

Борознин Сергей Владимирович

**БОРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОТУБУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ:
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный университет».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Запороцкова Ирина Владимировна.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Чернозатонский Леонид Александрович,
главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН";

доктор физико-математических наук, профессор
Литинский Аркадий Овсеевич,
профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Волгоградский технический университет».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН».

Защита состоится 19 апреля 2013 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.029.08 при ФГАОУ ВПО «Волгоградский государственный университет» по адресу: 400062, г. Волгоград, проспект Университетский, 100, ауд. 4-01А.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Волгоградский государственный университет».

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.029.08,
доктор физико-математических наук

В.А. Михайлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Уникальные свойства углеродных наноструктур, в частности нанотрубок, обеспечили их применение в нанотехнологии и наноматериаловедении, а также подтолкнули исследователей на поиск других, неуглеродных, наноматериалов. В обзоре [1] представлен ряд экспериментальных и теоретических исследований и сделанных на их основании прогнозов, об одностенных нанотрубках изоэлектронных аналогов углерода – гексагональных наноструктур, в частности о так называемых BC_n трубках. Следует отметить, что трубки на основе изоструктурных аналогов графита, таких как квазипланарный карбид бора BC_3 , имеют меньшую энергию деформации, чем сами углеродные нанотрубки [2], что делает их получение энергетически выгодным. Они обладают интересными электронно-энергетическими характеристиками, зависящими от взаимного расположения атомов бора и углерода в них [3,4].

Это делает их перспективным материалом в наноматериаловедении. Однако для их практического исследования необходимо решить ряд задач, позволяющих предсказать их электронно-энергетические и структурные особенности. Наиболее значимыми среди них являются: теоретическое моделирование наиболее вероятного расположения атомов В и С в бороуглеродных нанотрубках, исследование борсодержащих нанотрубок с дефектами, а также адсорбционных свойств бездефектных нанотрубок.

В работе [4] описан процесс создания однослойных бороуглеродных нанотрубок, а также их исследование методами сканирующей туннельной микроскопии (СТС). Данные соединения – это новый класс нанотрубулярных систем, перспективный для практического использования. Ожидается, что бороуглеродные нанотрубулярные системы станут образующим материалом для новых структур в различных областях – от производства новых элементов питания до защиты окружающей среды.

Однако до настоящего времени не существовало однозначного мнения о наиболее энергетически выгодной структуре бороуглеродных нанотрубок, практически ничего не было известно об их электронно-энергетическом строении, физических и химических свойствах. Поэтому теоретическое квантово-химическое исследование бороуглеродных нанотрубок, позволяющее установить их электронное строение и энергетические характеристики, некоторые физико-химические свойства, установить наиболее вероятное их применение, чрезвычайно важно и **актуально**.

Как известно, физические методы исследования требуют применения последовательных теоретических подходов и эффективных моделей. Моделирование наноструктур и их квантово-химические расчеты имеют особое значение, так как при достаточной корректности обеспечивают по сравнению с экспериментом более точные и полные данные об электронно-энергетической структуре вещества и определение на их основе основных свойств и областей применения.

Основным **объектом** исследования диссертационной работы являются однослойные бороуглеродные BC_3 нанотрубки типа «zig-zag» с двумя вариантами

атомного упорядочения поверхности, а также композиты, полученные путем модифицирования их структуры. Основной трудностью при проведении экспериментальных исследований бороуглеродных нанотрубок является отсутствие отлаженной технологии получения данных наноструктур в необходимом для комплексного исследования объеме. Поэтому теоретические исследования бороуглеродных нанотрубок, позволяющие изучить особенности их электронно-энергетического строения, физико-химические свойства и на основании этого определить наиболее вероятные сферы их использования, важны и **актуальны**.

Целью диссертационной работы является установление наиболее вероятной пространственной конфигурации, электронно-энергетической структуры и характеристик боросодержащих нанотрубок, в том числе бороуглеродных, боронитридных, борных, и некоторых композитов на их основе с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) (МПДП – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием) [5], метода DFT (Density functional theory) (ТФП – теория функционала плотности) [6] и предсказание на основе полученных данных полезных с практической точки зрения приложений некоторых физических и химических свойств изучаемых нанотрубок.

Основной используемый метод для изучения структуры и свойств бороуглеродных нанотрубок – полуэмпирическая расчетная схема MNDO. Данная расчетная схема с использованием моделей молекулярного (МК) и ионновстроенного ковалентно-циклического кластеров (ИБ-КЦК) обладает рядом преимуществ по сравнению с другими полуэмпирическими методами: малая погрешность метода по сравнению с существующими полуэмпирическими методами; для решения исследовательских задач требуется малое количество машинного времени. Отдельные результаты получены с использованием расчетной схемы DFT с использованием функционалов B3LYP и PBE. Доказана хорошая сходимость этих методов.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. Исследовать возможность образования бороуглеродных нанотрубок (БУНТ) типа «zig-zag» скручиванием гексагонального квазипланарного карбида бора BC_3 и определить наиболее вероятную геометрическую конфигурацию однослойного бороуглеродного тубулена;
2. Изучить механизм образования вакансионного дефекта поверхности БУНТ и изучить его влияние на пространственные и энергетические характеристики изучаемого объекта;
3. Определить наиболее вероятные механизмы миграции вакансии в бороуглеродных нанотрубках типа BC_3 ;
4. Исследовать одиночную адсорбцию атома водорода и атома и молекулы кислорода на внешней поверхности БУНТ и определить основные характеристики данных процессов;
5. Установить возможность внутреннего заполнения БУНТ атомами водорода, лития и алюминия и оценить основные характеристики данных процессов.

Научная новизна. В настоящей работе в рамках моделей МК и ИВ-КЦК на основе расчетной схемы MNDO и метода DFT изучено электронно-энергетическое строение бороуглеродных нанотрубок (типа «zig-zag») и некоторых композитов на их основе. **Впервые** получены следующие результаты:

1. Показана возможность образования BC_3 нанотубулярной конфигурации двух типов атомного упорядочения путем скручивания квазипланарного гексагонального карбида бора; установлено, что данный процесс образования нанотрубок весьма вероятен, так как значения энергии деформации с увеличением диаметра тубуленов уменьшаются; анализ электронно-энергетического строения бороуглеродных нанотрубок малого диаметра типов А и Б установил, что все они относятся к узкощелевым полупроводникам;
2. Теоретически исследовано образование вакансионного дефекта в бороуглеродных нанотрубках и установлены основные электронно-энергетические характеристики этого явления; установлено, что одиночный дефект изменяет величину ширины запрещенной зоны, что позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства материалов;
3. Изучены особенности двух путей миграции вакансии по поверхности бороуглеродной нанотрубки, определен наиболее вероятный способ её переноса;
4. Изучен механизм адсорбции атомов водорода и кислорода на внешней поверхности БУНТ и определены основные характеристики данных процессов;
5. Предложены и изучены два способа проникновения атомарного водорода в полость бороуглеродного нанотубулена, определен наиболее вероятный механизм данного процесса для двух вариантов атомного упорядочения в бороуглеродных нанотубуленах;
6. Исследовано интеркалирование атомов лития и алюминия в полость бороуглеродных BC_3 нанотрубок. Изучены особенности механизмов данных процессов, а также изменения энергетического строения данных нанотубуленов, возникающие при интеркалировании.

Достоверность основных моделей и полученных по результатам их расчетов выводов в диссертации обеспечивается использованием математической модели ионно-встроенного циклического кластера и полуэмпирическим методом MNDO, параметры которого получены из эксперимента. Большинство полученных результатов проверены методом функционала плотности (в качестве функционалов использовались B3LYP и PBE).

Научно-практическое значение работы. Полученные в диссертационной работе результаты, вносят вклад в фундаментальные исследования неуглеродных нанотрубок. Также на основании сделанных теоретических прогнозов могут быть определены наиболее перспективные направления экспериментальных исследований, а определенные особенности электронно-энергетического строения и некоторых физико-химических свойств моделируемых композитных систем на основе бороуглеродных нанотрубок могут служить предпосылкой для направленного синтеза новых материалов и определения их роли в решении народно-хозяйственных задач.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Однослойные BC_3 ($n,0$) нанотрубы типов А и Б с диаметром (D) менее 1 нм стабильны при значении $D=4\div 7$ Å. Данные нанотрубки являются узкощелевыми полупроводниками.
2. Введение V дефекта (вакансии) в структуру бороуглеродных нанотрубок типа BC_3 увеличивает ширину запрещенной зоны BC_3 нанотруб типа Б.
3. Присутствие рядом с адсорбционными центрами атомов бора положительно влияет на процесс адсорбции газофазных атомов и молекул.
4. Проникновение атомов лития в полость BC_3 нанотруб типов А и Б происходит безбарьерно.

Личный вклад автора. Полученные в процессе диссертационного исследования результаты опубликованы в соавторстве с научным руководителем – профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И. В. Автор участвовал в построении геометрических моделей боросодержащих нанотруб, проведении квантово-химических расчетов, проработке и анализе литературы по теме диссертации, написании статей.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (2009, Белгород); Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой оптики и наноэлектронике (2009, 2010, С.-Петербург); Всероссийской молодежной выставке-конкурсе прикладных исследований, изобретений и инноваций (2009, Саратов); Всероссийской научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (2009, 2010, Волгоград); VI межрегиональной научно-практической конференции «Проблемы модернизации региона в исследованиях молодых ученых» (2010, Волгоград); VII международной российско-казахстанско-японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2009, Волгоград); Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» («Nanoscience & Nanotechnology») (2010, 2011, 2012, Фраскати, Италия); Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (2012, Хилово); IX международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2012, Астрахань); Международной конференции «Фундаментальные и прикладные наноэлектроматнетики» («Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics») (2012, Минск, Беларусь).

Материалы работы использовались при выполнении следующих проектов и программ: Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009–2011); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных

свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант ВолГУ (2011). По результатам научной деятельности соискатель был награжден именной стипендией Президента РФ на 2011/2012 учебный год, получил пакет социальной поддержки молодых ученых ВолГУ (2011).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 27 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в зарубежном журнале.

Структура и объем работы. Диссертационная работа имеет следующую структуру: введение, четыре главы, заключение, список литературы из 76 наименований, содержит 130 страниц основного текста, 45 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описано общее состояние теоретических исследований в области бороуглеродных нанотрубок и определена актуальность исследований, поставлена основная цель и определены решаемые для ее достижения задачи, указана научная новизна и практическая ценность работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит анализ публикаций, связанных с исследованием бороуглеродных кластеров, бороуглеродных слоев и нанотрубок. Обсуждаются возможные структурные модификации бороуглеродных нанотрубок, различные варианты атомного упорядочения в них. Описан основной метод синтеза и обнаружения БУНТ. Также приведены результаты сравнительных исследований ширины запрещенной зоны в углеродных и бороуглеродных нанотрубках при введении топологических дефектов и под воздействием внешней деформации. Приводится сравнение теоретических исследований по определению возможности получения углеродных, гексагональных борных и боронитридных нанотрубок из соответствующих плоскостей путем скручивания. Также рассматривается механизм адсорбции атомарного водорода на данные виды нанотрубуленов.

Во второй главе были рассмотрены квантово-химические методы расчетов. Точность и чувствительность данных методов удовлетворяют решению поставленных в диссертационном исследовании задач. Указываются преимущества кластерного подхода, используемого при исследовании БУНТ. Детально рассмотрена модель ИВ-КЦК в рамках полуэмпирического метода MNDO [2] – основного расчетного метода БУНТ в данной диссертационной работе. Обосновывается корректность данного подхода, так как с помощью модели ИВ-КЦК становится возможным учитывать кривизну поверхности и протяженность нанотрубок.

Матричные элементы оператора Хартри-Фока-Рутана для модели ИВ-КЦК с учетом потенциала Маделунга в приближении MNDO будут иметь вид [5]:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu', \nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \delta_{\mu\nu} \left[V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right] \quad (1)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_\sigma^{(B)} P_{v\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2)$$

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} (\beta_\mu^{o(A)} + \beta_\lambda^{o(B)}) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB} \quad (3)$$

где μ, ν, μ', ν' – атомные орбитали s-, p- и d типа, локализованные на атоме A; σ, λ – атомные орбитали, локализованные на атоме B; $U_{\mu\mu}$ – кинетическая и потенциальная энергия электрона в атоме; $\delta_{\mu\nu}$ – символ Кронекера; P – матрица плотностей (матрица порядков связей); $\beta_{\mu\lambda}$ – двухцентровой одноэлектронный основной резонансный интеграл; $\beta_\mu^{o(A)}$ и $\beta_\lambda^{o(B)}$ – одноцентровые параметры; $\langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle$ – одноцентровые интегралы отталкивания электронов, $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ – двухцентровые интегралы отталкивания электронов; s_B – атомные s-орбитали атома B; $V_A^{(I)}$ – потенциал Маделунга A, создаваемый атомами, находящимися в области I; $V_A^{(\infty)}$ – потенциал Маделунга, создаваемый остальной областью твердого тела.

При введении циклических граничных условий двухцентровые интегралы типа $S_{\mu\lambda}$ и $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ в формулах (1) – (3) (обозначим их как $g(A, B)$) вычисляются для каждой пары атомов A и B в пределах наперед заданного радиуса R_0 , называемого радиусом взаимодействия, то есть на расстоянии $R_{AB} \leq R_0$. Если для пары атомов $A \in \text{РЭЯ}$ и $B \in \text{РЭЯ}$ значение $R_{AB} > R_0$, а вектор трансляции РЭЯ переводит атом $B \in \text{РЭЯ}$ в атом $B' \notin \text{РЭЯ}$, такой, что $R_{AB'} \leq R_0$, то в качестве интеграла $g(A, B)$ рассчитывается $g(A, B')$.

Размер РЭЯ рассматриваемых нанотрубок (вдоль оси трубки $L(\text{РЭЯ}) = 8,4 \text{ \AA}$) позволил выбрать R_0 до 3-ей сферы соседей включительно. Такой радиус взаимодействия позволяет учитывать кривизну поверхности нанотрубки достаточно точно.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния структурных модификаций бороуглеродных на электронное строение и энергетические характеристики нанотруб типа BC_3 . Расчеты выполнены в рамках модели ИВ-КЦК с помощью метода MNDO, некоторые результаты исследованы с помощью метода DFT.

В разделе 3.1 представлены результаты расчетов электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик гексагонального квазипланарного слоя карбида бора BC_3 для двух вариантов взаимного расположения атомов бора и углерода в них методом ИВ-КЦК и DFT (рис. 1а, 1б). Анализ шири-

ны запрещенной зоны ΔE_g для всех кластеров квазипланарного BC_3 монослоя выявил, что они относятся к узкощелевым полупроводникам.

В разделе 3.2 изучено электронно-энергетическое строение и основные характеристики бороуглеродных нанотрубок типа (n,0) двух видов (А и Б). С помощью значений РЭЯ квазипланарного слоя карбида бора и РЭЯ бороуглеродной нанотрубки были вычислены так называемые энергии деформации $E_{\text{деф}}$ как разность этих энергий. На рисунке 2 представлены зависимости $E_{\text{деф}}$ от диаметра нанотрубок. Выполнено сравнение энергий деформации для трех видов боросодержащих нанотрубок – бороуглеродных, боронитридных [7] и борных [8].

Значения $E_{\text{деф}}$ бороуглеродных нанотрубок типа Б больше, чем у BN-тубуленов, но меньше, чем у чистых борных нанотубуленов типа «кресло». Из всех видов боросодержащих нанотубуленов наименьшей энергией деформации обладают BC_3 нанотрубки типа А, но лишь в диапазоне значений диаметра от 4 до 7 Å.

В разделе 3.3 исследован механизм образования и миграции вакансии на поверхности BC_3 -нанотрубок (6,0) типов А и Б. Для моделирования процесса образования вакансии атом бора или углерода отдалялся от поверхности нанотрубки с шагом 0,1 Å до момента его отрыва. Рассмотрены два пути движения вакансионного дефекта по поверхности бороуглеродных нанотубуленов (Рис. 3).

Построенные профили поверхности потенциальной энергии оказались качественно подобны для обоих путей миграции: на них находятся два стационарных минимума, соответствующих стационарному положению вакансии и между ними – энергетический барьер. Высота данного барьера отождествлялась с энергией активации дефекта E_a . Оказалось, что данная величина для бороуглеродных нанотрубок меньше, чем у углеродных. Соответственно, реализация механизма ионной проводимости в BC_3 нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна, чем в углеродных.

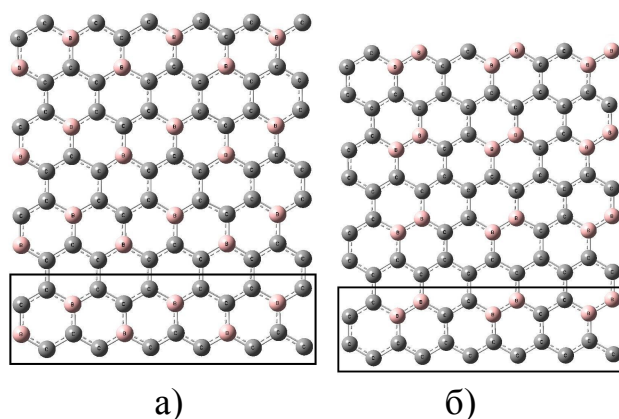


Рис.1 Расширенная элементарная ячейка квазипланарного гексагонального карбида бора: а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип Б взаимной ориентации атомов С и В. Прямоугольником выделена элементарная ячейка.

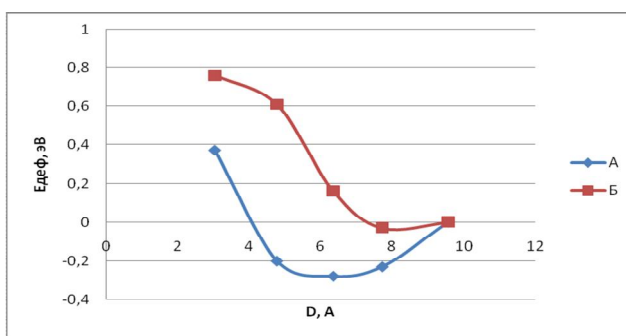


Рис. 2 Зависимость энергии деформации ($E_{\text{деф}}$) от диаметра (D) BC_3 -тубуленов (n, 0) типа А и Б. (метод MNDO).

В четвертой главе диссертации «Исследование процессов взаимодействия борсодержащих нанотрубок с отдельными атомами и молекулами» представлены результаты исследования адсорбции атомов (H, O, Li, Al) и молекул (H_2 , O_2) и сравнительный анализ полученных результатов с данными процессами для других видов нанотрубуленов: борных, боронитридных и углеродных.

В разделе 4.1 изучен механизм адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок типов А и Б. Были выбраны четыре возможных варианта расположения атомарного водорода над поверхностью BC_3 -нанотрубуленов (рис. 4).

Атом водорода приближался к поверхности БУНТ с шагом $0,1 \text{ \AA}$ вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси нанотрубулена через атом поверхности, либо другой участок, выбранный в качестве центра адсорбции. На основании выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии.

Их анализ, а также значения энергий адсорбции и расстояний адсорбции для BC_3 нанотрубок типа А показали, что наличие атомов бора вблизи центров адсорбции не влияет на данное явление. В случае нанотрубуленов типа Б наблюдалась иная картина. В данных нанотрубках в числе прочих присутствуют гексагоны, содержащие два находящихся рядом атома бора. Когда атом водорода адсорбируется над атомом В, в центре гексагона, содержащего два атома В, и над центром связи В-В, то процесс присоединения становится энергетически более выгодным, о чем свидетельствуют значения энергии адсорбции и профили поверхности потенциальных энергий данных процессов. Величины энергий адсорбции атомарного водорода в случае бороуглеродных [9] и боронитридных нанотрубуленов [10] примерно одинаковы ($\approx 1,5 \text{ эВ}$), в то время как для борных гексагональных нанотрубок она существенно меньше ($0,07 \text{ эВ}$). Наилучшим адсорбентом атомарного водорода на внешней поверхности являются углеродные нанотрубки, так как для них энергия адсорбции атома H составляет $4,07 \text{ эВ}$ [11].

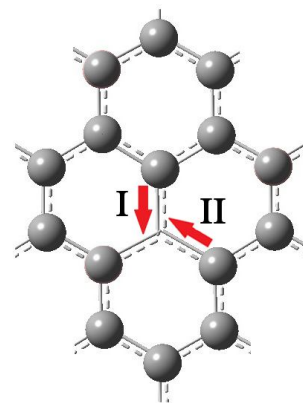


Рис. 3 Пути миграции атомов к вакансии

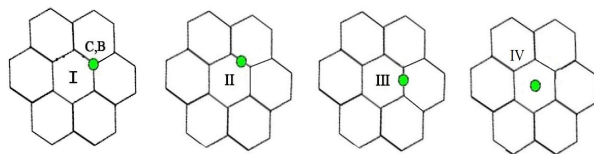


Рис. 4 Варианты расположения атома водорода относительно поверхности нанотрубок.

В разделе 4.2 изучены процессы внутреннего заполнения BC_3 -нанотрубок типа (6,0) атомарным водородом. Были предложены и смоделированы два пути внедрения атомов Н внутрь трубки: 1) «капиллярный» – когда внедряющийся атом проникает внутрь через торцевое отверстие нанотрубки; 2) путем «просачивания» – внедрение осуществляется через боковую поверхность нанотрубки (рис. 5).

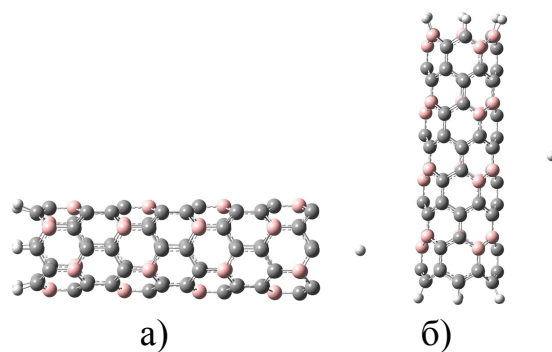


Рис.5 Способы проникновения атома Н внутрь BC_3 нанотрубки: а) «капиллярный»; б) способ «просачивания»

В пункте 4.2.1 рассматривается «капиллярный» способ проникновения водорода внутрь BC_3 нанотрубок двух видов. Результаты расчетов наглядно представлены на рисунке 6. При анализе построенных энергетических кривых были определены высоты потенциальных барьеров, которые отождествлялись с энергией активации данных явлений. Значения энергий активации равны $E_{\text{акт}} = 2,56$ эВ для А-типа и $E_{\text{акт}} = 1,41$ эВ для Б-типа. Эти барьеры находятся на расстояниях 1,1 Å и 0,2 Å от границы нанотрубки, соответственно для А и Б типов. На профиле потенциальной энергии для тубулена типа А видны чередующиеся энергетические минимумы и максимумы, причем минимумам соответствует прохождение атома водорода через цепочку атомов тубулена, а барьеры появляются при прохождении атома Н в области центров гексагонов, образующих поверхность нанотруб.

В случае нанотрубок типа Б наиболее вероятное расположение атома водорода внутри нанотрубки при «капиллярном заполнении» – на расстоянии 1,9 Å от границы нанотубулена.

Адсорбирующийся атом может преодолеть потенциальный барьер двумя способами, а именно классическим путем или туннелированием. При реализации первого способа предполагается, что энергия атома водорода будет увеличиваться до тех пор, пока ее величина не станет равна высоте потенциального барьера.

Вследствие дисперсии скоростей атомов по температуре среди них всегда существуют частицы с относительно большой энергией. Можно оценить долю атомов водорода, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера по известной формуле [12]:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4)$$

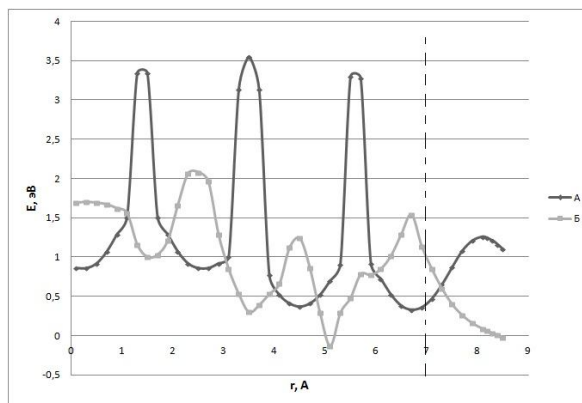


Рис.6 Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внутреннего насыщения бороуглеродных нанотрубок «капиллярным» методом. Пунктиром показана граница трубки.

Скорость реакции можно найти, используя выражение [12] (в приближении, что каждое столкновение приводит к положительному результату – захвату атома водорода):

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n \alpha, \quad (5)$$

где n – концентрация атомов H, масса атома водорода $m = 1.66 \cdot 10^{-27}$ кг. При описанных выше условиях скорость реакции по порядку величины будет равна $v_{sA} \sim 10^{-10}n$ (для случая BC_3 -нанотрубки типа А); $v_{sB} \sim 10^{-4}n$ (для случая BC_3 -нанотрубки типа Б).

Подобным образом можно оценить основные характеристики для второго механизма – туннельного способа. Доля атомарного водорода составляет по-прежнему $\beta \sim 10^{-24}$. Вероятность туннелирования легко посчитать, воспользовавшись формулой квазиклассического приближения и аппроксимируя потенциальный барьер квадратичным потенциалом по формуле:

$$E(R) = E_{akt} - \frac{K(R - R_{akt})^2}{2}, \quad (6)$$

где $K = 2(E_{akt} - E_0)/d^2$ – коэффициент, который находится из граничных условий $E(R) = E_0$; d – характерная полуширина потенциального барьера; $E_0 = (3/2)kT$ – кинетическая энергия налетающего на барьер атома водорода. Тогда вероятность прохождения частицы массы m через квадратичный потенциальный барьер высотой E_{akt} и характерной полушириной d будет определяться следующей формулой:

$$w \approx \exp \left(- \frac{\pi d (E_{akt} - 1.5kT)}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_{akt}}} \right), \quad (7)$$

Анализируя потенциальные кривые (рис. 4.2.2), получаем характерную полуширину барьера для нанотрубки типа А $d_A = 0,4 \cdot 10^{-10}$ м, а для нанотруб типа Б $d_B = 1,3 \cdot 10^{-10}$ м.

Анализ результатов расчета показывает, что при заполнении нанотрубок атомарным водородом «капиллярным» способом наиболее выгодно преодолевать потенциальный барьер классическим путем. А из двух нанотрубок – типов А и Б – энергетически более эффективно идет заполнение тубулена типа Б.

В пункте 4.2.2 рассматривается процесс заполнения BC_3 -нанотрубок методом «просачивания». При реализации данного механизма атом водорода пошагово приближался к центру нанотрубулена вдоль перпендикуляра к продольной оси нанотрубки, проходящего через центр гексагона боковой поверхности БУНТ. Анализ результатов показывает, что заполнение полости бороуглеродной нанотрубки атомами водорода методом «просачивания» более вероятно для нанотрубок А типа.

В разделе 4.3 представлено изучение процесса адсорбции атомарного кислорода на поверхность борсодержащих НТ: BN тубулена типа (6, 6) и бороуглеродного тубулена BC_3 типа (6,0). Выполненные исследования показывают, что адсорбция атомарного кислорода на внешней поверхности рассмотренных нанотрубок возможна только для BC_3 -нанотруб типа А и BN-нанотруб для всех рассмотренных вариантов.

В разделе 4.4 рассматривается адсорбция молекулярного кислорода на поверхность чистой борной нанотрубки (6,6), бороуглеродной нанотрубки BC_3 (6,0) типа А, боронитридной BN-нанотрубки (6,6). Установлено, что наилучшим адсорбентом молекулярного кислорода являются BC_3 -нанотрубы типа А.

В разделе 4.5 представлены результаты интеркалирования BC_3 -нанотрубок типов А и Б атомами металлов, а именно лития и алюминия. Анализ профилей поверхности потенциальной энергии выявил, что литий проникает внутрь трубки безбарьерно, а атому алюминия необходимо преодолевать потенциальный барьер высотой 2,2 эВ. Интеркалирование BC_3 -нанотрубок литием ведет к их металлизации.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Установлено, что бороуглеродные BC_3 нанотрубки типов А и Б, как и остальные представители класса борсодержащих нанотрубок, относятся к классу полупроводников. При этом значения ширины запрещенной зоны для бороуглеродных нанотрубок типа Б и чистых борных нанотрубок примерно равны. Для BC_3 нанотрубок типа А обнаружена явная зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра, которая носит монотонно убывающий характер. Значения ширины энергетической щели для BN-нанотрубок существенно выше, чем для остальных видов борсодержащих нанотрубок. Вид зависимости энергии деформации от диаметра бороуглеродного тубулена свидетельствует о том, что механизм образования нанотрубок типов А и Б из квазипланарного монослоя карбида бора BC_3 путем скручивания для обоих типов весьма вероятен. Однако значения $E_{\text{деф}}$ для BC_3 нанотрубок несколько выше, чем для BN-нанотрубок, но ниже, чем для чистых борных нанотрубок типа «кресло». Наименьшей энергией деформации обладают BC_3 нанотрубки типа А с диаметром от 4 до 7 Å.

2. Исследование механизма образования вакансии в BC_3 нанотрубках (6,0) типов А и Б и сравнение основных электронно-энергетических характеристик этого процесса с данными для чистых углеродных нанотрубок. Показано, что введение V дефекта (вакансии) существенно изменяет величины $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$. Следствием этого является увеличение ширины запрещенной зоны нанотрубок, модифицированных V дефектом. Анализ полученных значений ширины запрещенной зоны обнаружил, что введение дефекта позволит целенаправленно изменять физические (проводящие) свойства материалов. Вычисленные значения энергии активации дефектов показывают, что наиболее вероятно образование вакансий на поверхности BC_3 нанотрубок типа А. Вид температурной зависимости для бороуглеродной нанотрубки и углеродного тубулена качественно подобны. Значения величин потенциальных барьеров BC_3 нанотрубок меньше, чем у С-тубуленов, что свидетельствует о большей вероятности реализации механизма ионной проводимости в бороуглеродных нанотрубках по сравнению с углеродными.

3. Для борсодержащих (BC_3) нанотруб при расположении адсорбционного центра над атомами бора, в центре гексагона, содержащего два атома В и над центром связи между ними процесс адсорбирования атомарного водорода является наиболее энергетически выгодным, о чем свидетельствуют значения энергии адсорбции и профили поверхности потенциальных энергий данных процессов. Величина энергии адсорбции атома Н для бороуглеродных и боронитридных нанотубуленов примерно одинакова и составляет $\approx 1,5$ эВ, в то время как для чистых борных нанотруб она невелика (0,07 эВ). Наилучшим адсорбентом атомарного водорода на внешней поверхности являются углеродные нанотрубки, так как их энергия адсорбции превышает данные значения для остальных типов нанотруб (4,07 эВ). Можно выстроить ряд активности некоторых видов тубуленов в отношении атомарного водорода (от большей активности к меньшей): углеродные, борсодержащие (BC_3 и BN), борные гексагональные НТ.

4. Исследованы два механизма внутреннего заполнения бороуглеродных (6,0) нанотрубок типов А и Б атомарным водородом. Выяснено, что для тубуленов типа А наиболее эффективным способом насыщения является метод «просачивания», а для нанотрубок типа Б – «капиллярный» метод. Доказано, что преодоление потенциального барьера атомом Н при внедрении в нанотрубку типа А будет происходить классическим путем, а в случае нанотубулена типа Б наиболее вероятным является туннелирование. Установлено наиболее устойчивое положение атома Н в трубке, а именно, в ее центре на главной продольной оси.

5. Изучены механизмы адсорбции атомарного кислорода на внешней поверхности бороуглеродных и боронитридных нанотруб. Установлено, что адсорбция атома О возможна на поверхности BC_3 -нанотруб типа А для всех рассмотренных вариантов ориентации атома. Для BN-тубуленов реализуется физическая адсорбция во всех положениях, кроме расположения атома кислорода над центром гексагона поверхности нанотрубки. Бороуглеродные BC_3 нанотрубки типа А являются наиболее эффективным адсорбентом атомарного кислорода среди изученных нами. При исследовании механизма адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной, боронитридной и бороуглеродной нанотрубок установлено, что наибольшее число вероятных адсорбционных комплексов образуется между молекулой кислорода и BC_3 тубуленом типа А. Выполненные исследования и теоретические расчеты доказали, что бороуглеродные нанотрубки типа А являются наиболее эффективными адсорбентами кислорода (атомарного и молекулярного) среди рассмотренного ряда борсодержащих нанотрубок.

6. Исследован процесс интеркалирования BC_3 -нанотруб (8,0) типов А и Б атомами лития и алюминия. Установлено, что попадание данных атомов в нанотубулен связано с преодолением потенциального барьера, но из-за его небольшой высоты (2,2 эВ) все же вероятно. Комплекс с атомом лития является стабильным, а его присутствие в полости нанотрубки меняет ее проводимость в сторону металлизации.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский, А. Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А. Л. Ивановский // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 3. – С. 203–224.
2. Rubio, A. Electronic Properties of Tubule Forms of hexagonal BC_3 / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 18360–18366.
3. Запороцкова, И. В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, Д. И. Поликарпов, С. В. Борознин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. – № 6. – С. 81–86.
4. Rubio, A. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 245403.
5. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.
6. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen // Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – P. 19–28.
7. Rubio, A. Stochastic heterostructures and diiodine in B/N-doped carbon nanotubes / P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Rubio // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87. – P. 136402.
8. Запороцкова И. В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова // Технология металлов. – 2009. – №9. – С. 25–29.
9. Boroznin, S. V. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / S. V. Boroznin, I. V. Zaporotskova // Nanoscience & nanotechnology 2012. Book of abstract. – 2012. – P. 15.
10. Лебедев, Н. Г. Квантовохимический анализ взаимодействия атома водорода с боронитридными нанотрубками / Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский // Химическая физика. – 2006. – Т.25, №7. – С.101–111.
11. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
12. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 С.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Boroznin, S. V. Investigation of oxidation in boron-containing nanotubes / I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin, E. V. Perevalova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2012. – Vol. 4. – P. 1–4.

2. Борознин, С. В. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотруб / С. В. Борознин [и др.] // Технология металлов. – 2010. – № 10. – С.25 – 29.
3. Борознин, С. В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / С. В. Борознин [и др.] // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13, № 4. – С. 87–95.
4. Борознин, С. В. Процессы оксидирования борсодержащих нанотруб / С. В. Борознин [и др.] // Технология металлов. – 2011. – № 6. – С.17 – 21.
5. Борознин, С. В. Исследование процесса ионной проводимости BC_3 нанотруб / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, Д. И. Поликарпов, С. В. Борознин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – № 3 (19). – С.130–137.
6. Борознин, С. В. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / С. В. Борознин [и др.] // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2009–2010. – №4. – С. 59–62.
7. Борознин, С. В. Исследование влияния углеродных нанотруб на процесс очистки спиртосодержащих жидкостей / С. В. Борознин [и др.] // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2009–2010. – №4. – С. 42–51.
8. Борознин С. В. Об адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной и боронитридной нанотруб / И. В. Запороцкова, С. В. Борознин, Е. В. Перевалова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2011 – №5. – С. 18–25.
9. Борознин, С. В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, Д. И. Поликарпов, С. В. Борознин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012 – №6. – С. 81–86.
10. Boroznin, S. V. Composites based on Carbon nanotubes Intercalated with Atoms of Light and Transition Materials / S. V. Boroznin, E. V. Prokofieva, N. P. Zaporotskova // Nanoscience & nanotechnology 2010. Book of abstract. – 2010. – P. 103–104.
11. Boroznin, S. V. Research of oxidation processes of boron-carbon nanotubes / I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin, E. V. Perevalova // Nanoscience & nanotechnology 2011. Book of abstract. – 2011. – P. 67–68.