

На правах рукописи

Лубкова Татьяна Александровна

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ, ДИФФУЗИОННЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА РЯДА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный технологический университет», г. Красноярск

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Краснов Павел Олегович

Официальные оппоненты: Жандун Вячеслав Сергеевич,
кандидат физико-математических наук,
(Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики им. Л. В.
Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук, лаборатория кристаллофизики,
научный сотрудник)

Наслузов Владимир Алексеевич,
доктор химических наук,
(Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и химической
технологии Сибирского отделения Российской
академии наук, лаборатория молекулярной
спектроскопии, главный научный сотрудник)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г.Москва, г.Троицк

Защита состоится «___» _____ 2016 в ___ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского
отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036, г.
Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2015г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.02,
доктор физико-математических наук, с.н.с.
Втюрин Александр Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) стимулировали поиск и получение на их основе наноматериалов с уникальными свойствами и сферой применения. Они могут послужить заменой функциональных частей в компонентах электронной техники [1], быть основой для получения новых материалов, выступать в роли сорбентов и т.д. [2-5].

Возможности использования таких структур возрастают при переходе к ним химически модифицированным. Например, фуллерены с внедренными атомами металла называют эндоэдральными металлофуллеренами (ЭМФ). ЭМФ могут быть потенциальными кандидатами для применений в различных областях, таких как фотогальванические устройства, элементы нанoeлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д. [6-10]. А комплексные соединения УНТ с d-элементами могут использоваться в качестве электродов, элементов нанoeлектроники и т.д. [11]. Одно время УНТ и комплексы УНТ с d-элементами рассматривались в качестве объектов для «чистой» водородной энергетики. [12-13].

Несмотря на широкую область возможного применения каркасных углеродных наноматериалов, существует ряд нерешенных проблем, которые замедляют внедрение этих материалов в нашу жизнь. Остается много вопросов о механизме формирования каркасных углеродных материалов, в том числе модифицированных, что является препятствием для синтеза материалов на их основе с заданными свойствами. Синтез наноматериалов с заданными функциональными характеристиками требует не только развития методов их получения, но и теоретического изучения и понимания процессов, происходящих при получении новых структур. Основу этого составляют сведения об электронной структуре и природе межатомных взаимодействий в данных наноматериалах. Использование методов квантовой химии позволяет непосредственно моделировать эффекты изменения структуры и химического состава веществ, не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

Цель и задачи работы.

Цель работы заключается в теоретическом изучении механизма формирования фуллеренов и ЭМФ, изучении строения комплексных соединений УНТ с атомами и молекулами водорода и атомами некоторых d-элементов (Sc, Ti, V, Pd), а также в определении физико-химических параметров процесса сорбции водорода и переходных металлов на поверхности углеродных нанотрубок.

В рамках общей проблемы в работе решались следующие задачи:

- Моделирование возможности формирования фуллеренов из димеров атомов углерода C_2 в присутствии атомов скандия с наличием или отсутствием буферного газа гелия при температурах 1500 и 2500 К.
- Квантово-химический анализ строения систем, состоящих из одиночных или парных атомов, а также кластеров некоторых d-элементов на поверхности УНТ различной хиральности;
- Теоретическое исследование строения систем, состоящих из атомов или молекул водорода на поверхности УНТ, а также исследование возможности диссоциативной хемосорбции молекулы водорода на поверхности УНТ;
- Моделирование эффектов адсорбции и диффузии атомов водорода и некоторых d-элементов на поверхности УНТ;
- Анализ особенностей химической связи, электронного строения и других параметров моделируемых структур на основе УНТ.

Научная новизна.

- Выявлены факторы, влияющие на формирование фуллеренов и ЭМФ.
- Получены геометрические данные и значения энергии связи углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра с адсорбированными на их поверхности атомами некоторых d-элементов (Sc, Ti, V, Pd) в различных положениях. Получены зависимости энергии связи и энергии активации атомов Sc и Ti от радиусов нанотрубок для хиральностей типа «armchair» и «zigzag».
- Рассчитаны энергетические и геометрические параметры диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ различной хиральности и диаметров.

Выявлено влияние проводящих свойств, хиральности и диаметра УНТ на энергию связи и барьеры диффузии для атомов скандия и титана

- Рассчитаны геометрические (длины и углы связей) и энергетические параметры для комплексов УНТ с кластерами скандия и титана.

Кроме того, в данной работе проводился расчет физико-химических параметров процесса диссоциативной хемосорбции водорода и его диффузии по поверхности углеродной нанотрубки.

Практическая значимость.

С помощью квантово-химического анализа можно оценить параметры химических связей, термодинамическую стабильность соединений, возможность протекания физико-химических процессов адсорбции и диффузии, определить их эффективность, а также получить параметры процессов (константы скоростей и константы равновесия), не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

Методы исследования.

Процесс численного моделирования формирования фуллеренов проводился с помощью прямой квантово-химической молекулярной динамики (QM/MD) в рамках метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB). Исследование структуры и свойств УНТ проводилось методом функционала плотности (DFT) с градиентными поправками (PBE) с использованием лицензионного пакета VASP.

Положения, выносимые на защиту:

1. Моделирование методом MD-DFTB процесса образования фуллерена в плазме при различной температуре, первоначально состоящего из димеров атомов углерода, с различной концентрацией буферного газа (гелия) и различного количества атомов скандия.

2. Расчет параметров диффузии (энергетические барьеры, константы перескока) атома водорода по поверхности УНТ с хиральностью (n,0) и (n,n).

3. Значения энергии связи и строение соединений атомов 3d-металлов (ванадий, титан, палладий и скандий) с УНТ различной хиральности ((n,0) и (n,n)).

4. Зависимости энергии связи УНТ с атомами Sc и Ti данных атомов по поверхности нанотрубки от радиуса нанотрубки семейств $(n,0)$ и (n,n) .

5. Геометрические и энергетические параметры диффузии атомов Sc и Ti по поверхности УНТ с хиральностью $(n,0)$ и (n,n) .

6. Значения энергии связи и геометрические параметры в комплексах между кластерами d-элементов Sc и Ti, равномерно покрывающих УНТ семейств $(n,0)$ и (n,n) .

Апробация результатов работы.

Основные положения диссертации были представлены на: 5-й всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века—будущее российской науки», Ростов-на-Дону, 2007; открытом конкурсе на лучшую научную работу магистров 2009 по направлению «Технологии наноматериалов», г. Казань, 2009; VI Всероссийской конференции по химии Менделеев-2012, Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012 года; международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: перспектив Свободный», г. Красноярск, 2015

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 6 статей, 4 из которых в рецензируемых научных журналах списка ВАК. Список основных работ приводится в конце автореферата.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 123 печатных страницах, содержит 16 рисунков, 11 таблиц. Библиография включает 240 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, изложено краткое содержание работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Проведен анализ работ по синтезу, исследованиям свойств и материаловедению

фуллеренов, УНТ, в том числе химически модифицированных. Проанализированы работы по теме сорбции водорода d-элементами.

Во второй главе представлен обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

В третьей главе изложены результаты исследования механизмов образования фуллеренов и ЭМФ, а также диффузионных и сорбционных свойств углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра.

В § 3.1 проведено моделирование механизмов образования фуллеренов и ЭМФ в плазме (1500 и 2500 K). В расчетах использовалась ячейка, в которую в случайные позиции помещались 120 молекул C_2 , а также различное количество атомов He и Sc (0; 120 или 240 атомов He и 12 или 24 атома Sc). Было принято, что атомы, имеющие 4, 3 и 2 соседа в своей координационной сфере считались в sp^3 , sp^2 и sp гибридизованными соответственно. Для атомов, имеющих один соседний атом C, состояние называется, как 1b.

В начале MD расчетов постоянные столкновения димеров C_2 приводили к формированию разветвленных цепочек углерода за счет образования σ -связи между двумя атомами C. В дальнейшем эти цепочки разрастались, пока в системе почти не оставалось свободных молекул C_2 . Далее, цепочки начинали объединяться и образовывать так называемые Y-соединения, что, в результате тепловых колебаний и изгибов приводило к образованию циклических структур, пяти-, шести- и семичленных колец. Формирование циклических структур приводило к достаточно быстрому росту сети из sp^2 -гибридизованных атомов C. Движущей силой этого процесса является рост π -сопряжения и стабилизации, в результате образуются стабильные пяти- и шестичленные циклы. Наличие пятиугольников в кластере придают ему форму шара.

Атомы Sc активно участвовали в процессе роста углеродных листов и становились II, а иногда и III валентным, выступая заменой sp^2 -гибридизованному атому C. Некоторые из сформированных листов углерода содержали атомы Sc на концах боковых цепочек или на поверхности sp^2 -

гибридизованных сетей углерода. Более стабильным является расположение атома скандия с внутренней стороны чашеподобной углеродной структуры.

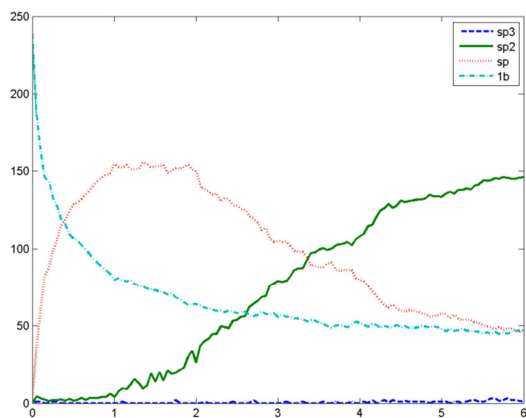
В результате кластеры более чем из 100 атомов С превращаются в гигантский псевдофуллерен с большим количеством дефектов. Его можно рассматривать в качестве прекурсора фуллеренов или ЭМФ, которые после отжига примут стабильную структуру. Эти наблюдения подтверждают "shrinking hot giant" механизм формирования фуллеренов в плазме [14].

Скорость формирования фуллерена пропорциональна скорости роста sp^2 -гибридизованной углеродной сетки. Динамика перехода атома углерода из $1b$ в sp^2 состояние изображена на рисунке 1. Сравнение скоростей изменения количества sp^2 -гибридизованных атомов углерода позволяет сделать вывод о том, что присутствие атомов гелия практически удваивает скорость роста углеродного каркаса. Это можно объяснить передачей тепла от растущего зародыша к буферному газу, что приводит к стабилизации первого. Однако при высоких концентрациях гелия эффект приходит к насыщению. При низком содержании или отсутствии атомов He, наблюдается образование нанокластеров смешанного состава, что свидетельствует о важности присутствия буферного газа для получения чистых ЭМФ.

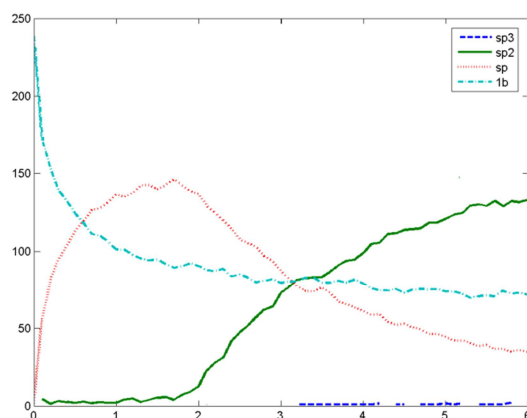
Моделирование показало слабую температурную зависимость скорости формирования кластеров sp^2 -гибридизованных атомов. Вероятно, скорость преобразования кластеров в sp^2 -гибридизованные листы зависит от внутренней колебательной энергии кластера, которая может быть выше по сравнению с температурой плазмы, из-за энергии, выделяющейся в процессе образования новых связей [15].

Наличие атомов скандия снижает скорость роста разветвленных цепочек С в случаях с низкой концентрацией или отсутствием буферного газа. Это связано с присоединением атомов Sc к концам цепочек углерода, который не позволяет им соединиться друг с другом. Однако в случае с буферным газом данный эффект не наблюдается, из-за того, что при столкновении с атомами гелия происходит отрыв атомов скандия от концов цепочек.

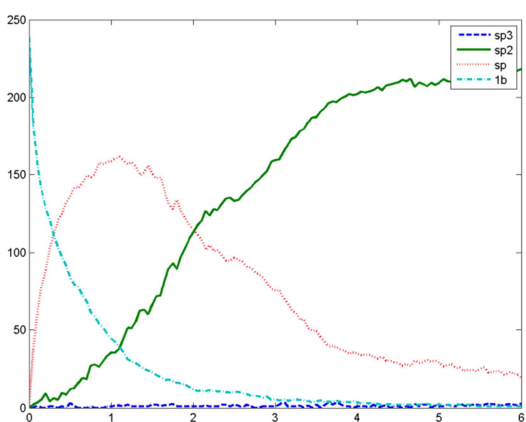
(a) 240 C, 0 He, 12 Sc; T= 2500 K



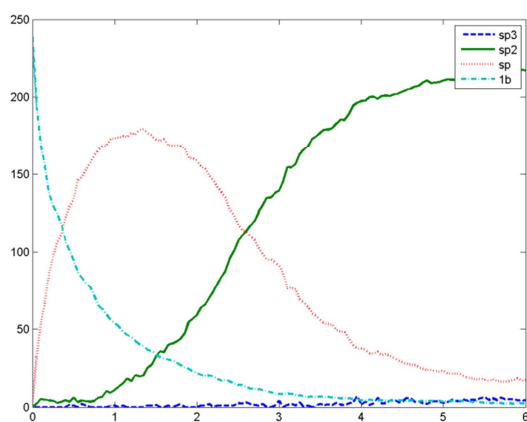
(d) 240 C, 0 He, 24 Sc; T= 1500 K



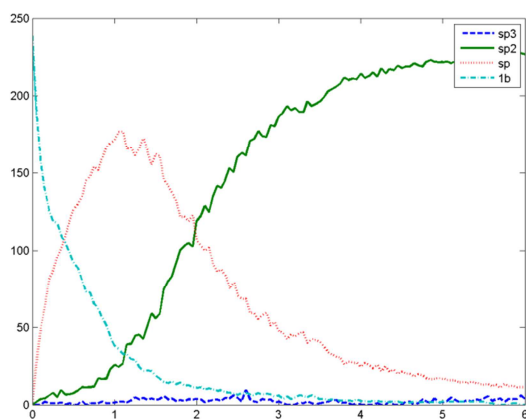
(b) 240 C, 120 He, 12 Sc; T= 2500 K



(e) 240 C, 120 He, 12 Sc; T= 1500 K



(c) 240 C, 240 He, 12 Sc; T= 2500 K



(f) 240 C, 240 He, 12 Sc; T= 1500 K

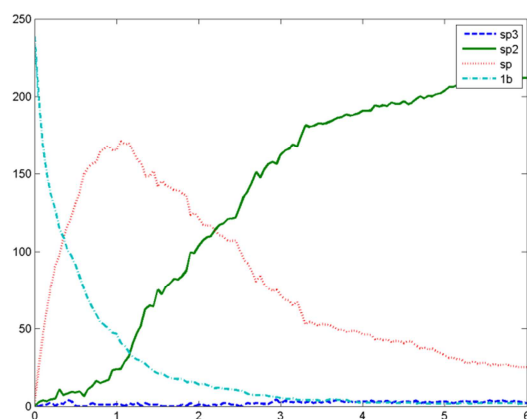


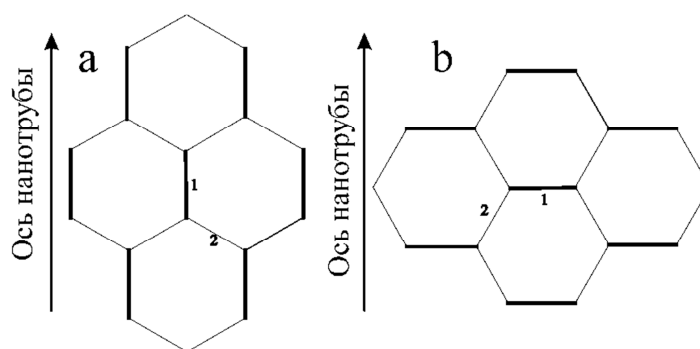
Рисунок 1 – (a) – (f) Эволюция во времени атомов в состояниях с различным типом гибридизации. Количество атомов углерода и гелия, температура, используемые в процессе моделирования, указаны над каждым рисунком. Горизонтальная ось соответствует времени в 10^5 фемтосекунд, вертикальная числу атомов.

В § 3.2 проведены исследование сорбции и диффузии атомов водорода по поверхности углеродных нанотрубок

В § 3.2.1 проведено теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на УНТ хиральности (8,0), (5,5), (8,8) и (16,0).

Вначале была проведена оптимизация геометрии систем, состоящей из атома водорода и УНТ. Равновесным состоянием для атома водорода является его положение возле углеродного атома (расстояние C-H $\sim 1,1$ Å).

В каждой из труб были выделены две неэквивалентно расположенные относительно оси трубы связи C-C (рисунок 2). В трубах семейства (n,0) – одна из связей направлена вдоль оси трубы, то есть аксиальная (ax), а вторая под углом 60° к оси, то есть неаксиальная (nax). В трубах семейства (n,n) – одна из связей направлена перпендикулярно к оси трубы (рах), вторая под углом 30° (прах).



а – труба (n,0): 1 – аксиальная связь (ax), 2 – неаксиальная связь (nax);

б – труба (n,n): 1 – перпендикулярная аксиальному направлению связь (рах),
2 – неперпендикулярная аксиальному направлению связь (прах).

Рисунок 2 – Положение неэквивалентных связей C-C в УНТ

Энергетические барьеры и константы равновесия для сорбции-десорбции молекулы H_2 на различных УНТ, вычисленные, как отношение констант скоростей, приведены в таблице 1.

Высота потенциального барьера определялись, как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, который соответствуют переходному комплексу и исходному веществу. Константы скорости сорбции-десорбции водорода были вычислены с помощью теории переходного состояния.

Таблица 1 – Энергетические барьеры и константы скоростей сорбции-десорбции молекулы H_2 на различных нанотрубках (i – индекс хиральности)

i	Положение относительно УНТ	Тип связывания	N_0	E_a , кДж/моль		K_p	
				Сорбция	Десорбция	298 К	600 К
(5,5)	<i>ext</i>	<i>paх</i>	1	290,0	241,9	$2,47 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
		<i>npaх</i>	2	277,7	235,3	$2,45 \cdot 10^{-9}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$
	<i>int</i>	<i>paх</i>	3	417,9	83,3	$1,87 \cdot 10^{-60}$	$1,24 \cdot 10^{-31}$
		<i>npaх</i>	4	408,7	81,0	$3,05 \cdot 10^{-59}$	$5,47 \cdot 10^{-31}$
(8,8)	<i>ext</i>	<i>paх</i>	5	292,8	192,5	$1,82 \cdot 10^{-19}$	$3,11 \cdot 10^{-11}$
		<i>npaх</i>	6	286,4	225,1	$1,22 \cdot 10^{-12}$	$7,39 \cdot 10^{-8}$
	<i>int</i>	<i>paх</i>	7	356,6	148,4	$3,26 \cdot 10^{-38}$	$3,53 \cdot 10^{-20}$
		<i>npaх</i>	8	361,2	126,7	$5,87 \cdot 10^{-43}$	$6,49 \cdot 10^{-23}$
(8,0)	<i>ext</i>	<i>ах</i>	9	277,9	264,9	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
		<i>пах</i>	10	311,4	267,2	$1,22 \cdot 10^{-9}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$
	<i>int</i>	<i>ах</i>	11	381,8	9,3	$4,66 \cdot 10^{-67}$	$8,47 \cdot 10^{-35}$
		<i>пах</i>	12	426,4	126,2	$1,94 \cdot 10^{-54}$	$1,26 \cdot 10^{-28}$
(16,0)	<i>ext</i>	<i>ах</i>	13	304,5	185,7	$1,14 \cdot 10^{-22}$	$8,97 \cdot 10^{-13}$
		<i>пах</i>	14	366,3	272,0	$2,16 \cdot 10^{-18}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$
	<i>int</i>	<i>ах</i>	15	373,2	74,2	$3,50 \cdot 10^{-54}$	$2,18 \cdot 10^{-28}$
		<i>пах</i>	16	426,9	206,5	$1,85 \cdot 10^{-40}$	$1,20 \cdot 10^{-21}$

Из таблицы 1 следует, что потенциальные барьеры сорбции для исследованных типов нанотрубок очень высоки, при этом сорбция на внешней стороне более выгодна по сравнению с сорбцией на внутренней стороне. Это обусловлено тем, что при сорбировании водорода на поверхности УНТ происходит искажение последней в месте присоединения. При присоединении водорода с внешней стороны нанотрубки необходимый тип гибридизации достигается ценой меньших структурных изменений углеродного скелета. Влияние неэквивалентных связей С-С наиболее сильно проявляется для нанотрубок типа (n,0). Константы равновесия сорбции уменьшаются для внешней и увеличиваются для внутренней стороны нанотрубок при увеличении их диаметра для одного и того же типа УНТ. Даже при температуре ~600 К константы равновесия сорбции очень малы. Отсюда следует, что эффективная диссоциативная хемосорбция водорода на УНТ в отсутствии дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубки и т.д.) затруднена.

В § 3.2.2 было проведено численное моделирование процесса диффузии водорода по поверхности УНТ с хиральностью (8,8), (5,5) и (8,0).

Предварительно было показано, что наиболее вероятным направлением диффузии водорода будет его миграция вдоль связей С-С.

В работе рассчитывался путь реакции перескока атома Н с одного углерода УНТ на другой вдоль неэквивалентных связей (рисунки 2, 3). Перемещение водорода рассчитывалось с внешней и с внутренней стороны УНТ. В случае расчета диффузии на внешней поверхности, моделировался перескок водорода в присутствии на соседнем узле трубки второго атома Н.

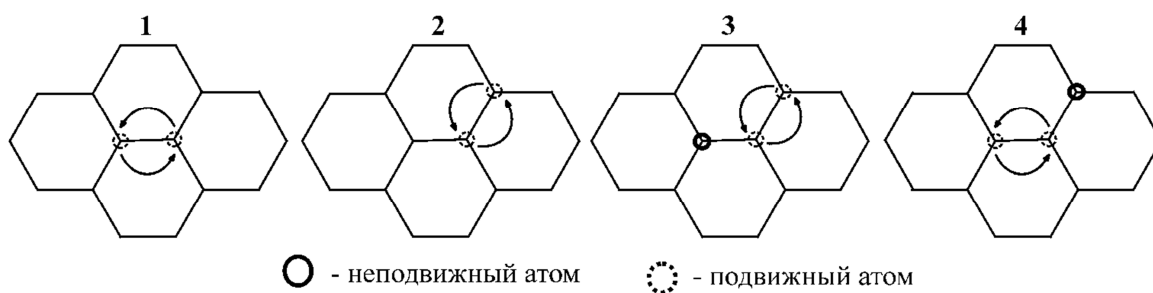


Рисунок 3 – Возможные пути реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: 1, 2 – без присутствия соседей водородов, 3, 4 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода.

В последнем случае перескоки водорода не эквивалентны, поэтому дополнительно были рассчитаны константы равновесия, определяющие вероятность существования двух атомов водорода на соседних узлах УНТ. Константы равновесия вычислялись как отношение констант скоростей процесса сближения и удаления атомов водорода:

$$K = \frac{k_{approach}}{k_{removal}}. \quad (1)$$

В результате расчетов получены энергетические барьеры и константы скоростей (таблица 3), а также константы равновесия для процесса диффузии атома водорода по поверхности УНТ.

Таблица 3 – Энергии активации (кДж/моль), и константы скорости перескока атома Н по поверхности УНТ (с^{-1}) при температуре 298 и 600 К.

			(5,5)		(8,8)		(8,0)	
			pax	$npax$	pax	$npax$	ax	nax
Путь реакции 1 или 2 снаружи трубы	$E_{акт}$		153,833	147,924	127,601	125,913	99,741	139,481
	k	298	$7,1 \cdot 10^{-15}$	$7,8 \cdot 10^{-14}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
		600	$1,9 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^5$
Путь реакции 1 или 2 внутри трубы	$E_{акт}$		58,156	76,651	74,438	86,933	44,234	59,460
	k	298	405,568	0,235	0,0335	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^5$	227,1
		600	$1,0 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^7$
Путь реакции 3 или 4, атомы приближаются	$E_{акт}$		111,651	98,969	98,867	105,567	58,054	129,507
	k	298	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	366	$1,3 \cdot 10^{-10}$
		600	$2,2 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^7$	62
Путь реакции 3 или 4, атомы удаляются	$E_{акт}$		185,951	185,951	163,910	133,740	114,606	221,601
	k	298	$1,8 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-26}$
		600	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,068	27	$1,2 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^{-7}$

Рассчитанные константы скорости показывают, что процесс диффузии при стандартной температуре с внешней стороны трубы протекает с малой скоростью ($k_{\text{макс}} < 10^{-4}$), в тоже время как, с внутренней стороны данный процесс осуществляется гораздо быстрее ($k_{\text{макс}} \sim 10^5$). Однако, при повышении температуры скорость миграции водорода по углеродной поверхности значительно возрастает. Для труб с одинаковой хиральностью и различным диаметром ((5,5) и (8,8)) с увеличением диаметра трубы происходит увеличение константы скорости диффузии по внешней поверхности. На внутренней поверхности УНТ наблюдается обратная ситуация: с увеличением диаметра трубы происходит уменьшение константы скорости. В трубах с одинаковым диаметром, но разной хиральностью ((5,5) и (8,0)) скорость диффузии различна. Если диаметр трубы

мал, наблюдается различие констант скорости для различных типов связей в углеродной трубе. Для трубы с большим диаметром (8,8) различия в константах скорости для неэквивалентных связей не прослеживается.

Анализ констант равновесия показывает, что независимо от диаметра трубы и ее хиральности атомам водорода более выгодно находиться на соседних узловых атомах углерода нанотрубы. Однако с повышением температуры данный эффект начинает нивелироваться и все узлы УНТ стремятся стать эквивалентными, о чем свидетельствует уменьшение значений констант равновесия с ростом температуры.

Таким образом, можно сделать предварительное заключение об эффективной диффузии водорода на поверхности УНТ. Водород при этом находится в химически связанном атомарном состоянии. Дополнительное условие насыщения УНТ водородом – это необходимость проводить его при повышенной температуре и наличии катализатора, который будет переводить водород в атомарное состояние. Высокая температура способствует диффузии, что должно приводить к полному и равномерному распределению водорода по углеродной поверхности. Однако в связи с тем, что положение двух атомов водорода на соседних узлах нанотрубки выгоднее, и при передвижении по поверхности атомы водорода в первую очередь будут стремиться к такому расположению, то, как только атомы окажутся рядом, будет происходить образование молекулы водорода и ее десорбция, как было показано в предыдущем разделе. Таким образом, увеличение температуры будет приводить к тому, что увеличивается вероятность десорбции водорода с поверхности УНТ.

В § 3.3 было проведено исследование взаимодействия одиночных атомов скандия, титана палладия и ванадия с углеродными нанотрубками и оценена возможность миграции скандия и титана по поверхности УНТ.

В § 3.3.1 было проведено моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с индексами хиральности (9,0) и (10,0) с одиночными атомами скандия, титана, палладия и ванадия. Были рассмотрены три наиболее вероятных положения атома на поверхности нанотрубки (рисунок 4).

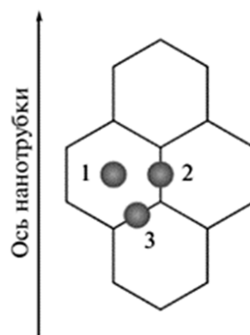


Рисунок 4 – Возможные положения атома металла на нанотрубке

Для полученных структур была рассчитана удельная энергия связи атома металла с УНТ по формуле:

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{\text{УНТ}+n\text{Me}} - E_{\text{УНТ}} - E_{\text{Me}}}{n}, \quad (2)$$

где $E_{\text{УНТ}+n\text{Me}}$ – энергия равновесного состояния комплекса углеродной нанотрубки с n атомами металла, $E_{\text{УНТ}}$ – энергия равновесного состояния нанотрубки, E_{Me} – энергия равновесного состояния атома металла.

Согласно полученным результатам наиболее выгодным является присоединение атомов скандия, титана и ванадия в положение 1 – в центре углеродного шестиугольника, поскольку удельные энергии связи металлов с УНТ в этих случаях максимальны по абсолютному значению. При переходе от УНТ типа (9,0) к типу (10,0) удельная энергия связи уменьшается, что связано с уменьшением кривизны поверхности нанотрубок, а, следовательно, с увеличением доли sp^2 – гибридного состояния атомов углерода по сравнению с sp^3 – гибридным состоянием. Для атома Pd энергетически выгоднее положение над связью С-С нанотрубок. В этой связи из дальнейших расчетов Pd был исключен, так как атомы Pd не смогут образовать правильную периодическую структуру на поверхности УНТ, что противоречит цели исследования.

В § 3.3.2 было проведено исследование систем, состоящих из УНТ (9,0), (10,0) и двух атомов металла скандия, титана или ванадия, расположенных в соседних шестиугольниках. Было рассмотрено два положения атомов относительно друг друга для труб типа (n,0): перпендикулярно оси – положение 1 и под углом к оси – положение 2 (Рисунок 5). Для полученных систем

рассчитывалась удельная энергия связи атома металла с поверхностью УНТ по формуле (2).

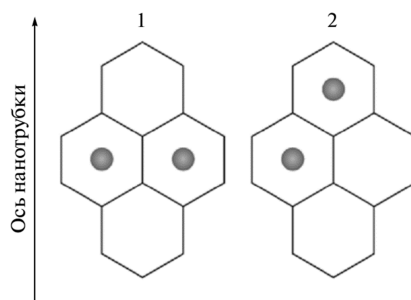


Рисунок 5 – Расположение атомов металла в соседних шестиугольниках углеродной нанотрубки.

Согласно результатам расчетов, система, содержащая 2 атома металла, энергетически выгоднее по сравнению с системой, рассмотренной ранее, что можно объяснить взаимодействием металлов между собой, приводящим к стабилизации структуры. Показано, что энергетически наиболее выгодно расположение атомов металлов перпендикулярно оси трубы (положение 1), что указывает на возможность образования ими пояса (кольца) вокруг нанотрубки. Образование пояса приведет к дополнительной стабилизации структуры и, как следствие, укажет на возможность и механизм образования покрытия.

В § 3.3.3 проведено квантово-химическое изучение структур, содержащих пояс и 2 пояса атомов металлов, расположенных в центрах соседних углеродных шестиугольников УНТ перпендикулярно оси трубы. Удельные энергии связи атомов металла (формула 2) больше по абсолютному значению в случае образования двух поясов. Данный факт объясним тем, что стабильность структур, а, следовательно, понижение их полной энергии дополнительно происходит за счет взаимодействия между металлами. Таким образом, формирование металлического слоя на поверхности УНТ является энергетически выгодным.

В процессе оптимизации геометрических параметров исследуемых структур было выявлено, что атомы металлов несколько смещаются из начальных положений по центру углеродных шестиугольников друг к другу. Тогда есть

смысл говорить о максимальных и минимальных расстояниях между атомами металлов (таблица 4). Очевидно, что чем ближе их отношение к единице, тем равномернее покрытие.

Таблица 4 – Минимальные (min) и максимальные (max) расстояния между металлами, покрывающими УНТ двумя поясами (в Å)

УНТ	Sc		Ti		V	
	min	max	min	max	min	max
(9,0)	2,91	3,41	2,43	3,76	1,88	4,50
(10,0)	3,01	3,08	2,63	2,74	1,96	4,85

Сравнивая данные расстояния, можно заключить, что в случае типа УНТ (9,0) покрытие сложно назвать равномерным, поскольку отношение максимального расстояния к минимальному составляет 1,17 в случае скандия и значительно больше в случае титана (1,55) и ванадия (2,39). При переходе к УНТ типа (10,0) данное отношение уменьшается для скандия (1,02) и титана (1,04). Это достигается путем одновременного увеличения минимального и уменьшения максимального расстояний. То есть данные параметры стремятся к определенным значениям, которые, вероятно, должны некоторым образом соответствовать межатомным расстояниям в кристаллах данных металлов. В кристалле скандия расстояние между двумя соседними узлами составляет 3,25 Å, в кристалле титана – 2,89 Å. Полученные нами значения расстояний немного меньше экспериментальных, поскольку реальные кристаллы имеют трехмерную структуру, а рассматриваемый металлический слой на поверхности УНТ можно считать двумерным. Таким образом, достигнуть равномерного покрытия углеродных нанотрубок скандием и титаном можно, подбирая их по соответствующему диаметру. И очевидно, что эти УНТ должны быть не меньше, чем нанотрубки типа (10,0). В случае нанотрубок с меньшим диаметром будет наблюдаться кластеризация атомов металла на их поверхности, а не формирование равномерного слоя.

Межатомное расстояние в кристалле ванадия же составляет 2,62 Å. Полученные нами значения для скандия и титана в среднем меньше межатомных расстояний в их кристаллах приблизительно на 0,2 Å, то есть подобную разность следует наблюдать и для ванадия в случае наиболее равномерного покрытия УНТ. Тогда среднее расстояние между атомами ванадия в слое на поверхности углеродной нанотрубки должно быть $\approx 2,42$ Å, а это меньше, чем то же расстояния в плоскости графита $\approx 2,46$ Å. Следовательно, атомы ванадия всегда будут объединяться в кластеры на поверхности любых УНТ. Исходя из чего ванадий был исключен из дальнейших расчетов.

Завершающим этапом было моделирование взаимодействия двух металлических колец на поверхностях УНТ с единичным атомом металла, расположенным в одном случае рядом с ними в центре соседнего углеродного шестиугольника и в другом случае – над ними. Было показано, что энергетические различия между двумя указанными ситуациями незначительны.

Следовательно, образование одного или двух металлических слоев на поверхности УНТ может происходить равновероятно. А значит будет образовываться многослойное покрытие поверхности.

В § 3.3.4 было проведено моделирование процесса диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ со следующими индексами хиральности: (9,0), (10,0), (11,0), (12,0), (13,0), (14,0), (15,0), (5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (11,11), (12,12). Для анализируемых структур были получены удельные $E_{\text{св}}$ атомов металла с поверхностью УНТ и энергии активации диффузии.

Результаты расчетов показывают, что для всех рассмотренных нанотрубок является характерным более сильное взаимодействие атома титана с поверхностью УНТ по сравнению со скандием. Это объясняется разными значениями их атомных радиусов. Радиус атома титана меньше, что позволяет ему расположиться ближе к поверхности, в результате чего происходит увеличение перекрывания атомных орбиталей металла с орбиталями нанотрубок. Усиление взаимодействия приводит к повышению барьера диффузии атома титана по поверхности.

Зависимости энергий связи атомов Sc и Ti с поверхностью УНТ от радиуса нанотрубок для двух типов хиральностей ведут себя по-разному. Для трубок типа (n,n) зависимость монотонная и в заданном интервале практически не меняется. У данного типа нанотрубок энергия связи и энергия активации перехода атомов металлов по поверхности в широком диапазоне радиусов принимают практически одинаковые значения.

Для нанотрубок типа (n,0) с увеличением диаметра наблюдается тенденция к уменьшению энергии связи. Немаловажным является и то, что комплексы с проводящими трубками более стабильны. Так наблюдается увеличение энергии связи в случае проводящих трубок (9,0), (12,0) и (15,0), что связано с увеличением электронной плотности на верхних занятых орбиталях.

Из всего вышесказанного следует, что наибольшее влияние на значения энергии связи и барьеры диффузии оказывает хиральность нанотрубки, следующими по важности фактором являются проводящие свойства трубки, и меньше всего влияет диаметр. В целом барьеры миграции атомов скандия и титана низкие, что говорит о возможности их перемещения по поверхности УНТ.

ВЫВОДЫ

1. Результаты квантово-химического моделирования подтверждают обоснованность «shrinking hot giant» механизма формирования фуллеренов и ЭМФ в плазме. Показано, что скорость роста sp^2 -гибридизованного каркаса почти в два раза выше при соотношении концентраций He и C_2 - 1:1, по сравнению с соотношением 1:2. Дальнейшее увеличение концентрации гелия не приводит к видимому эффекту. При этом зависимость скорости роста sp^2 -гибридизованного каркаса от температуры неожиданно мала. В результате рассмотрения формирования ЭМФ установлено, что при высоком содержании гелия в системе атомы скандия активно участвуют в процессе роста углеродных листов и становятся двух-, а иногда и трёхвалентным, тем самым выступая заменой sp^2 -гибридизованному атому углерода. Некоторые из сформированных углеродных листов также содержат атомы Sc на концах боковых углеродных цепочек или на поверхности sp^2 -гибридизованных углеродных сетей, при этом более

стабильным является расположение атома скандия с внутренней стороны чашеподобной углеродной структуры. В отсутствии и при низком содержании атомов гелия формируются нанокластеры смешанного состава.

2. Показано, что потенциальные барьеры сорбции водорода на поверхности углеродных нанотрубок типа «zigzag» и «armchair» достаточно высоки ($277,7 \div 426,9$ кДж/моль), в то время как константы равновесия крайне малы ($3,46 \cdot 10^{-4} \div 4,66 \cdot 10^{-67}$ при 298 К и $1,13 \cdot 10^{-3} \div 8,47 \cdot 10^{-35}$ при 600 К). Следовательно, эффективная диссоциативная хемосорбция молекул H_2 на УНТ в отсутствии дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубок и др.) является маловероятной. Более того, при стандартной температуре процесс диффузии атомов водорода по внутренней стороне УНТ протекает со значительной скоростью ($k_{\max} \approx 10^5$). Скорость диффузии по внешней стороне существенно меньше ($k_{\max} < 10^{-4}$), однако при увеличении температуры она значительно возрастает. Это указывает на то, что диффузия атомов водорода приводит к их сближению с образованием молекул и дальнейшей десорбции с поверхности УНТ, особенно при повышении температуры.

3. В результате квантово-химического моделирования взаимодействия атомов скандия, титана, ванадия и палладия с УНТ типа «zigzag» установлено, что для атомов Sc, Ti и V наиболее выгодным является положение над центром углеродного шестиугольника, в то время как для атома Pd выгоднее положение над связью C-C. Добавление второго атома металла на поверхность УНТ делает систему более стабильной, при этом энергетически наиболее выгодна локализация двух атомов над центрами соседних шестиугольников.

4. Установлена возможность формирования равномерного покрытия УНТ $(n,0)$, где $n \geq 10$, атомами скандия и титана. В случае углеродных нанотрубок меньшего диаметра будет наблюдаться кластеризация атомов металла на их поверхности, а не образования равномерного слоя. Аналогично атомы ванадия всегда будут объединяться в кластеры на поверхности любых УНТ независимо от их диаметра. При этом образование одного или двух металлических слоев из атомов Sc и Ti может происходить равновероятно. Следовательно, при

декорировании углеродных нанотрубок атомами лёгких переходных элементов будет образовываться многослойное покрытие поверхности.

5. Показано, что энергия взаимодействия атомов Ti по сравнению с атомами Sc с УНТ типа «zigzag» и «armchair» значительно выше. При этом в случае любых углеродных нанотрубок данное взаимодействие сильнее, чем в случае графена, а наиболее прочное связывание атомов металлов наблюдается в случае УНТ типа (n,0). Установлено, что наибольшее влияние на значения энергии данной связи и барьеры диффузии атомов металлов по поверхности углеродных нанотрубок оказывает хиральность последних, следующим по важности фактором являются проводящие свойства УНТ. Увеличение диаметра углеродных нанотрубок приводит к ослаблению взаимодействия атомов металлов с их поверхностью и к уменьшению барьеров диффузии, приближая их к значениям для графена. В целом барьеры миграции атомов скандия и титана являются достаточно низкими, что указывает на возможность их перемещения по поверхности УНТ и, как следствие, облегчает возможность формирования на ней равномерного распределения данных атомов

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Kuzubov, A. A. Theoretical Study of Atomic Hydrogen Diffusion on the Surface of Carbon Nanotubes of Various Diameters and Chiralities / A. A.Kuzubov, R.P. Avramov, M.A. Raimova, T.A. Kozhevnikova, J.M. Milyutina, P.O. Krasnov // Internet Electronic Journal of Molecular Design – 2007. – vol.6. – P.302–310
2. Кузубов, А.А. Моделирование и расчет физико-химических параметров процесса диффузии атомарного водорода на поверхности нанотрубок различного размера и хиральности / А.А. Кузубов, Р.П. Аврамов, М.А. Раимова, Ю.М. Милютин, Т.А. Кожевникова, П.В. Артюшенко // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы – 2007. – вып 9. – с. 1-7.
3. Кузубов, А.А. Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на углеродных нанотрубках / А.А. Кузубов, М.Н. Попов, А.С. Федоров, Т.А. Кожевникова // Журнал физической химии – 2008. - Т. 82 № 12. – с. 2117 – 2121.

4. Кузубов, А.А. Моделирование и расчет физико-химических параметров процесса диффузии атомарного водорода на поверхности нанотруб различного размера и хиральности / А.А. Кузубов, Р.П. Аврамов, М.А. Раимова, М.Н. Попов, Ю.М. Милютин, Т.А. Кожевникова, П.В. Артющенко // Журнал физической химии. – 2009. – том 83. – с 753–757.
5. Кузубов, А.А. Расчет энергии связи комплексов титана и скандия с поверхностью углеродных нанотрубок / А. А. Кузубов, П. О. Краснов, Т.А. Кожевникова, М. Н. Попов // Химическая физика. – 2009. - том 28, № 8. - с. 99–103
6. Кузубов, А.А. Особенности декорирования углеродных нанотрубок атомами переходных металлов / А.А. Кузубов, П. О. Краснов, Т.А.Кожевникова, М. Н. Попов, П.В.Артющенко // Химическая физика. –2011 -том 30, № 1, с. 89–93

Список литературы

1. Vincent, P. Performance of field-emitting resonating carbon nanotubes as radio-frequency demodulators / P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, S.T. Purcell // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – P. 155446-1 - 155446-9
2. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233-274.
3. Papoian, G.A A comparative theoretical study of the hydrogen, methyl, and ethyl chemisorption on the Pt (111) surface / G.A. Papoian, J.K. Norskov, R. Hoffman // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – №122. – P. 4129-4144.
4. Kis, A. Nanomechanics of carbon nanotubes / A. Kis, A. Zettl // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2008. – Vol. 366. – P.1591-1611
5. Megiatto, J.D. Catenanes decorated with porphyrin and fullerene groups: Design, convergent synthesis, and photoinduced processes / J.D. Megiatto, D.I. Schuster, S. Abwandner, G. De Miguel, D.M. Guldi // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132, № 11. – P. 3847–3861.

6. Yanagi, K. Endohedral metallofullerenes as strong singlet oxygen quenchers / K. Yanagi, S. Okubo, T. Okazaki, H. Kataura // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 435, № 4-6. – P. 306–310.
7. Diener, M.D. 212Pb@C60 and its water-soluble derivatives: Synthesis, stability, and suitability for radioimmunotherapy / M.D. Diener, J.M. Afford, S.J. Kennel, S. Mirzadeh // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 16. – P. 5131–5138.
8. Shultz, M.D. Encapsulation of a radiolabeled cluster inside a fullerene cage, 177LuLu(3-x)N@C80: An interleukin-13-conjugated radiolabeled metallofullerene platform / M.D. Shultz, J.C. Duchamp, J.D. Wilson, C.Y. Shu, J. Ge, J. Zhang, H.W. Gibson, H.L. Fillmore, J.I. Hirsch, H.C. Dorn, P.P. Fatouros // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, № 14. – P. 4980–4981.
9. Sun, W. Interaction and protection mechanism between Li@C60 and nucleic acid bases (NABs): Performance of PM6-DH2 on noncovalent interaction of NABs-Li@C60 / W. Sun, Y. Bu, Y. Wang // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 5. – P. 490–501.
10. Dunsch, L. Metal nitride cluster fullerenes: Their current state and future prospects / L. Dunsch, S. Yang // *Small.* – 2007. – Vol. 3, № 8. – P. 1298–1320.
11. Unger, E. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with noble-and-transition-metal clusters and formation CNT-CNT networks / E. Unger, J.S. Duesberg, M. Liebau, A.P. Graham, R. Seidel, F. Kreupl, W. Hoenlein // *Applied Physics A.* – 2003. – Vol. 77. – P. 735–738.
12. Fischer, J.E. Carbon nanotubes: a nanostructured material for energy storage / J.E. Fischer // *Chemical Innovation.* – 2000. – Vol. 30. – P. 21.
13. Тарасов, Б.П. Водородосодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70. – С. 149.
14. Irle, S. From C2 Molecules to Self-Assembled Fullerenes in Quantum Chemical Molecular Dynamics / S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, K. Morokuma // *Nano Letters.* – 2003. – Vol. 3. – P. 1657–1664.
15. Fedorov, A. S. Influence of buffer gas and vibration temperature of carbon clusters on fullerene formation in a carbon plasma / A. S. Fedorov, P. V. Novikov, Y. S.

Martinez, G. N. Churilov // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007. – Vol. 7. – P. 1315-1320.