки С—С перпендикулярні осі циліндра, так і різноманітні гелікоїдальні структури зі спіральним типом упорядкування атомної геометрії вздовж осі НТ C_∞ . На прикладі замкнених карбонових нанотрубок, де кінцевими групами є напівсфери фулерену C_{60} , автори [9] ілюструють принципи формування двох типів НТ, що отримали назву фулеренових нанотрубок. Ці кінцеві групи можна одержати, “розрізаючи” фулерен C_{60} таким чином, що площа перерізу міститиме 9 або 10 атомів

Карбону (рис.1.15). У цьому випадку говорять про “кріслоподібні” (конфігурація “armchair”), та “зигзагоподібні” (конфігурація “zigzag”) зрізи.

1.1.2.1 Особливості топології карбонових нанотрубок

Виділяють два основні види карбонових НТ: “кріслоподібні” та “зигзагоподібні” нанотрубки (рис.1.16)

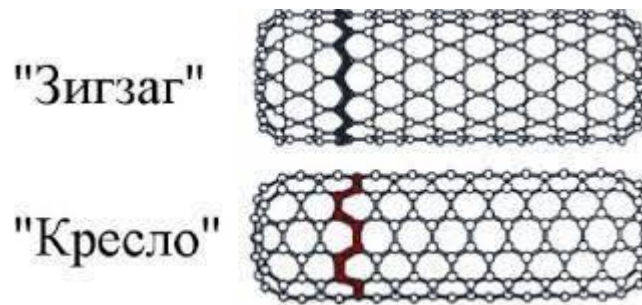


Рис.1.15. Типи НТ і відповідних ковпачків *A*- та *Z*-НТ.

Використовуючи базисні вектори графенової сітки *a*, *b* та вводячи хіральний вектор $c_h = na + mb$ (рис.1.16), можна описати основні геометричні параметри карбонової нанотрубки, що утворюється при скручуванні стрічки, вирізаної з графенової сітки.

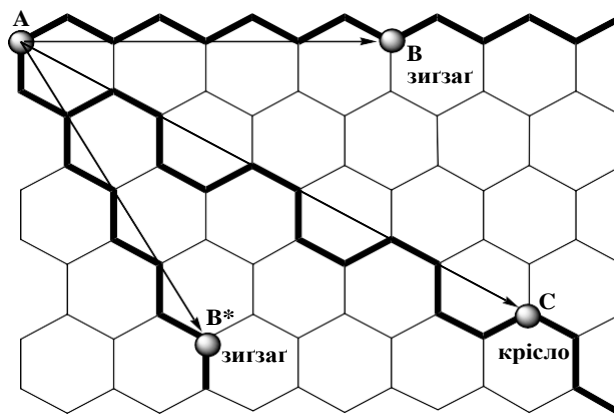


Рис.1.16. Спосіб утворення двох канонічних типів ОНТ (жирні лінії).

Тоді основними характеристиками геометрії НТ є її діаметр (*d*) та тип гелікоїдального атомного упорядкування (хіральність), який визначається хіральним кутом φ . Оскільки *d* і φ однозначно зв'язані з базисними векторами графенової площини індексами *n* та *m*, останні в літературі використовують для позначення структури НТ – (*n,m*) НТ.

Елементарну комірку НТ будують за допомогою вектора трансляції T , який задає одновимірну періодичність структури (рис.1.17). Детальніше питання симетрії карбонових НТ та їх зв'язки з енергетичною зонною структурою розглядаються, зокрема, в роботі [10].

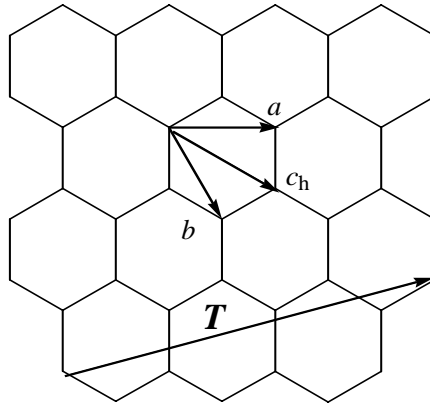


Рис. 1.17. Базисні вектори графенової сітки a , b , c_h та вектор трансляції T .

У рамках використаного формалізму всі НТ можна розділити на дві групи – ахіральні та хіральні (n,m) НТ. Тоді розглянуті раніше НТ належать до групи ахіральних нанотрубок ($\square = 0^\circ$ або 30°), які включають зигзагоподібні $((n,0)$ або $(0,n)$ НТ, $\square = 0^\circ$) та кріслоподібні $((n,n)$ НТ, $\square = 30^\circ$) трубки. Як видно з рис.1.14, у зигзагоподібних НТ $(n,0)$ (перша структура) зв'язки С–С орієнтовані паралельно, у кріслоподібних НТ (n,n) (друга структура) – перпендикулярно до осі циліндра. Загальний принцип кодування карбонових НТ зображено на рис.1.18.

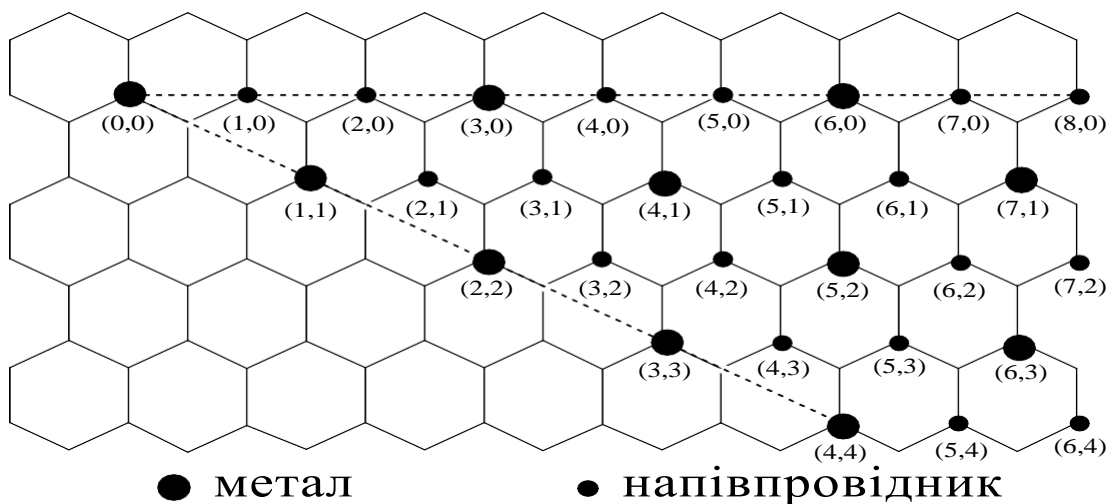


Рис.1.18. Принцип кодування карбонових НТ. Металічні та напівпровідникові нанотрубки.

1.1.2.2. Дво- та багат шарові карбонові нанотрубки

Складніше описати геометрію багат шарових НТ. Найпростішою моделлю БНТ може стати система коаксіальних циліндрів одношарових нанотрубок (“матрьошка”), що зберігають ідеальну циліндричну форму та розміщені одна від одної на відстані, близькій до міжшарової відстані у графіті, а також модель “рулону” або “скрученого килиму” (рис.1.19).

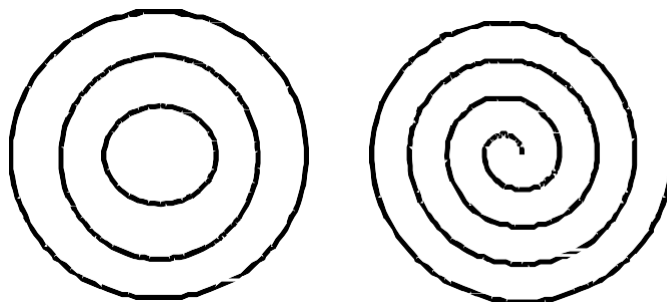


Рис.1.19. Геометрія багат шарових НТ: а) “матрьошка”; б) “рулон”.

У випадку багат шарових НТ використовують формалізм, розвинутий для ОНТ, поширюючи його на систему циліндрів. При цьому основне питання полягає в принципах взаємного “упакування” ОНТ, найпростішими з яких є способи упакування моношарів у графіті за типом: ААА..., АВАВАВ..., АВСАВС... тощо, як показано на рис.1.20.

Детальний геометричний опис рулоноподібних БНТ було зроблено в роботі [11], де обговорювалося упакування кристалів НТ, міжатомні та міжатубулярні відстані залежно від способу скручування планарної сітки в рулон. У той самий час, як сказано в роботі [11], наявний експериментальний матеріал не дозволяє віддати перевагу будь-якій з перелічених моделей БНТ.

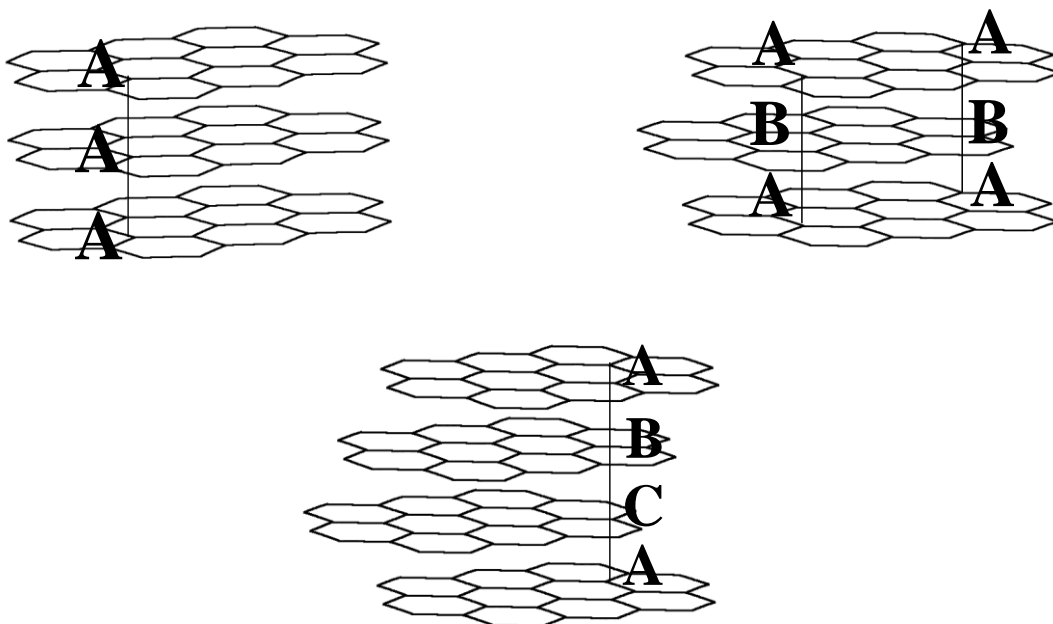


Рис 1.20. Способи упакування моношарів у графіті за типом: AAA... ABABAB...
ABCABC... .

Що стосується багат шарових НТ, то через очевидну складність їх опису з довільним числом оболонок, а також можливість існування різних структурних варіацій, як правило, обмежуються розглядом двох циліндричних трубок у системі “матрьошка”.

1.2 Хвильові явища. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Електромагнітна хвиля при проходженні через середовище послаблюється внаслідок поглинання і розсіяння. Поглинання світла – це явище зменшення енергії світлової хвилі при її поширенні в речовині, що відбувається внаслідок перетворення енергії хвилі у внутрішню енергію речовини. Поглинання світла може викликати нагрівання речовини, збудження і іонізацію атомів або молекул, фотохімічні реакції і інші процеси в речовині.

Розсіювання світла – явище перетворення світла речовиною, що супроводжується зміною напрямку поширення світла і що виявляється як невласне свічення речовини, обумовлене вимушеними коливаннями електронів в атомах розсіює середовища під дією падаючого світла. Воно відбувається в оптично неоднорідному середовищі, показник заломлення якої змінюється

стрибками від точки до точки середовища внаслідок флуктуацій щільності середовища (молекулярне розсіювання), або за рахунок присутності в середовищі сторонніх малих часток (каламутнь - дим, туман, емульсії і ін.). Розсіювання світла в каламутних середовищах на частинках, розміри яких малі в порівнянні з довжиною хвилі, називається явищем Тиндаля. Теорія молекулярного розсіювання розрідженими газами була розвинена польським фізиком М. Смолуховським; а рідинами - А. Ейнштейном.

Закон ослаблення світла був експериментально встановлений французьким вченим П. Бугером і згодом теоретично виведений німецьким вченим І. Ламбертом.

Отже, частина світла, проходячи через розчин, має здатність поглинатися. Щоб дізнатися у скільки зменшиться інтенсивність світла при проходженні світла користуються законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

де I (Вт/см²) – початкова інтенсивність потоку, I_0 (Вт/см²) - інтенсивність потоку на виході, x (см) — товщина розчину, α – так званий коефіцієнт поглинання, який залежить від довжини хвилі [12]. Суть цього закону полягає в тому, що для монохроматичного світла коефіцієнт поглинання α не залежить від інтенсивності світла.

У свою чергу коефіцієнт поглинання α може бути записаний як:

$$\alpha = \epsilon C$$

Де ϵ (л/(моль*см)) — коефіцієнт екстинції, показує наскільки сильно речовина поглинає світло заданої довжини хвилі. C (моль/л) — концентрація речовини

Таким чином, закон Бугера-Ламберта в принципі можна застосувати для всього діапазону електромагнітних випромінювань видимого світла, інфрачервоних і ультрафіолетових променів, радіохвиль, рентгенівських і гамма - променів. Однак при його практичному застосуванні слід врахувати, що при деяких умовах він може мати лише наближений характер. Коефіцієнт ослаблення залежить від довжини хвилі світла і закон Бугера-Ламберта

справедливий для монохроматичного світла, якщо частота світла далека від резонансу з частотами коливань електричних зарядів в атомах речовини.

Ми ж зупинилися на УФ-діапазоні, оскільки нанотрубка не має класичних хімічних функціональних груп чи груп атомів, які при взаємодії могли б змінюватися чи заміщуватися, чи приєднуватися. А це значить, що використання інфрачервоного діапазону частот чи радіочастот, наприклад спектроскопії ЯМР, не дозволило б помітити тонку структурну взаємодію π -зв'язку кисню з ароматичною π -системою нанотрубки.

Розділ 2 Практична частина. Інкапсуляція двошарових нанотрубок парамагнетиками

2.1 Дизайн та моделювання комплексів нанотрубка-ліганд

В цій роботі позначення комплексів мають вигляд:

$$\{\text{внутрішній шар}\}@\{\text{зовнішній шар}\}_{\text{кількість молекул } O_2}$$

де внутрішній шар і зовнішній шар позначають кількість структурних одиниць графенового листа, з якого скручується нанотрубка. Наприклад трубка зроблена з графенового листа зображеного на рис. 2.1 буде мати запис (5-3)

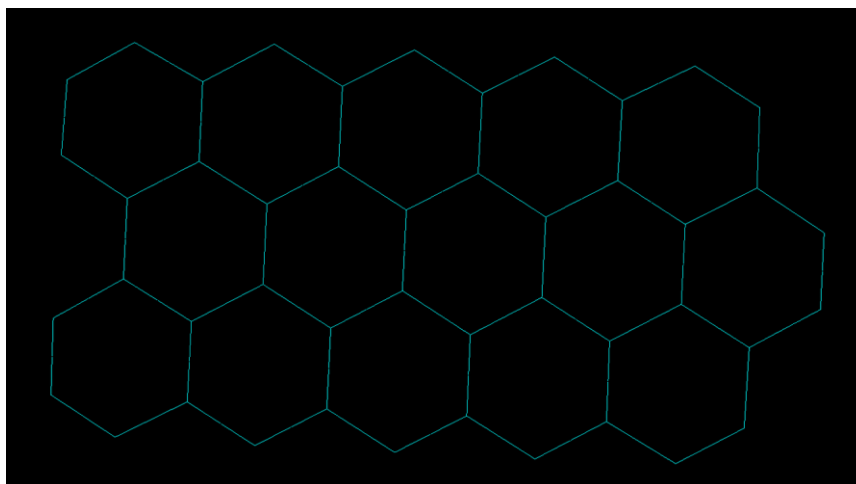


Рис.2.1 Приклад графенового листа

2.2 Алгоритми розрахунків

2.2.1 Метод молекулярної механіки ММ+

Розрахунки методом молекулярної механіки чи силового поля ґрунтуються на простій моделі молекули, взятої з класичної механіки.

На першій стадії розрахунку за методом молекулярної механіки визначаються довжини зв'язків, валентні й торсійні кути у вихідній моделі молекули. Отримані значення вводять у різні рівняння потенційної функції, з

метою визначення початкової стеричної енергії молекули, що є сумою потенційних енергій, розрахованих для усіх зв'язків, валентних та торсійних кутів, пар незв'язаних атомів тощо. Треба зазначити, що обчислена таким чином стерична енергія має значення тільки в рамках даного силового поля. Оскільки в процесі оптимізації структури всі інші фактори є постійними, досить встановити мінімум стеричної енергії. Оптимізація геометрії здійснюється за методом Ньютона-Рафсона з аналітичним обрахунком других похідних енергії молекули за її геометричними параметрами.

Для подальших квантово-хімічних розрахунків розв'язують рівняння Хартрі-Фока-Рутаана (метод самоузгодженого поля). При цьому виникає великий обсяг розрахунків, пов'язаний, в основному, з обчисленням інтегралів кулонівського відштовхування електронів (I_{ij}). Це веде до того, що 95% розрахункового часу витрачається на визначення інтегралу (I_{ij}). У зв'язку з цим, подібного роду розрахунки на сучасних комп'ютерах все одно вимагають багато часу. Треба також зазначити, що метод Хартрі-Фока-Рутаана не враховує електронної кореляції. Введення ж конфігураційної взаємодії (крім детермінанта основної конфігурації, використовуються інші детермінанти, що описують збуджені стани) сильно ускладнює і без того трудомістку обчислювальну схему. Таким чином, стає очевидною необхідність спрощення рівняння Рутаана з метою зменшення витрат машинного часу, а також включення кореляційної енергії (у неявному вигляді) у спрощені теоретичні моделі.

Стандартною схемою спрощення квантово-хімічних розрахунків є використання напівемпіричних методів. У них нехтують основною частиною (або усіма) молекулярних інтегралів кулонівської взаємодії. Крім того, основні інтеграли K_{ij} точно не обчислюються, а використовуються параметри, які калібруються так, щоб отримати найкраще узгодження розрахованих та експериментальних властивостей чи досягти збігу результатів, отриманих за *ab initio* розрахунком. Частіше за все, у напівемпіричних методах використовують *валентне наближення*, згідно з яким при розкладі МО у ЛКАО враховують

тільки електрони і відповідні ним орбіталі валентної оболонки. Внутрішні електрони вважаються локалізованими на відповідних атомних орбіталях і утворюють неполяризований каркас. Звичайно, результати напівемпіричних розрахунків не здатні досить точно відобразити всі хімічні та фізичні властивості молекул, оскільки підбір параметрів здійснюється за однією або двома властивостями. У зв'язку з цим існує низка параметризаційних методик, що задовільно описують певну властивість чи групу властивостей.

Після досягнення збігу розрахунку методом ММ+ (тобто після того, як у процесі оптимізації геометрії значення перших похідних стає близьким до нуля, а енергія і структура молекули стають постійними при переході до наступної ітерації) програма видає підсумкові значення стеричної енергії та геометричних параметрів молекули. В подальшому оптимізовану структуру використовують у квантово-хімічних розрахунках.

2.2.2 Напівемпіричний метод РМЗ

Використаний у даній роботі напівемпіричний метод РМЗ (Parameterized Model Revision 3) базується на розв'язанні рівняння Хартрі-Фока в наступному наближенні:

- Базис складається з лінійної комбінації s і p одноелектронних атомних орбіталей слейтерівського типу для валентних електронів;
- Основні електрони окремо не розглядаються, а тільки змінюють ефективні заряди ядер. Так, ядро атома Карбону має ефективний заряд $+4$ ($+6-2$ електронів);
- Велика кількість двохелектронних кулонівських та обмінних інтегралів враховується у вигляді параметрів.

Основні відмінності метода РМЗ від інших полягають у різній параметризації. Метод параметризувався для найкращого збігу розрахункових і експериментальних теплот утворення молекул. РМЗ добре зарекомендував себе при оптимізації геометрії систем і при розрахунку теплот утворення. Добре

відтворюються енергетичні спектри розрахованих сполук. Вважається, що метод PM3 задовільно описує водневий зв'язок.

2.2.3 Програми та обладнання

Усі розрахунки в даній роботі проводилися з використанням програмного пакету Hyperchem 8.0. Візуалізація спектрів та обробка даних проводилась з використанням мови програмування Python 3.8.

2.2.4 Програмний пакет HyperChem 8.03 Professional

Програмний пакет HyperChem 8.03 Professional призначений для побудови (візуалізованого введення параметрів) структури та для подальших розрахунків вищеописаними методами.

Найбільш використовувані функції виведені з головних меню на панель інструментів. Головне меню установок “Setup” для розрахунку методом MM+ включає атомні заряди та диполі зв'язків (змінювані параметри), а також вибір алгоритму розрахунків окрім MM+, ще й AMBER, BIO+, OPLS (рис.3.1). Для параметрів PM3 розрахунку використовують методику, зображену на рис.3.2.

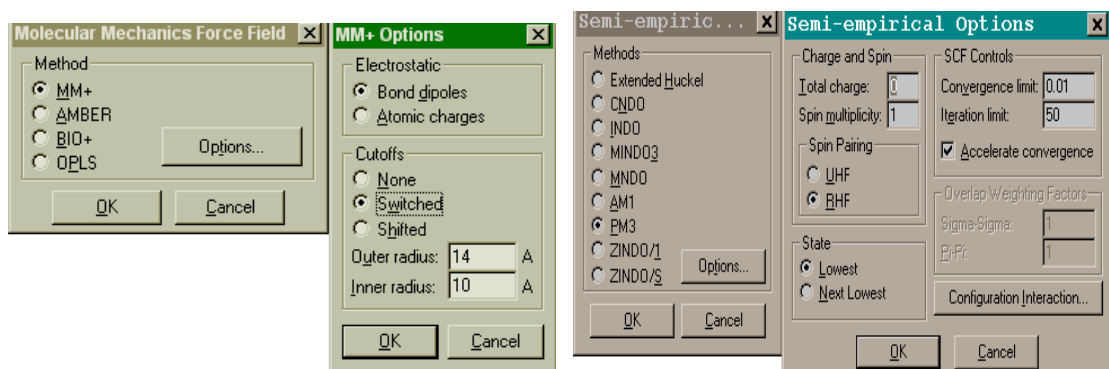


Рис.2.2. Умови MM+ розрахунків. Рис.2.3. Умови PM3 розрахунків.

2.3 Розрахунки комплексів нанотрубок з молекулами кисню

Базова нанотрубка зображена на Рис. 2.2 має форму (5-4)@(10-4) і містить 125 атомів Карбону. Даний комплекс був отриманий у Hyperchem 8.0 таким чином:

- Побудова двох графенових шарів на відповідну кількість атомів Карбону для кожного шару;
- Скручування графенових шарів у трубки та їх коаксіальне розміщення;
- Оптимізація отриманої структури механічним методом MM+.

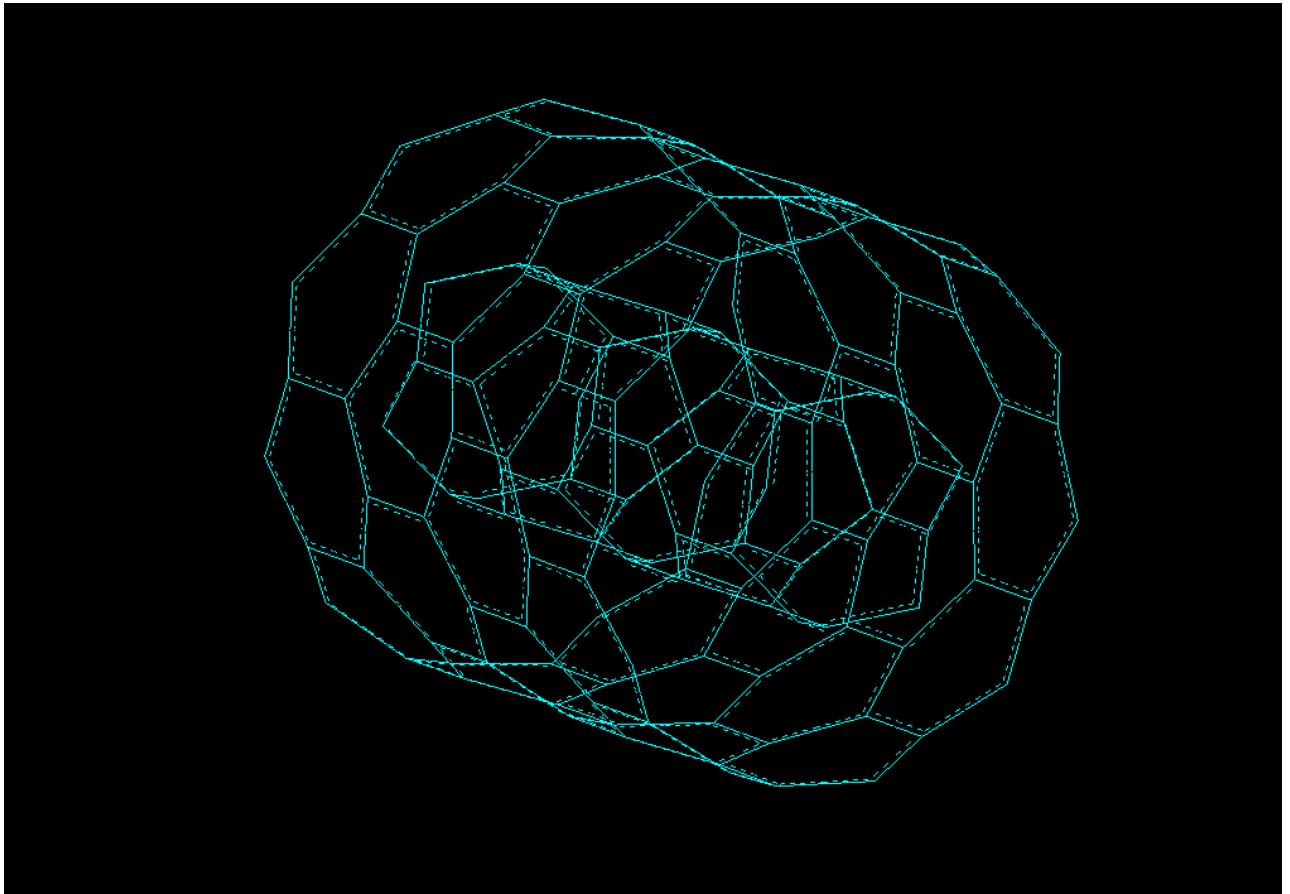


Рис. 2.4. Базова модель двошарової нанотрубки

Між стінками нанотрубки було інкапсульовано по черзі 2-4 молекул O_2 , отримані комплекси були оптимізовані методом PM3. В результаті було отримано три комплекси:

- (5-4)@(10-4)_2O₂
- (5-4)@(10-4)_3O₂
- [\(5-4\)@\(10-4\)_4O₂](#),

для яких далі розраховувались УФ-спектри.

2.4 Спектральні дослідження комплексів “нанотрубка@Ligand”

Розраховані спектри даних комплексів за допомогою програми Hyperchem 8.0. Відповідні результати показані на рис. 2.3.

Серед даних піків треба ідентифікувати саме ті, які відповідали б взаємодії інтеркаляту з самою нанотрубкою. Дана взаємодія є набагато слабшою за взаємодію атомів Карбону у нанотрубці чи взаємодію атомів кисню між собою. Потрібні нам піки знаходяться в діапазоні 200-210 нм (рис. 2.4).

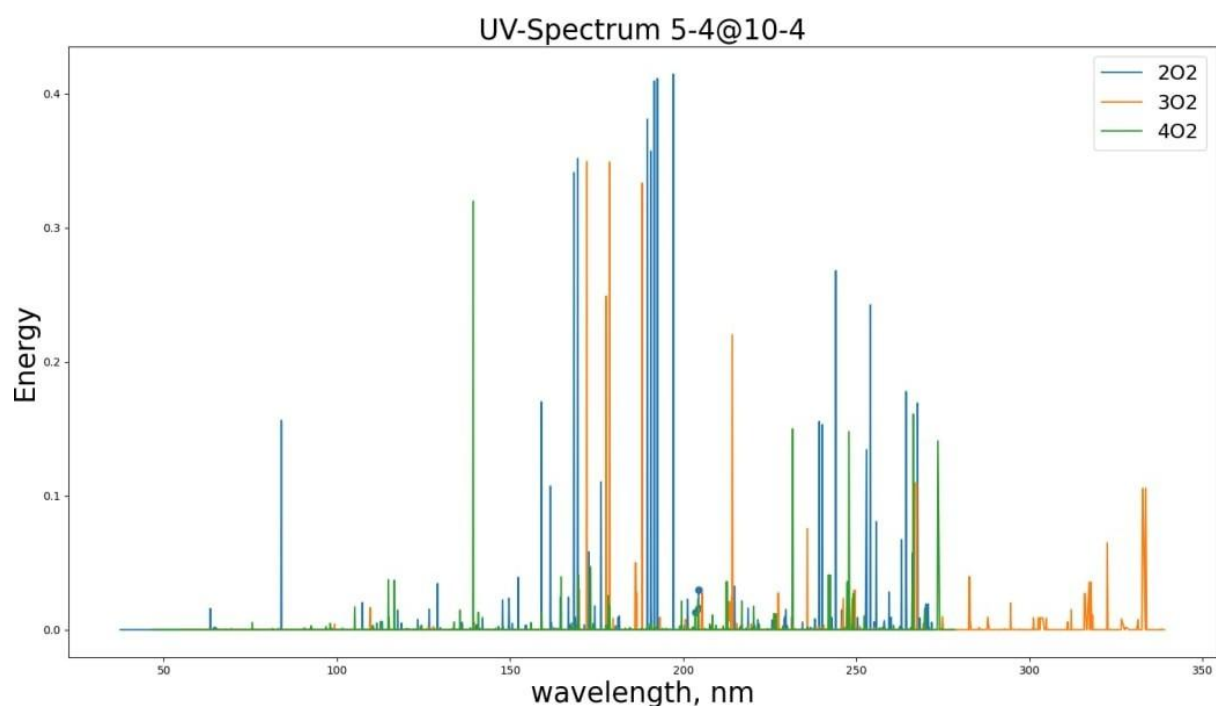


Рис. 2.5. Спектри досліджуваних комплексів

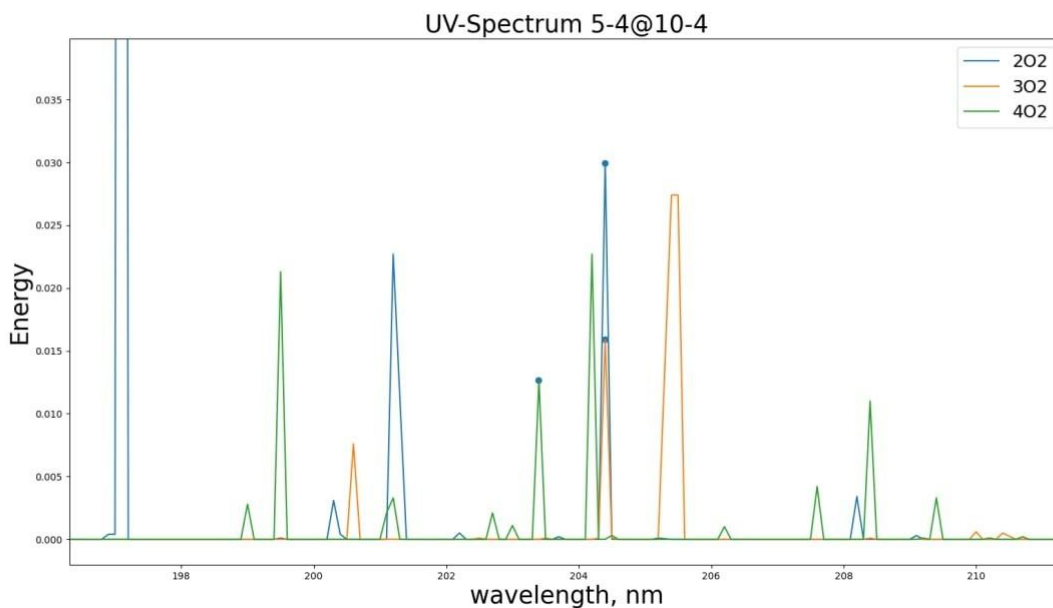


Рис. 2.6. Піки, які відповідають за взаємодію інтеркаляту з трубкою

Для відповідних трьох піків, показаних вище, спостерігається зменшення енергії зі збільшенням кількості молекул інтеркаляту. Ці енергії становлять 0.02994, 0.01691, 0.01265 відповідно.

Для розрахунку константи стійкості комплексу використовують модифікований метод Бенеші-Гільденбрандта, який полягає в побудові графіка у відповідних координатах (Рис. 2.5)

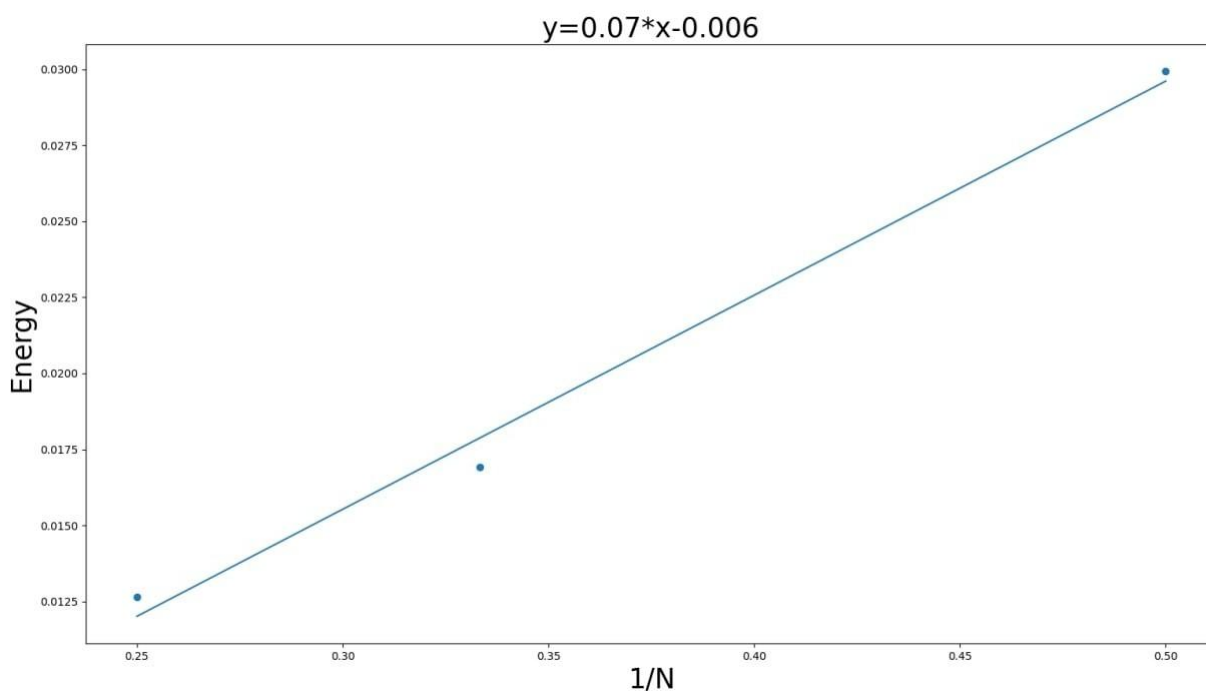


Рис. 2.5 Апроксимація даних зі спектрів поглинання.

Комплекси з перенесенням заряду (між нанотрубкою і киснем) відносяться до великої групи молекулярних комплексів, що виникають за рахунок слабких взаємодій донорно-акцепторного характеру. Відповідно до теорії Меллікена, КПЗ складу 1:1 можна розглядати як «резонансний гібрид» двох структур: без зв'язку (DA) та донорно-акцепторної (D⁺-A⁻), причому основний електронний стан КПЗ представлений переважно структурою без зв'язку, а електронно-збуджений – донорно-акцепторною структурою. Перехід КПЗ з основного у збуджений стан пов'язаний із перенесенням заряду. У нормальних умовах КПЗ мало стійкі. У ряді випадків основним доказом утворення КПЗ є поява в спектрі розчину смуги, яка або відсутня в спектрах вихідних компонентів, або та, яка у спектрі вихідної речовини змінилася при додаванні іншої речовини.

У нашому випадку, подальша обробка результатів у лінійних координатах адаптованого методу Бенеші-Гільденбрандта (формула 3.5) показала, що константа стійкості комплексу типу “донор-акцептор” між карбоною нанотрубкою (D) та киснем (A)

$$1/\Delta\delta = 1/(\delta_{DA} - \delta_A) K_{ass} [D] + 1/(\delta_{DA} - \delta_A), \quad (3.5)$$

де A – “акцептор”, D – “донор”, DA – комплекс, [D] – поточна концентрація “акцептора”, $\Delta\delta = \delta_{спостер.} - \delta_A$, має значення 0.7, що вказує на стійкість даного комплексу, $k_{кор} = 0,997$

2.5. Висновки

Побудовані УФ-спектри для комплексів (5,4)@(10,4) з молекулами кисню, використовуючи програмний пакет Nuregchem 8.0. Розраховано константу стійкості для комплексів з використанням адаптованого методу Бенеші-Гільдебрандта.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Наведена теоретична інформація про карбонові нанотрубки, їх морфологію та будову.
2. Описано роботу чисельних методів розрахунків, таких як ММ+ та РМЗ. Були змодельовані комплекси нанотрубка-ліганд з головною трубкою (5,4)@(10,4) з молекулами кисню, змінюючи їх кількість з двох до чотирьох. Отримані моделі були оптимізовані методом ММ+.
3. Розраховані теоретичні УФ-спектри даних комплексів, була продемонстрована залежність енергії взаємодії зі зміною кількості інтеркаляту.
4. Для розрахунку константи стійкості комплексу було використано модифікований метод Бенеші-Гільденбрандта, який полягає в побудові графіка у відповідних координатах. В результаті було отримано константу стійкості зі значенням 0.07, що вказує на теоретично можливе існування данного комплексу в звичайних умовах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀ Buckminster-Fullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162-163.
- 2 Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбо-s-икосаэдре // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610-612.
- 3 Krätschmer W., Lamb L.D, Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: A New Form of Carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-358.
- 4 Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
- 5 Корнилов М.Ю. Нужен трубчатый углерод // Химия и жизнь. – 1985. – № 8. – С. 22-23.
- 6 Ugarte D. Curling and Closure of Graphitic Networks Under Electron-Beam Irradiation // Nature. – 1992. – № 359. – P. 707-709.
- 7 Howard J.B., Chowdhury K.D., Van der Sande J.B. Carbon Shells in Flames // Nature. – 1994. – № 370. – P. 603.
- 8 Lin Y.-L., Nori F. Electronic Structure of Single- and Multiple-Shell Carbon Fullerenes // Phys.Rev. – 1994. – Vol. 49. – № 7. – P. 5020-5023.
- 9 Lenosky Th., Gonze X., Teter M., Elser V. Energetics of Negatively Curved Graphitic Carbon // Nature. – 1992. – № 355. – P. 333-335.
- 10 Terrones H., Mackay A.L. Triply Periodic Minimal Surfaces Decorated With Curved Graphite // Chem.Phys.Lett. – 1993. – Vol. 207. – № 1. – P. 45-50.
- 11 Charlier J.C., Michenaud J.P. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes // Phys.Rev.Lett. – 1993. – № 70. – P. 1858-1864.
- 12 Д.В.Сивухин Общий курс физики, Т.IV Оптика, P. 550