



УДК 538.975  
ББК 22.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ОДНОСЛОЙНЫХ ТРИАНГУЛЯРНЫХ И АЛЬФА- СТРУКТУРИРОВАННЫХ БОРНЫХ НАНОТРУБ

*Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова*

В данной работе представлены результаты исследования влияния структурных модификаций борных нанотрубок на процесс поверхностной адсорбции атомарного водорода. Рассмотрены борные однослойные нанотрубки триангулярного типа и борные трубки на основе альфа-слоя. Обсуждаются особенности механизмов адсорбции атома водорода на внешней поверхности борных нанотрубок малого диаметра и вызванные им изменения проводящего состояния таких поверхностно-модифицированных тубуленов. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической схемы MNDO.

**Ключевые слова:** *триангулярные борные нанотрубки, альфа-борные нанотрубки, полуэмпирические расчеты, адсорбция, атомарный водород.*

В 2004 г. ученым удалось синтезировать чистые однослойные борные нанотрубки [4], которые могут быть рассмотрены как новый класс типологической структуры бора, обладающий уникальными физико-химическими и проводящими свойствами, открывающий широчайшие перспективы его использования в нано- и микроэлектронике. Ожидается, что борные нанотрубулярные системы станут функциональными блоками и элементами (транзисторами, диодами и т. п.) для следующего поколения наноэлектронных устройств. К настоящему моменту довольно хорошо изучены структуры и электронные свойства гексагональных борных нанотрубок [1; 2; 8; 9]. Однако, помимо гексагональной формы, было предсказано существование триангулярных борных нанотрубок и нанотрубок, полученных путем скручивания плоского альфа-слоя бора. Достаточно много работ посвящены исследованию структуры разнообразных модификаций борных тубуленов [3; 5–7], но практически не представлены работы, посвященные изучению их физи-

ко-химических характеристик. Именно поэтому целью представляемой работы явилось исследование одних из наиболее интересных и полезных в плане практического применения свойств борных нанотрубок – сорбционных свойств. Данная работа посвящена изучению процессов адсорбции атома водорода H на поверхность борных нанотрубок двух структурных классов – триангулярного (когда в центре каждого гексагона присутствует атом бора) и альфа-типа (когда берется триангулярная структура и из центра определенных гексагонов убираются атомы бора, так называемая  $\alpha$ -структура) (см. рис. 1).

Расчеты проводились в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической схемы MNDO. Выбор расчетной модели обусловлен локальностью рассматриваемого явления – адсорбции. В качестве кластерной модели для случая исследования борных нанотрубок брались расширенные элементарные ячейки (далее – РЭЯ), размерные характеристики которых были получены в результате выполненных нами полуэмпирических расчетов и приводятся в таблице 1. На границах кластеры замыкались псевдоатомами, в качестве кото-

рых были выбраны атомы водорода. В качестве примера на рисунке 1 представлены РЭЯ борных тубуленов триангулярной и  $\alpha$ -структур типа «zig-zag». Длины связей В –

В, полученные при оптимизации с условиями симметрии, принимались равными 1.76 Å и 1.74 Å для триангулярных и альфа-тубуленов соответственно.

Таблица 1

Размерные характеристики РЭЯ борных тубуленов

Структура	Тип	Длины связи В – В, Å	Число атомов в РЭЯ	Длина РЭЯ, Å	Диаметр нанотрубки, Å
Триангулярная	«zig-zag»	1.76	138	19.37	5.83
	«arm-chair»	1.76	132	10.68	10.10
Альфа	«zig-zag»	1.74	124	19.11	5.75
	«arm-chair»	1.74	120	10.53	9.96

Рассматривались следующие варианты ориентации адсорбируемого атома Н относительно внешней поверхности нанотрубок: I) над атомом бора, находящегося в центре борного гексагона; II) над атомом бора гексагона; III) над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора (см. рис. 2).

Для трубок с триангулярной структурой рассматривались позиции I и II адсорбции атома Н относительно поверхности борных нанотрубок, а для  $\alpha$ -структуры – все три – I, II и III – позиции.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением атома водорода к поверхности борного тубулена в указанных выше позициях (вариантах). Для исключения влияния краевых эффектов на рассматриваемый процесс, центр адсорбции находился примерно в центре молекулярного кластера борных нанотрубок. Фрагмент борной нанотрубки с приближающимся к ней атомом водорода изображен на рисунке 3. Атом приближался вдоль норма-

ли, проведенной к продольной оси трубки и проходящей либо через атомы бора (рис. 1, положения I и II), либо через фиктивный атом, помещенный в центр гексагона борных кластеров  $\alpha$ -структуры (рис. 1, положение III).

Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии, отображающие особенности протекания процесса адсорбции (рис. 4–7). Анализ кривых обнаружил факт адсорбции, о чем свидетельствует наличие на кривой энергетического минимума, а также количественное значение энергии адсорбции и расстояние адсорбции, соответствующее этому минимуму. Помимо этого, по энергетическим кривым определялся вид адсорбции: химическая адсорбция (когда происходит перекрывание взаимодействующих атомов с обменом электронной плотности между ними) или физическая (когда взаимодействие между атомами обуславливается слабым Ван-дер-ваальсовым притяжением).

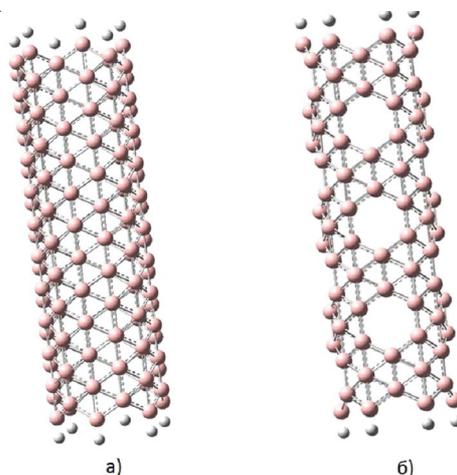


Рис. 1. РЭЯ борных тубуленов триангулярной (а) и  $\alpha$ -структур (б) типа «zig-zag»

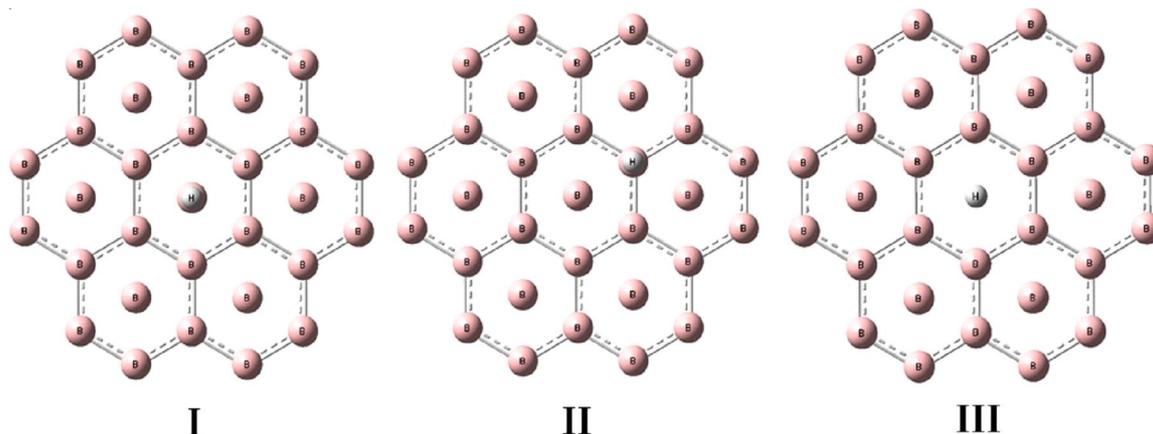


Рис. 2. Три варианта ориентации адатома водорода относительно поверхности борных тубуленов:  
 I – над атомом бора из центра гексагона; II – над атомом бора из гексагона;  
 III – над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора

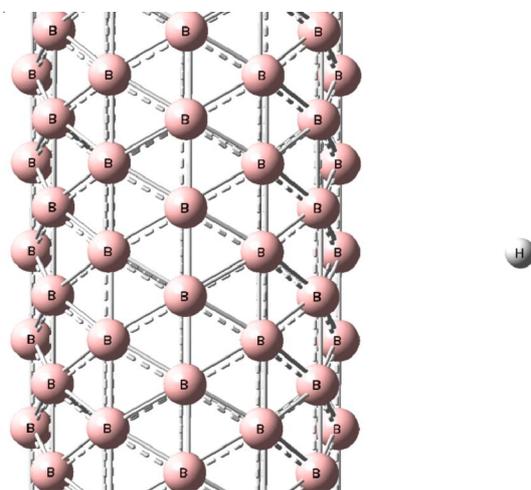


Рис. 3. Фрагмент триангулярной борной нанотрубки типа «zig-zag» с присоединяющимся к ее поверхности атомом водорода

На рисунках 4, 5 приводятся профили потенциальной энергии для случая взаимодействия атома водорода Н с внешней поверхностью триангулярных борных трубок типов «zig-zag» (6,0) и «arm-chair» (6,6) для двух вариантов ориентации атома Н: I) над атомом бора в центре борного гексагона; II) над атомом бора гексагона. Анализ кривых позволил сделать следующие выводы.

1) Во всех вариантах взаимодействия атома водорода с борными нанотрубками триангулярной структуры происходит адсорбция атома на поверхность трубок, о чем свидетельствуют минимумы на кривых.

2) В случае адсорбции атомарного водорода на поверхность триангулярной трубки

типа «zig-zag» реализуется химическая адсорбция, при этом характер кривых поверхности потенциальной энергии не только качественно, но и количественно подобен для всех вариантов ориентации.

3) При адсорбции на поверхность триангулярной нанотрубки типа «arm-chair» реализуются оба варианта адсорбции (химическая и физическая), однако физическая более предпочтительна, о чем свидетельствует большая энергия адсорбции по сравнению с энергией химической адсорбции.

4) Как и в случае «zig-zag» нанотрубки, кривые поверхности потенциальной энергии для случая адсорбции на поверхность трубок типа «arm-chair» качественно и количественно подобны.

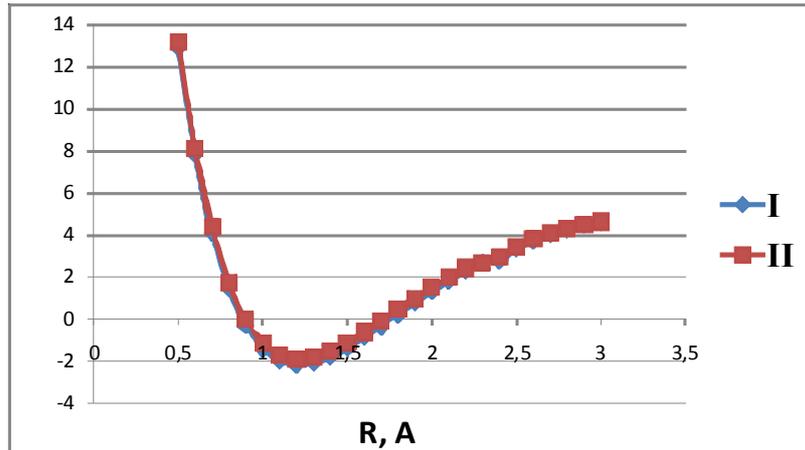


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной нанотрубки треугольной структуры типа «zig-zag» (6,0) для двух вариантов расположения его относительно борного тубулена: I – над атомом бора в центре гексагона и II – над атомом бора гексагона

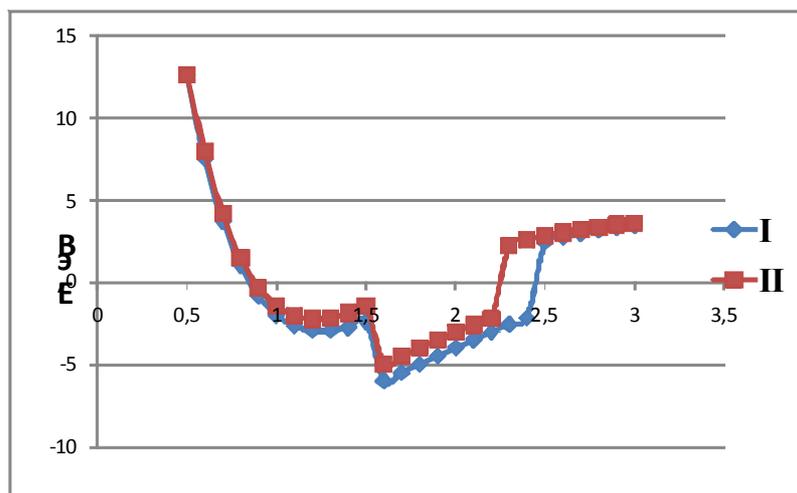


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной нанотрубки треугольной структуры типа «arm-chair» (6,6) для двух вариантов расположения его относительно борного тубулена: I – над атомом бора в центре гексагона и II – над атомом бора гексагона

В таблице 2 представлены основные характеристики процесса адсорбции атомарного водорода на поверхность треугольных нанотрубок типов «zig-zag» и «arm-chair» для описанных выше вариантов ориентации атома Н относительно поверхности трубки. Кроме того, в таблице 2 представлены значения ширины запрещенной зоны, полученные при анализе электронно-энергетического строения полученных адсорбционных комплексов. Для того чтобы сделать выводы о характере проводимости

гидрогенизированных борных нанотрубок, в таблице представлены также значения  $E_g$  чисто борных тубуленов. Анализ значения ширины запрещенной зоны обнаружил, что при адсорбции атомарного водорода на поверхность борных нанотрубок происходит изменение характера проводимости тубулена в сторону металлизации: ширина запрещенной зоны трубки с адсорбированным атомом водорода уменьшается по сравнению с чистой БНТ (см. табл. 3).

Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхность борных нанотрубок треугольной структуры типов «zig-zag» и «arm-chair» \*

Тип трубки	Положение адсорбции	Химическая адсорбция			Физическая адсорбция		
		$E_a$ , эВ	$R_a$ , Å	$\Delta E_g$ , эВ	$E_a$ , эВ	$R_a$ , Å	$\Delta E_g$ , эВ
«zig-zag»	I	-2.17	1.2	0.82	–	–	–
	II	-1.90	1.2	0.82	–	–	–
	БНТ	–	–	1.80	–	–	–
«arm-chair»	I	-2.92	1.2	0.47	-5.98	1.6	0.50
	II	-2.21	1.2	0.26	-4.96	1.6	0.19
	БНТ	–	–	1.66	–	–	–

\* Для вариантов: I) над атомом бора в центре гексагона; II) над атомом бора гексагона;  $E_a$  – энергия адсорбции;  $R_a$  – расстояние адсорбции;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны

На рисунках 6, 7 представлены профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома водорода Н с внешней поверхностью борных альфа-структурированных нанотрубок типов (6,0) и (6,6) для трех вариантов ориентации атома Н: I) над атомом бора в центре гексагона; II) над атомом бора гексагона; III) над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора. Анализ энергетических кривых позволил сделать следующие выводы.

1) В случае адсорбции атома водорода на внешнюю поверхность борной нанотрубки альфа-структуры типа «zig-zag» в положениях I и II реализуется химическая адсорбция, о чем свидетельствуют минимумы на кривых (рис. 6). Графики, описывающие данный процесс, качественно и количественно подобны.

2) В положении III адсорбции атома Н не происходит, кривая потенциальной энергии находится в положительной области.

3) В случае адсорбции атома Н на поверхность  $\alpha$ -структурированного борного тубулена типа «arm-chair» реализуется как химическая, так и физическая адсорбция, однако физическая более предпочтительна, о чем свидетельствует большая энергия адсорбции по сравнению с химической. Графики, описывающие данный процесс, качественно подобны.

4) В положении III адсорбции не происходит ни для одного типа альфа-структурированных борных нанотрубок.

5) Адсорбция атомарного водорода на поверхности борной нанотрубки приводит к металлизации исследуемой системы, то есть к уменьшению ширины запрещенной зоны.

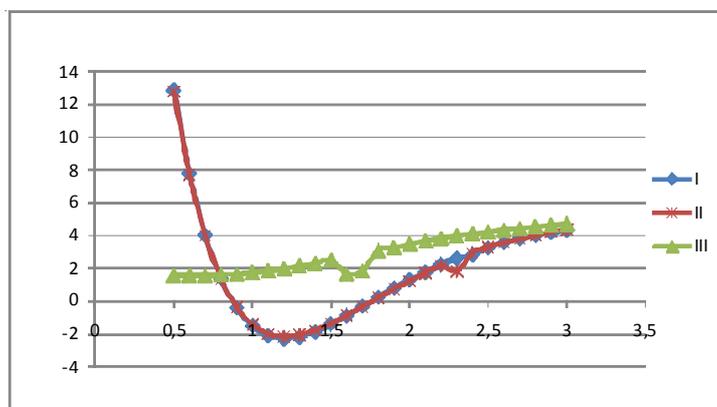


Рис. 6. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной альфа-структурированной нанотрубки (6, 0) для трех вариантов расположения Н: I – над атомом бора в центре гексагона; II – над атомом бора гексагона; III – над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора

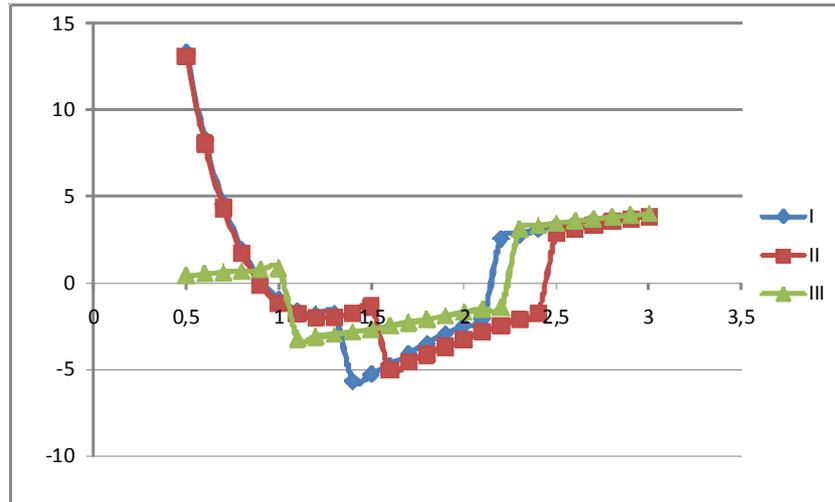


Рис. 7. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной альфа-структурированной нанотрубки (6,6) для трех вариантов расположения Н: I – над атомом бора в центре гексагона; II – над атомом бора гексагона; III – над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора

Таблица 3

**Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхность борных нанотрубок альфа-структуры типов «zig-zag» и «arm-chair» \***

Тип трубки	Положение адсорбции	Химическая адсорбция			Физическая адсорбция		
		$E_a$ , эВ	$R_a$ , А	$\Delta E_g$	$E_a$ , эВ	$R_a$ , А	$\Delta E_g$
«zig-zag»	I	-2.26	1.2	0.30	–	–	–
	II	-2.15	1.2	0.29	–	–	–
	III	–	–	–	–	–	–
	БНГ	–	–	1.26	–	–	–
«arm-chair»	I	-1.81	1.2	0.68	-5.65	1.4	0.50
	II	-2.00	1.2	0.32	-5.04	1.6	0.33
	III	–	–	–	–	–	–
	БНГ	–	–	0.90	–	–	–

\* В таблице использованы следующие обозначения: I – над атомом бора в центре гексагона; II – над атомом бора гексагона; III – над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора;  $E_a$  – энергия адсорбции;  $R_a$  – расстояние адсорбции;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны

**Заключение**

Выполненные исследования доказали возможность адсорбции атомарного водорода на поверхности однослойных борных нанотрубок триангулярной и альфа-структур типов «zig-zag» и «arm-chair». При ориентации атомарного водорода над атомом бора в центре гексагона и над атомом бора гексагона адсорбция эффективна, при этом образуются устойчивые комплексы. В случае адсорбции над центром гексагона, в котором отсутствует центральный атом бора, образования связи между трубкой и атомом водорода не

происходит. Для случая борных нанотрубок триангулярной структуры энергетически более выгодной является адсорбция в положении над атомом бора в центре гексагона для обоих типов трубок («zig-zag» и «arm-chair»). Для случая альфа-структурированных борных трубок типа «zig-zag» энергетически более выгодной является адсорбция в положении над атомом бора в центре гексагона, а типа «arm-chair» – в положении над атомом бора гексагона. Во всех случаях адсорбции Н на поверхности борных тубуленов триангулярной и альфа-структур, атом водорода изменяет ширину запрещенной зоны в сторону металлизации системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запороцкова, И. В. Борные нанотрубки: полужемпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова // *Технология металлов*. – 2009. – № 9. – С. 25–29.
2. Запороцкова, И. В. Полуэмпирические исследования борных нанотруб и процессов на их поверхности / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова // *Наукоемкие химические технологии: сборник к XI Междунар. науч.-техн. конф. Самара, 16–20 октября 2006 г.* – Самара, 2006. – Т. 2. – С. 82–83.
3. Чернозатонский, Л. А. Новые баррелены и тубулены из бора / Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, Б. И. Якобсон // *Письма в ЖЭТФ*. – 2008. – Т. 87, № 9. – С. 575–579.
4. Ciuparu, D. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 3967–3969.

5. Kah, C. L. Stability and Electronic Properties of Atomistically-Engineered 2D Boron Sheets / C. L. Kah, R. Pandey // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 2906–2912.
6. Kunstmann, J. Broad boron sheets and boron nanotubes: An ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties / J. Kunstmann, A. Quandt // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 035413.
7. Tang, H. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding / H. Tang, S. Ismail-Beigi // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 115 501–115 504.
8. Zaporotskova, I. V. Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity / I. V. Zaporotskova, E. V. Perevalova, N. P. Zaporotskova // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2011. – Vol. 3, № 6. – P. 1–6.
9. Zaporotskova, I. V. The adsorption properties of boron nanotubes / I. V. Zaporotskova, E. V. Perevalova, N. P. Zaporotskova // *Fullerenes and Atomic Clusters: 9th Biennial International Workshop. St Petersburg 01-03 July 2009.* – Saint Petersburg (Russia): Nauka, 2009. – P. 106.

STUDY OF THE MECHANISM OF ADSORPTION OF ATOMIC HYDROGEN  
ON THE SURFACE OF TRIANGULAR AND ALPHA-STRUCTURED  
SINGLE-WALLED BORON NANOTUBES

*D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova*

This paper presents the results of studies of the effect of structural modifications of boron nanotubes on the process of surface adsorption of atomic hydrogen. Boron single-walled nanotubes of triangular type and boron tubes based on the alpha layer are considered. Features of the adsorption mechanisms of external adsorption of hydrogen atom on the surface of boron nanotubes with small diameter and induced changes in the conductive state of surface-modified tubulenes are discussed. The calculations are performed in the framework of molecular clusters model with semiempirical MNDO scheme.

**Key words:** *triangular boron nanotubes, alpha-boron nanotubes, semiempirical calculations, adsorption, atomic hydrogen.*