

6. Zhang G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / G. Zhang, M. Liu // The Journal of Materials Science. – 1999. – Vol. 34. – P. 3213–3219.
7. SnO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties / Paulo G. Mendes, Mario L. Moreira, Sergio M. Tebcherani [et al.] // The Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – № 14. – P. 750–758.

Самсоненко М. М., Халамейда С. В., Скубішевська-Земба Я.

## МОДИФІКУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДУ ТА ОКСИГІДРОКСИДУ ОЛОВА (IV)

*Чотири серії зразків оксиду та оксигідроксиду олова (IV) було модифіковано за допомогою механохімічної та мікрохвильової обробки. Досліджено фізико-хімічні властивості всіх зразків за допомогою рентгенофазового аналізу, диференційного термічного аналізу, методів дослідження поруваної структури, електронної (UV-Vis) спектроскопії. Фотокаталітичні властивості дослідних зразків вивчалися в реакціях фотодеструкції водних розчинів барвників (Сафранін Т, Родамін Б) при опроміненні у видимій області. Дослідження показали, що після проведення механохімічної обробки перших трьох серій зразків в атмосфері повітря питома поверхня знижується, а у воді залишається майже незмінною. У результаті мікрохвильової обробки питома поверхня зростає, спостерігається упорядкування кристалічної структури.*

*В усіх випадках формується мезо-макропорувата структура. Усі зразки показали високу фотокаталітичну активність при фотодеструкції Родаміну Б та Сафраніну Т.*

**Ключові слова:** оксид та оксигідроксид олова (IV), механохімічна обробка, мікрохвильова обробка, об'єм пор, питома поверхня, фотокаталітична активність.

*Матеріал надійшов 12.01.2016*

УДК 547.1+544.1

Михайленко О. В.

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ТИПУ «ГІСТЬ–ГОСПОДАР» МІЖ ДВОШАРОВИМИ КАРБОНОВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА БІС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДІЄНІЛ)КОБАЛЬТОМ

*З використанням методів молекулярної механіки ММ+, напівемпіричного квантово-хімічного РМЗ та Monte-Carlo досліджено характер розташування молекул біс(η<sup>5</sup>-циклопентадієніл)кобальту у двошаровій (5,5)@(10,10) карбоновій нанотрубці (ДКНТ) залежно від концентрації інтеркаляту і температури інтеркалювання. Зі зростанням температури (понад ~490 K) відбувається поступове руйнування утворених зв'язків з екструзією міжтрубного інтеркаляту. Подальше підвищення температури до 650–750 K характеризується зовнішньоповерхневою десорбцією інтеркаляту та вришті-решит стабілізує досліджувану наносистему загалом, зберігаючи лише внутрішньотрубний інтеркалят. Розраховано УФ-спектри (5,5)@(10,10) ДКНТ залежно від концентрації інтеркаляту та визначено константу асоціації системи, яка становить 76,8 л·моль<sup>-1</sup>.*

**Ключові слова:** інтеркалювання, кобальтоцен, двошарова карбонова нанотрубка, комплекс типу «гість–господар», сорбція, екструзія, термодинамічна стабільність, константа асоціації.

© Михайленко О. В., 2016

## Вступ

Унікальність фізичних властивостей багат шарових наносистем (зокрема нанотрубок) є предметом особливого інтересу останніми роками. Їхня специфічна зонна структура з нульовою забороненою зоною та лінійною залежністю енергетичного спектра електронів та дірок від хвильового вектора приводить до того, що електричні заряди в них поводять себе як релятивістські частинки з нульовою ефективною масою [1–3]. Аномальні транспортні та польові ефекти відкривають широкі перспективи їх практичного використання в наноелектроніці [4–7]. Припускають, що подібні наноструктури є багатобіччючими матеріалами спінтроники завдяки значній довжині вільного пробігу електронів, малій величині спин-орбітальної взаємодії, а також великому часу спінового розсіювання [8; 9]. При цьому хімічна чи фізична модифікація багат шарових наносистем дає можливість виявити їхні нові екстраординарні властивості. Так, інтеркалювання атомами чи молекулами дозволяє змінити положення рівня Фермі, відносно концентрацію електронів і дірок, не змінюючи суттєво зонну структуру вихідних наноматеріалів [10–12].

З іншого боку, унікальні оптичні, електричні та магнітні властивості циклопентадієнільних комплексів [13; 17] стимулюють створення на їхній основі інтеркалятів з багат шаровими карбоновими нанотрубками (БКНТ), оскільки їхня здатність координуватися з *d*-металами, а останніх – з БКНТ [6; 10] відкриває можливість одержання нових матеріалів як ефективних елементів для фото- та магніточутливих пристроїв.

Оскільки встановлення взаємозв'язку «структура–властивість» є важливим завданням хімії і фізики матеріалів, метою цієї роботи було вивчити структуру інтеркальованої бис(η<sup>5</sup>-циклопентадієніл)кобальтом ДКНТ при нагріванні методами молекулярної динаміки ММ+, напівемпіричним квантово-хімічним РМЗ та Monte-Carlo, розрахувати УФ-спектри ДКНТ залежно від концентрації інтеркаляту та визначити константу асоціації системи.

## Модель та методика дослідження

За вихідну структуру взято (5,5)@(10,10) ДКНТ, яка містить 270 карбонових атомів. Інтеркалювання цієї нанотрубки (НТ) передбачає введення інтеркаляту всередину (5,5) НТ, у міжтрубчастий простір та його різноорієнтаційну сорбцію на зовнішній поверхні (10,10) НТ.

Як інтеркалят взято молекули бис(η<sup>5</sup>-циклопентадієніл)кобальту (рис. 1). Саме їх відносно розташування, орієнтація відносно стінок ДКНТ, поведінка в міжтрубчастому просторі та системи загалом, а також кількісна характеристика зв'язування з ДКНТ за зміни температури є предметом проведених розрахунків.

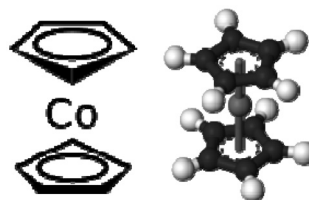


Рис. 1. Молекула інтеркаляту бис(η<sup>5</sup>-циклопентадієніл)кобальту (кобальтоцен)

У моделі, що розглядається, потенціал взаємодії між йонами заліза Co<sup>2+</sup> (див. рівняння (1)) та циклопентадієніл-аніоном безпосередньо стикнувся з парним потенціалом високої енергії збурень атомів [14] і описувався рівнянням Борна – Маєра в межах 0–0,675 нм ефективного радіуса взаємодії (див. рівняння (2)).

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де *r* – відстань між центрами частинок;  $\varepsilon$  – глибина потенціальної ями;  $\sigma$  – відстань, на якій енергія взаємодії дорівнює нулю (параметри  $\varepsilon$  та  $\sigma$  є характеристиками атомів відповідних речовин);

$$U \ll E_0 \approx \frac{\hbar^2}{mr^2}, \quad (2)$$

де *m* – маса частинки; *r* – відстань між взаємодіючими частинками.

Для опису взаємодії атомів на відстані менше ніж 0,2 нм використовували потенціал міжатомної взаємодії Терсоффа – Бренера [15]. Загальна потенціальна енергія системи *U* виражається як сума енергій зв'язків усіх пар атомів, що утворюють цю систему:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_R(r_{ij})], \quad (3)$$

де *r<sub>ij</sub>* – відстань між *i*-м та *j*-м атомами; *V<sub>A</sub>(r)* і *V<sub>R</sub>(r)* – експоненціальні функції типу потенціала Морзе, що відповідає енергіям притягання і відштовхування між атомами; *B<sub>ij</sub><sup>\*</sup>* – функція, яка виражає залежність енергії зв'язку атомів *i* та *j* від кутів  $\theta_{ijk}$  між зв'язком *i-j* і сусідніми зв'язками *i-k* та *j-k*.

Для опису взаємодії атомів на відстані більше ніж 0,21 нм використовували потенціал міжатомної взаємодії Терсоффа – Бренера [15] разом з парним потенціалом Зіглера – Бірзака – Літмарка [14]. Довжини C–C зв'язків у ДКНТ становили 0,139 нм,

взаємодію Co–C описували парним потенціалом Леонарда – Джонса [16] з потенціальною енергією взаємодії 0,12 eV. Моделюваний період проведення одного каскаду збурень становив 2 пс, а закон збереження енергії в кожному розрахунковому циклі корелювався в межах 0,17 %. Початкові координати інтеркаляту було вибрано відповідно до закону випадкових чисел.

Для вирішення вказаного вище завдання використали таку схему чисельного моделювання [10; 11]: на першому етапі розрахунків застосовано метод ММ+; на другому – напівемпіричний РМЗ метод; і в решті-решт – Monte-Carlo метод. Розрахунок константи асоціації утвореного комплексу інтеркаляту з ДКНТ проводили за допомогою модифікованого методу Бенеші – Гільденбрандта [17], що враховує дані щодо максимумів поглинання ДКНТ за різних концентрацій інтеркаляту в УФ-спектрах.

### Результати та їх обговорення

У результаті проведеного моделювання системи «ДКНТ–інтеркалят» було встановлено такі факти: по-перше, до значення температур  $\sim 475$  К повно інтеркальована система є досить стійкою, а у випадку поступового нагрівання дві молекули інтеркаляту, розміщені в міжтрубному просторі, та дві із зовнішньої бічної поверхні ДКНТ зазнають швидкої екструзії. По-друге, дві з чотирьох молекул кобальтоцену, розташованих біля зовнішньої бічної поверхні (10,10) ДКНТ, десорбуються при досягненні температури аж  $\sim 650$  К. Інші дві молекули інтеркаляту перебувають у зоні ефективного радіуса взаємодії і залишаються сорбованими до значення температур  $\sim 750$  К, а у випадку вищих її значень – залишається лише одна молекула кобальтоцену. По-третє, дві молекули кобальтоцену, що перебували у внутрішній (5,5) НТ, поводять себе стійко незалежно від температурного фактора. І нарешті, молекули біс( $\eta^5$ -циклопентадієніл)кобальту, що не зазнали десорбції з міжтубулярного та внутрішньотубулярного простору ДКНТ, були максимально можливо орієнтованими до стінок останньої циклопентадієнільним кільцем, а не екваторіальними гідрогеновими атомами.

Вихідна досліджувана система, зображена на рис. 2, виявилася загалом досить стійкою до нагрівання в широкому діапазоні температур (до  $\sim 900$  К). При цьому деформаційні коливання кристалічної ґратки ДКНТ не перевищують 0,015 нм, а молекул інтеркаляту – 0,025 нм, що забезпечує конфігураційну і конформаційну стабільність цієї системи.

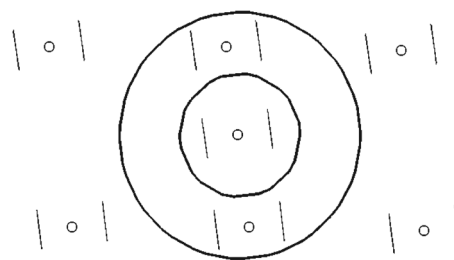


Рис. 2. Геометрична модель вихідної досліджуваної системи «гість–господар» між (5,5)@(10,10) ДКНТ та кобальтоценом (аксіальна проекція)

Залежність енергії модельної системи від температури показано на рис. 3. Як видно, при початковому нагріванні від 273 до  $\sim 425$  К енергія системи поступово зростає, стрімко піднімається в проміжках 425–475 К та 575–600 К, а потім зі зростанням температури виходить на плато, що свідчить про її високу стабільність аж до  $\sim 900$  К.

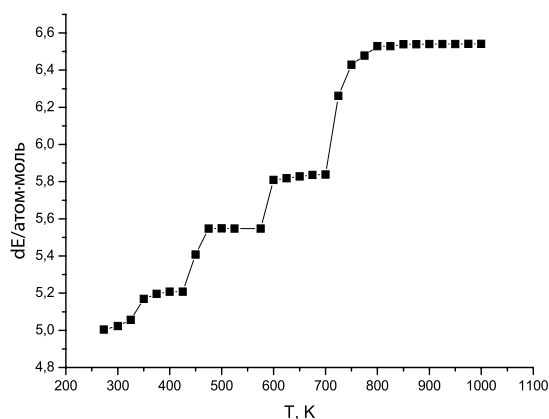
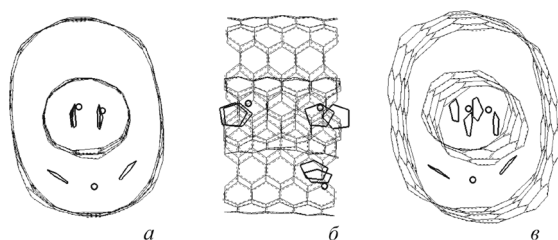


Рис. 3. Залежність енергії модельної системи «ДКНТ–інтеркалят» від температури

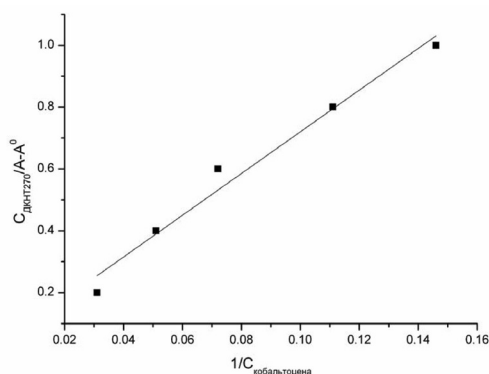
У результаті проведеного моделювання важливо відзначити таку динаміку структури інтеркальованої ДКНТ під час нагрівання: при початковому нагріванні до  $\sim 425$  К система залишається доволі стійкою, а явища екструзії молекул інтеркаляту не проявляються. Мають місце коливні та обертальні (вздовж осі п'ятого порядку кобальтоцену) можливості зв'язків і кутів ДКНТ та молекул біс( $\eta^5$ -циклопентадієніл)кобальту; зі збільшенням температури системи до  $\sim 600$  К відбувається швидка екструзія половини інтеркаляту з міжтрубного простору системи та десорбція половини інтеркаляту із зовнішньої поверхні ДКНТ. За температури понад  $\sim 750$  К спостерігається повна зовнішня десорбція, у той час як внутрішня (5,5) карбонова НТ залишається повністю заповненою (рис. 4).

Варто зазначити, що в такому варіанті запропонованої моделі простежується термодинамічна селективність фізико-хімічної сорбції-десорбції.



**Рис. 4.** Скриншот фінальної структури системи «ДКНТ–ітеркалят» при нагріванні:  
а, б – ортогональні проєкції; в – вигляд збоку

У діапазоні температур 273–490 К має місце фізична сорбція, природою якої, найвірогідніше, є перекривання негібридизованої орбіталі  $3d_{xy}$  йона  $Co^{2+}$  з  $\pi$ -системою бічної поверхні ДКНТ, тоді як хемосорбція проявляє себе за вищих температурних показників ( $\sim 600$  К), що є характерним для  $\pi$ - $\pi$  взаємодій ароматичних і квазіароматичної циклічних та гетероциклічних систем.



**Рис. 5.** Залежність поглинання ДКНТ при додаванні ітеркаляту в координатах Бенеші – Гільденбрандта

Крім того, одночасна наявність донорно-акцепторної характеристики міжтрубного простору ДКНТ, як наслідок присутності позитивної та негативної Гауссової кривини, надає можливість регулювати орієнтацію донорного і акцепторного країв ітеркаляту, що дозволяє розглядати його як потенційний молекулярний перемикач.

Нарешті, теоретичний розрахунок УФ-спектрів поглинання  $(5,5)@(10,10)$  ДКНТ залежно від концентрації ітеркаляту в рамках модифікованого методу Бенеші – Гільденбрандта (рис. 5) показує, що константа асоціації досліджуваної системи становить  $76,8$  л·моль $^{-1}$ .

## Висновки

Встановлено характер розташування молекул біс( $\eta^5$ -циклопентадієніл)кобальту на зовнішній бічній поверхні, на внутрішній поверхні, а також у міжтрубному просторі  $(5,5)@(10,10)$  двохарової карбонової НТ. У результаті проведених розрахунків знайдено, що система «ДКНТ–ітеркалят» є доволі стійкою за підвищеної температури (до  $\sim 425$  К), що забезпечує надійність і стабільність перебігу процесу синтезу ітеркаляту за звичайних для цієї процедури умов. Однак при подальшому нагріванні спостерігається поступова екструзія половини молекул ітеркаляту з міжтрубного простору та зовнішньоповірхнева десорбція і, нарешті, відбувається термодинамічна стабілізація системи. Теоретично розраховано константу асоціації системи «ДКНТ–ітеркалят», що становить  $76,8$  л·моль $^{-1}$ .

## Список літератури

- Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2005. – Vol. 102. – P. 10451–10453.
- Son Y.-W. Half-metallic graphene nanoribbons / Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie // Nature. – 2006. – Vol. 444. – P. 347–349.
- Geim A. K. The structure of suspended graphene sheets / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature. – 2007. – Vol. 346. – P. 60–63.
- Transverse and longitudinal magnetoresistance in graphite intercalated by Co / D. V. Matsui, Yu. I. Prylutsky, L. Yu. Matzuy [et al.] // Physica E. – 2008. – Vol. 40, № 7. – P. 2630–2634.
- Abnormal electron transport in graphite intercalation compounds with iron / D. Matsui, I. Ovsienko, O. Lazarenko [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 535, № 1. – P. 64–73.
- Structure and magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes modified with cobalt / U. Ritter, P. Scharff, G. E. Grechnev [et al.] // Carbon. – 2011. – Vol. 49, № 13. – P. 4443–4448.
- Structure-electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes / U. Ritter, N. G. Tsierkezos, Yu. I. Prylutsky [et al.] // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47, № 5. – P. 2390–2395.
- Durkop T. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes / T. Durkop, B. M. Kim, M. S. Fuhrer // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 553–580.
- Kane C. L. Quantum Spin Hall Effect in Graphene / C. L. Kane, E. J. Mele // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 95. – P. 226801–226805.
- Monte Carlo simulation of intercalated carbon nanotubes / O. Mykhailenko, D. Matsui, Yu. Prylutsky [et al.] // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13, № 1. – P. 283–287.
- Structure and thermal stability of Co- and Fe-intercalated double graphene layers / O. V. Mykhailenko, Yu. I. Prylutsky, D. V. Matsuy [et al.] // J. Comput. Theor. Nanosci. – 2010. – Vol. 7, № 6. – P. 996–999.
- Electronic structure and magnetic properties of graphite intercalated with 3d-metals / G. E. Grechnev, A. A. Lyogenkaya, Y. A. Kolesnichenko [et al.] // Low Temp. Phys. – 2014. – Vol. 40, № 5. – P. 580–584.
- “Host-Guest” Intercalate of Carbon Nanotube with Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt / O. V. Mykhailenko, Yu. I. Prylutsky, I. V. Komarov, A. V. Strungar // II Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption processes and technologies” (Kyiv, December 2–4, 2015). Abstracts / editors: H. Sobczuk, P. Vakuliuk. – Kyiv : НАУКМА, 2015. – P. 148–149.

14. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation / D. C. Rapaport. – Cambridge, UK : Cambridge University Press, 1995. – 237 p.
15. Tersoff J. Modelling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems / J. Tersoff // Phys. Rev. – 1989. – Vol. 39. – P. 5566–5568.
16. Snapshot of an Electron orbital / S. Dorfman, K. C. Mundim, D. Fuks [et al.] // Mat. Sci. and Eng. – 2001. – Vol. 15. – P. 191–196.
17. “Guest-Host” Intercalate of Carbon Nanotube with Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan / O. V. Mykhailenko, Yu. I. Prylutsky, I. V. Komarov [et al.] // 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)” (Lviv, August 26–29, 2015), Abstracts / ed.: J. M. Fesenko. – Lviv : Institute of Physics of the NAS of Ukraine, 2015. – P. 540.

O. Mykhailenko

## PECULIARITIES OF “HOST–GUEST” COMPLEXATION BETWEEN DOUBLE-WALLED CARBON NANOTUBES AND BIS( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)COBALT

*Unique physical properties of multi-walled nanosystems (especially of graphene-based ones) have been the subject of keen interest lately. Their specific energy-band structure with a zero band gap and linear dependency of electron and hole energy spectrum from the wave-vector cause the electric charges to behave like relativist particles with zero effective mass. Anomalous transportation and field effects open a wide prospect of their applying in nanoelectronics. Such nanostructures are assumed to be promising spintronics materials due to the long electron free path, weak spin-orbital interaction, and the long spin scattering. What is more, the chemical or physical modification of multi-walled nanosystems enables to reveal their new extraordinary features. Thus, intercalation with atoms (molecules) allows to change the Fermi level position, relative electron and hole concentration, without considerable changes in energy-band structure of source nanomaterials.*

*On the other hand, unique optical, electrical, and magnetic, as well as biological behaviour of cyclopentadienyl complexes stimulates creation on their base of intercalates with multi-walled CNT (MWCNT), since the ability of these complexes to coordinate with MWCNT allows to obtain new materials as effective elements for photo- and magnetosensitive devices, drug delivery, imaging and therapy, as well to use these materials as an antidetonant in motor and aviation fuels.*

*By employing the methods of MM+, PM3 and Monte-Carlo, there has been studied the positioning of molecules of bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt in a double-walled (5.5)@(10.10) carbon nanotube (DWCNT) depending on intercalate concentration and intercalation temperature. The temperature increase (over ~490 K) causes gradual bond ruining followed by extrusion of interwall intercalate. Further temperature increase up to 650–750 K is characterised with intercalate external surface desorption, stabilising the whole system and keeping the interwall intercalate only. There have been calculated the UV-spectra for (5.5)@(10,10) DWCNT depending on the intercalate concentration as well as an association constant of the system which makes 76.8 l·mol<sup>-1</sup>.*

**Keywords:** intercalation, cobaltocene, a double-walled carbon nanotube, “host–guest” complex, sorption, extrusion, thermodynamic stability, association constant.

Матеріал надійшов 14.01.2016