



ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.В. Прокофьева, И.В. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева

Как известно, углеродные нанотрубки проявляют капиллярные свойства и могут применяться в качестве контейнеров для хранения каналов, пипеток, кабелей, для хранения и транспорта различных веществ или заряда (см.: [1]). Насыщение внутренней полости однослойных углеродных нанотрубок различными химическими элементами позволит создавать на их основе композитные структуры, обладающие удивительными и ценными свойствами. Именно поэтому исследование новых возможных форм заполненных композитных нанотрубок, в том числе газофазных, является весьма актуальным. В данной работе представлены результаты расчетов строения и отдельных электронно-энергетических характеристик некоторых газофазных композитов на основе углеродных нанотрубок, выполненных с использованием модели молекулярного кластера в рамках полуэмпирических квантово-химических расчетных схем MNDO (Modified Nearing by Diatomic Overlapping), MNDO/PM3 и метода DFT (Density Functional Theory).

Исследование влияния границной модификации на процесс капиллярного внедрения

В качестве исследуемого объекта выбраны макромолекулярные системы – однослойные углеродные нанотрубки (6, 6) и (6, 0), замкнутые различными функциональными группами: атомами кислорода O, гидроксильными группами OH, аминогруппами NH₂.

Внедрение атома O в полость тубуленов моделировалось путем его пошагового приближения к нанотрубке вдоль ее главной продольной оси и проникновения атома в ее полость через насыщенный функциональными группами торец (см. рис. 1). В результате расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии процесса (см. рис. 2).

Анализ результатов показывает, что внедрение атома кислорода в тубулены, модифицированные 3·(O) и 3·(NH₂), носит неярко выраженный барьерный характер. Преодоление потенциального барьера возможно классическим и туннельным путями.



Рис. 1. Процесс внедрение атома O в полости трубок:

a – типа «zig-zag»; *б* – типа «arm-chair»

Расчет доли α атомов O, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера E_a , и вероятности w прохождения частицей барьера для тубулена, модифицированного $3 \cdot (O)$, позволил получить следующие результаты: $\alpha \sim 10^{-10}$ и $w \sim 10^{-19} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, можно утверждать, что преодоление потенциального барьера происходит классическим путем. Аналогичные результаты были получены и для случая внедрения кислорода в трубку, модифицированную $3 \cdot (NH_2)$.

В случае внедрения атома O в полость тубуленов, модифицированных $6 \cdot (O)$ и $6 \cdot (OH)$, получен безбарьерный процесс, однако образующийся комплекс метастабилен (см. рис. 2).

Внедрение атома O в нанотрубку, насыщенную $6 \cdot (NH_2)$, – процесс стабильный, а в

трубку, модифицированную $6 \cdot (O)$, атом кислорода не внедряется, что, вероятно, связано с возникающими силами кулоновского отталкивания (см. рис. 3).

При внедрении атома O в гранично-модифицированные $6 \cdot (OH)$ - и $6 \cdot (NH_2)$ -тубулены (6, 6) потенциальный барьер на его пути исчезает. Образующийся комплекс стабилен (см. рис. 4) (см.: [2]).

Результаты расчетов энергетических характеристик модифицированных функциональными группами и интеркалированными атомами кислорода O нанотрубок (на примере тубулена (6, 6), модифицированного $6 \cdot (OH)$) приведены в таблице 1. Используемая в условиях данной задачи модель молекулярного кластера дает несколько завышенные значения ширины запрещенной зоны, однако принципиально

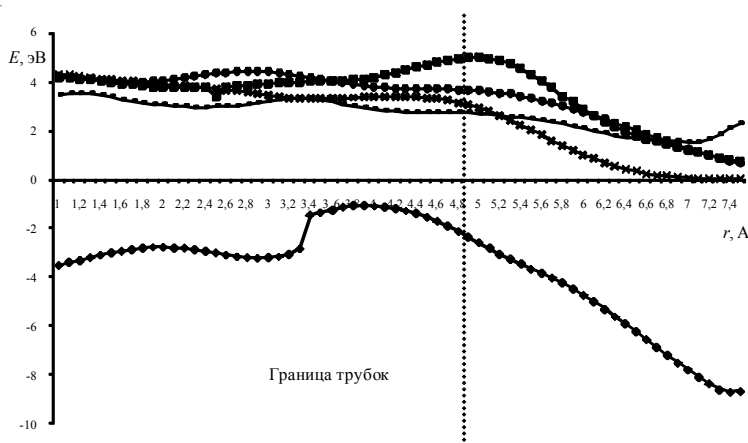


Рис. 2. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома O в углеродные нанотрубки (6, 0), модифицированные:

■ – $3 \cdot (O)$; x – $6 \cdot (O)$; ● – $6 \cdot (OH)$; --- $3 \cdot (NH_2)$ и ◆ – $6 \cdot (NH_2)$, нормированные на бесконечность (MNDO-метод)

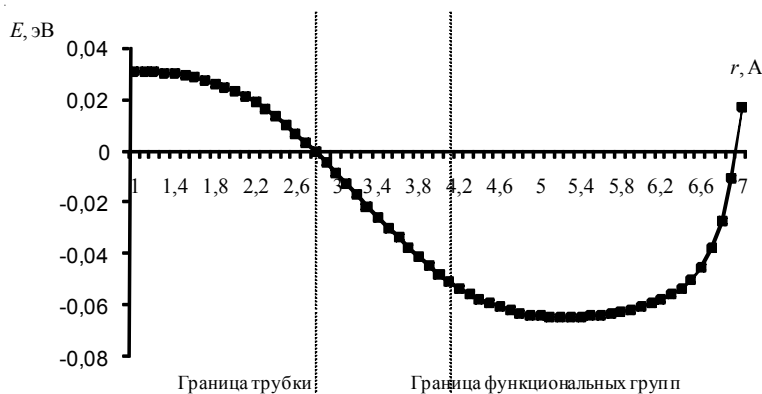


Рис. 3. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома O в углеродный тубулен (6, 6), модифицированный $6 \cdot (O)$, нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

Основные электронно-энергетические характеристики модифицированных функциональными группами углеродных нанотрубок и модифицированных тубуленов с интеркалированными атомами кислорода *

Тип тубулена	Модификация и интеркалирование	E_v , эВ	E_c , эВ	ΔE_g , эВ	ΔE_v , эВ
(6, 6)	6·ОН	-7,14	-4,18	2,96	43,34
	6·ОН (атом О)	-7,09	-4,11	2,98	43,23

* E_v – верхняя граница валентной зоны (потолок ВЗ); E_c – нижняя граница зоны проводимости (дно ЗП); ΔE_g – ширина запрещенной зоны, определяемая как разность $E_c - E_v$ и отвечающая за тип проводимости твердой структуры; ΔE_v – ширина валентной зоны.

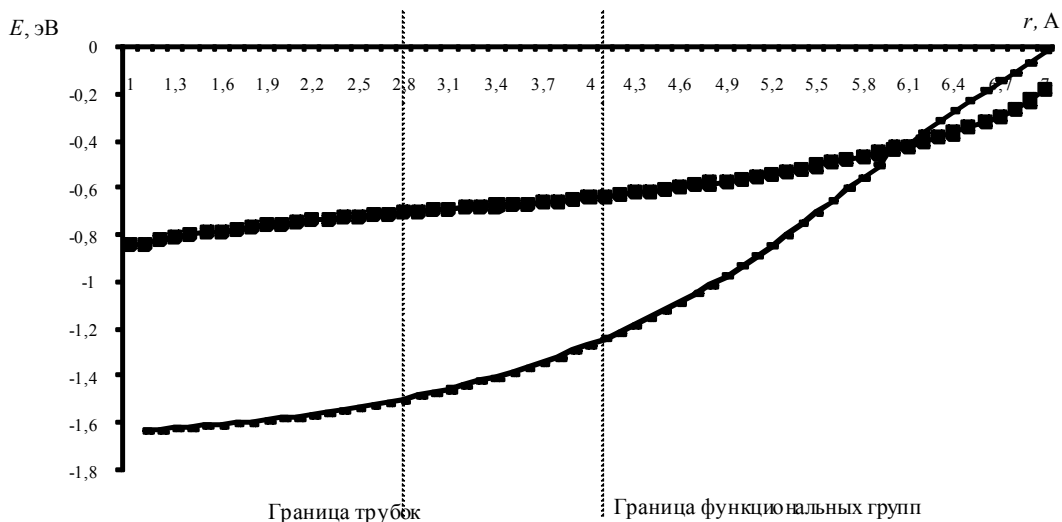


Рис. 4. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома О в углеродные нанотрубки (6, 6), модифицированные:

■ – 6·(ОН); -- – 6·(NH₂), нормированные на бесконечность (MNDO-метод)

возможно проследить общую картину изменения проводимости. Установлено, что наличие граничной модификации в виде гидроксильных групп приводит к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны. То есть наличие гидроксильных групп не изменяет проводящие свойства нанотрубок, независимо от вида внедряющегося атома.

Анализ зарядового перераспределения установил величину заряда на атоме О: $q = -0,001$.

Результаты исследования электронного строения нанотрубок (6, 6), модифицированных гидроксильными группами и интеркалированных атомом О, показывают, что уровни молекулярных орбиталей группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают молекулярные орбитали (МО), преимущественный вклад в которые

вносят 2p-атомные орбитали (АО) атомов С. Атомы азота О и водорода Н вклад в валентную зону не дают. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2s- и 2p-АО атомов С. Вклад АО атомов О и Н незначителен. Анализ электронно-энергетической структуры показал, что внедряющийся атом кислорода не вносит дополнительных уровней в валентную зону, вклад в которые дают АО атома С (см. рис. 5).

Итак, можно утверждать, что характер проводимости нанотрубки, модифицированной гидроксильными группами, не изменяется при введении атома кислорода. Установлен факт переноса электронной плотности с атомов углерода на атом кислорода.

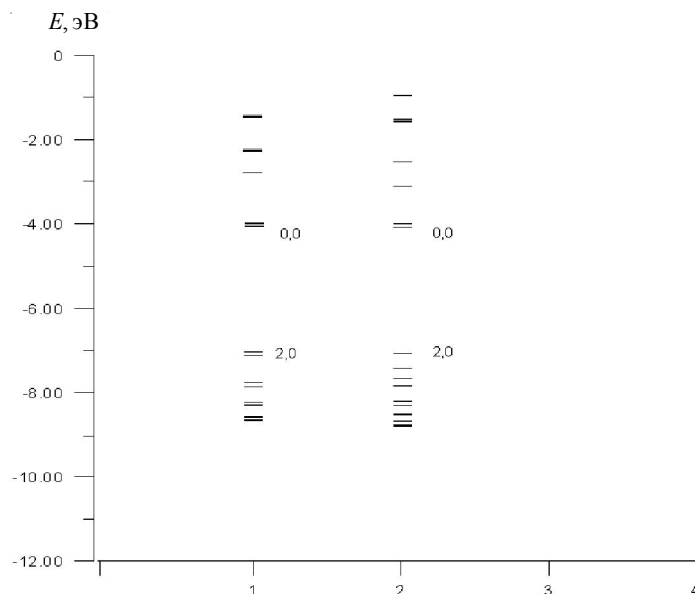


Рис. 5. Одноэлектронные энергетические спектры тубуленов (6, 6), рассчитанные методом МК: 1 – с краевой модификацией и интеркаляцией атома кислорода O; 2 – с краевой модификацией в виде 6-(ОН)

Внедрение атомарного кислорода в нанотрубки через открытый торец

Рассмотрены молекулярные кластеры углеродных нанотрубок (n, n)- и ($n, 0$)-типов, где $n = 6, 8$. Исследовался вариант возможного состояния открытой границы тубулена. Свободная граница тубуленов замыкалась псевдоатомами (см. рис. 6). Расчеты проводились в рамках полуэмпирических квантово-химических расчетных схем MNDO и MNDO/PM3. Обнаружена хорошая сходимость результатов, полученных этими методами.

В результате расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии. Анализ результатов показал, что внедрения атома кислорода в тубулены (6, 0) не происходит (см. рис. 7), а в трубки (6, 6) идет активное капиллярное всасывание, причем образующийся комплекс стабилен (см. рис. 8, 9).

В трубки (8, 0) атом O не внедряется (см. рис. 10), что, вероятно, является следствием кулоновского отталкивания, возникающего между атомами углерода тубулена и внедряющегося атома кислорода.

Анализ зарядового перераспределения установил, что заряд на граничных атомах углерода $-q_C = -0,04$, а на атоме O $-q_O = -0,05$.

При интеркалировании атома O в трубки (8, 8) с двумя и тремя слоями гексагонов

происходит активное капиллярное всасывание атома в полость тубулена (см. рис. 11). Распределение заряда на атомах C верхних слоев гексагонов $-q_C = 0,05$, а на атоме O $-q_O = -0,02$.

Внедрение атомарного фтора в полость углеродных нанотрубок

Исследован процесс внедрения атома фтора в полость нанотрубок капиллярным способом (см. рис. 12). Установлено, что фтор не внедряется в тубулены (6, 0), но безбарьерно проникает в полость тубулена (6, 6) (см. рис. 13, 14).

В качестве расширенных элементарных ячеек нанотрубок (8, 8) и (8, 0) исследованы кластеры, содержащие два и три слоя углеродных циклов по восемь гексагонов в каждом (см. рис. 3, 4, 7). Система также геометрически замкнута по окружности трубки.

Получены следующие результаты: атом F проникает в трубки (8, 0), но образующаяся при этом система метастабильна (см. рис. 15), в отличие от интеркалирования этого атома в трубки (8, 8), где процесс капиллярного внедрения безбарьерный и активный, а образующийся комплекс стабилен (см. рис. 16).

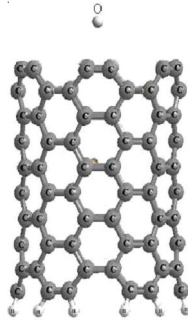


Рис. 6. Процесс внедрение атома О в полость трубки типа «arm-chair»

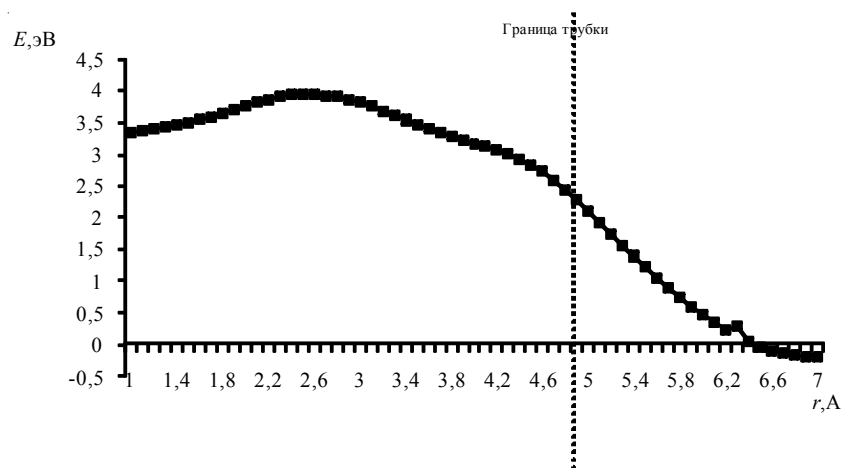


Рис. 7. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома О в углеродные нанотрубки (6, 0), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

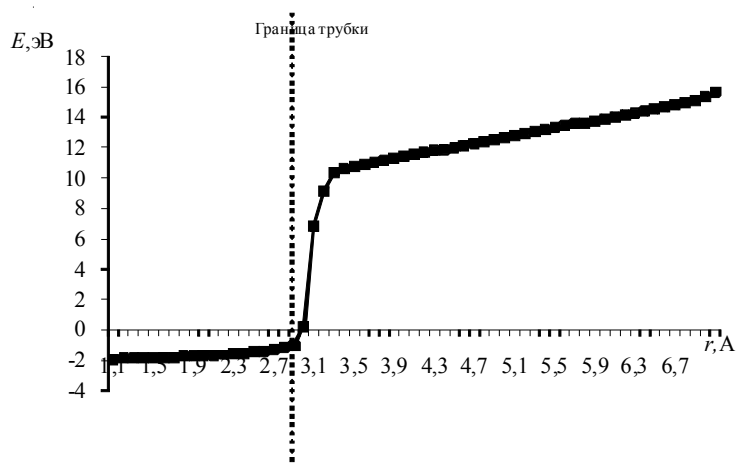


Рис. 8. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома О в углеродные нанотрубки (6, 6), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

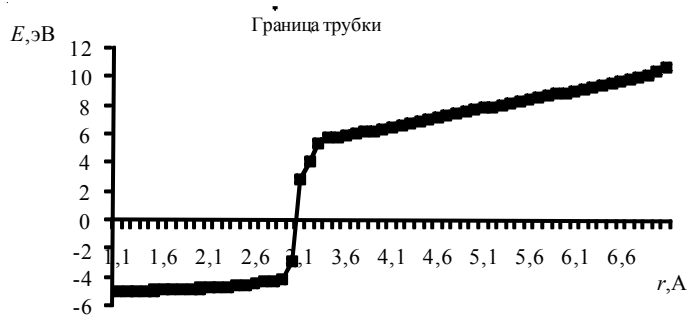


Рис. 9. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома О в углеродные нанотрубки (6, 6), нормированной на бесконечность (MNDO/PM3-метод)

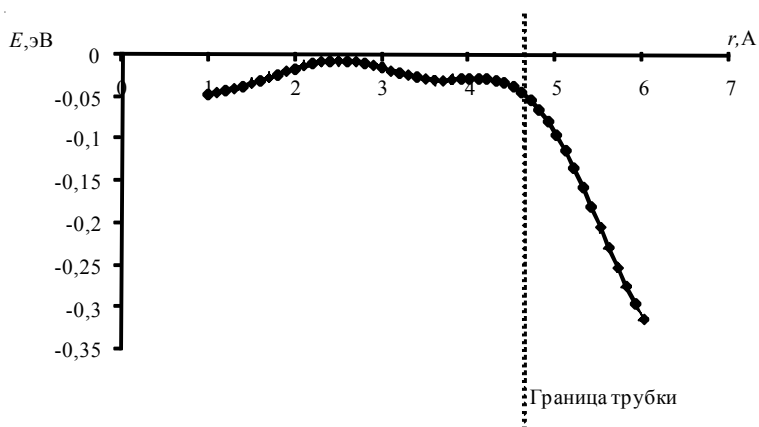


Рис. 10. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома О в углеродные нанотрубки (8,0), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

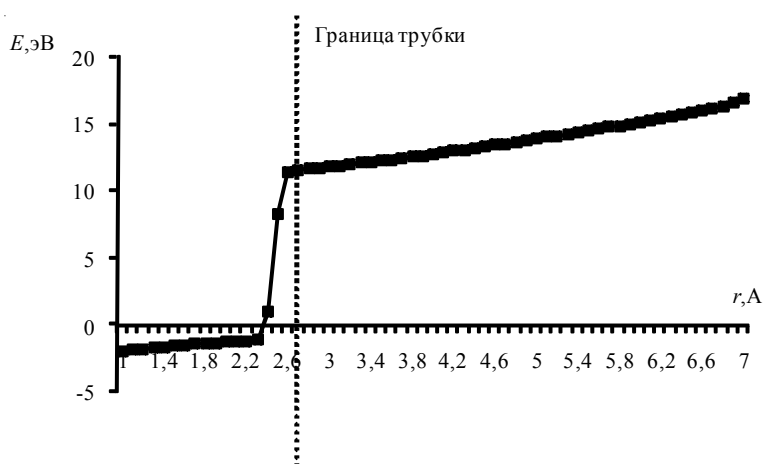


Рис. 11. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома О в углеродные нанотрубки (8, 8), нормированной на бесконечность (MNDO/PM3-метод)

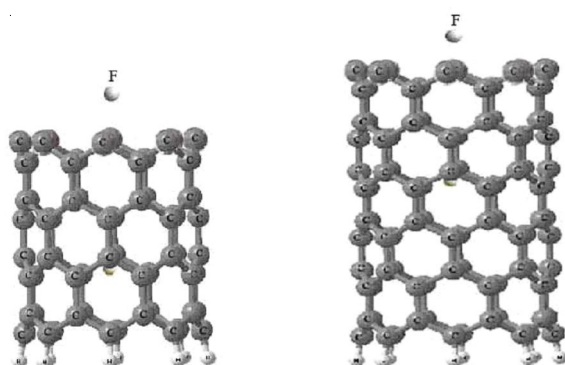


Рис. 12. Модели внедрения атомарного фтора в полости однослойных УНТ (6, 6) разной длины

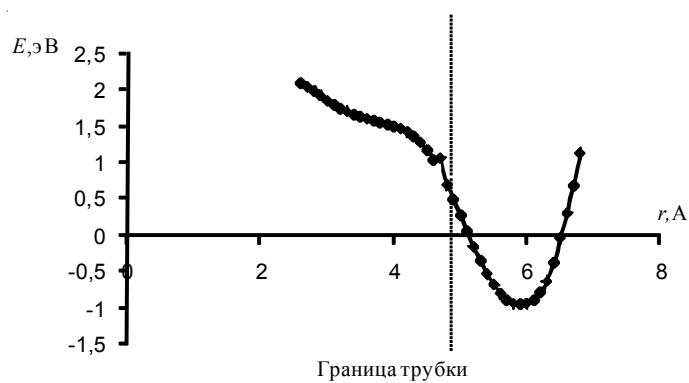


Рис. 13. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома F в углеродные нанотрубки (6, 0), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

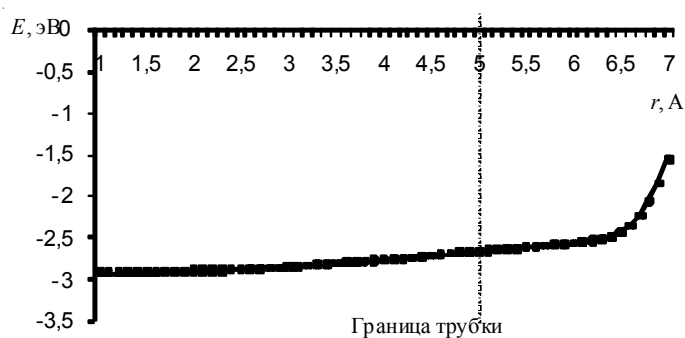


Рис. 14. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома F в углеродные нанотрубки (6, 6), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

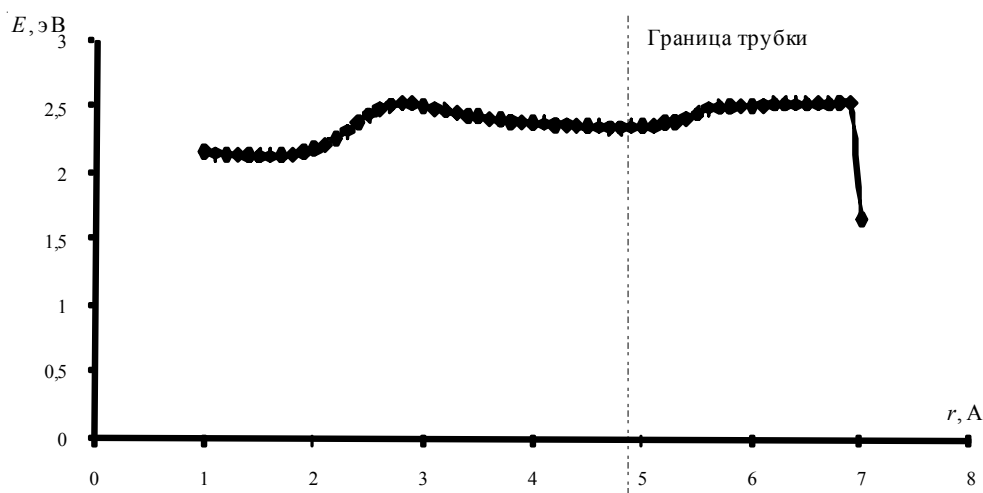


Рис. 15. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома F в углеродные нанотрубки (8, 0), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

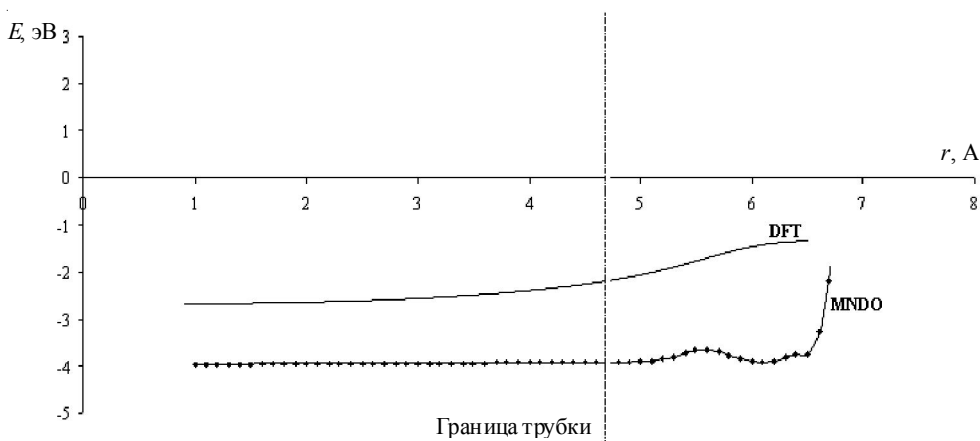


Рис. 16. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома F в углеродные нанотрубки (8, 8), нормированной на бесконечность (MNDO-метод)

Исследование электронного строения нанотрубок (6, 0) и (8, 0), интеркалированных F, показывает, что уровни молекулярных орбиталей группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2p-АО атомов C и 2p-АО атома F – для нанотрубок (6, 0) и 2p-АО атомов C – для нанотрубки (8, 0). Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-АО атомов C. АО атомов F никакого вклада не дают.

Состояниям валентной зоны тубулена (6, 6) отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2p-АО атомов C и F. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-АО атомов

C. Вклад атомов F в зону проводимости не обнаружен. Для нанотрубок (8, 8) получена аналогичная картина распределения МО.

Анализ электронно-энергетической структуры показал, что внедряющийся атом F вносит дополнительные уровни в валентную зону, вклад в которые дают АО атомов C и F (за исключением трубки (8, 8)) (см. рис. 17). Это приводит к расширению ВЗ, по сравнению с ВЗ нанотрубки с открытой границей без внедренного атома. Величина запрещенной щели изменяется незначительно, хотя меняется положение нижней вакантной и верхней заполненной орбиталей. Можно утверждать, что характер проводимости нанотрубки не изменяется при введении атома F. Установлено, что происходит перенос электронной плотности с атомов C на атом F.

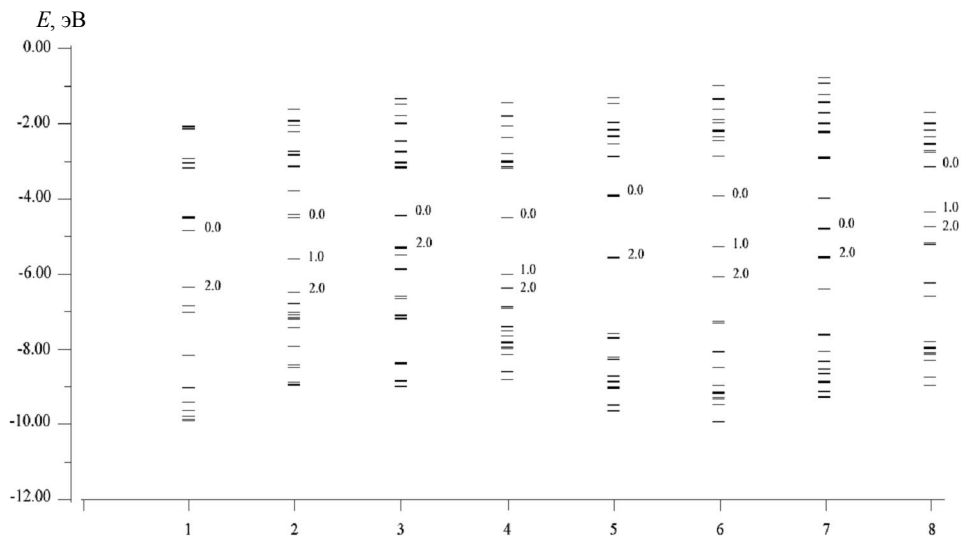


Рис. 17. Одноэлектронные энергетические спектры тубуленов, рассчитанные методом ИВ-КЦК:

- 1 – открытые тубулены (6, 0); 2 – открытые тубулены (6, 0) с интеркаляцией атомом фтора F;
- 3 – открытые тубулены (6, 6); 4 – открытые тубулены (6, 6) с интеркаляцией атомом фтора F;
- 5 – открытые тубулены (8, 0); 6 – открытые тубулены (8, 0) с интеркаляцией атомом фтора F;
- 7 – открытые тубулены (8, 8); 8 – открытые тубулены (8, 8) с интеркаляцией атомом фтора F

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.

2. Прокофьева, Е. В. Интеркалированные композиты на основе углеродных нанотрубок / Е. В. Прокофьева, И. В. Запорожкова // Материалы 2-й Всерос. науч.-техн. конф., г. Волгоград, 17–18 дек. 2009 г. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009.