

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЛЕГКИХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОСЛОЙНОГО УГЛЕРОДНОГО ТУБЕЛЕНА

И.В.Запороцкова, А.О.Литинский, Л.А.Чернозатонский*¹⁾

Волгоградский государственный университет
400062 Волгоград, Россия

* Институт биохимической физики РАН
117334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 1997 г.

После переработки 10 ноября 1997 г.

Изучены закономерности сорбции атомов Н, О, С и Сl на поверхности однослойного углеродного тубелена и проведено сравнение со случаем их сорбции на графите. Рассмотрены три варианта положения адатомов над поверхностью. Использованы модель циклического кластера и соответствующим образом модифицированная расчетная схема MNDO. Получены оптимальная геометрия сорбционных комплексов и энергии сорбции. Дано объяснение высокой эффективности накопления водорода в материале из однослойных углеродных нанотрубок.

PACS: 68.45.Da, 71.24.+q

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованиям недавно открытых новых форм углерода – нанотрубок (или тубеленов) [1-6]. Эти трубы длиной до нескольких микрометров и диаметром в несколько нанометров могут, в зависимости от условий получения, состоять из одного или нескольких графитовых слоев. Структуры тубеленов классифицируются с использованием символики (n, m) , предложенной Хамадой и др.[4]. Трубка (n, m) , характеризующаяся хиральной симметрией, получается скручиванием графитового фрагмента так, что последний гексагон из ряда расположен над первым со смещением $m\mathbf{A}_1 + n\mathbf{A}_2$, где \mathbf{A}_1 и \mathbf{A}_2 – примитивные векторы трансляций графитового фрагмента. Для тубеленов, обладающих цилиндрической симметрией, приняты следующие названия: тубелен (n, n) – "armchair"-типа, тубелен $(n, 0)$ – "zigzag"-типа. Теоретические исследования показали, что в зависимости от диаметра и хиральности трубки могут иметь как металлическую, например, для (n, n) -трубок, так и полупроводниковую проводимость [5,6]. В настоящее время удалось приготовить и исследовать структуру, упругие свойства и проводимость отдельных многослойных нанотрубок [6,7] и пучков однослойных труб диаметром ~ 1 нм [8].

В данной работе мы обращаем внимание на то, что из-за своей сильно искривленной поверхности тубелены, как и фуллерены (которые присоединяют к себе различные атомы, радикалы и функциональные группы и на их основе получают соединения с различными физико-химическими свойствами [6]), могут представлять большой интерес в качестве сильного сорбента атомов. Проводится расчет сорбционных свойств нанотрубки малого диаметра, сопоставимого с размерами C_{60} и C_{70} . Выявлены закономерности сорбции легких атомов (адатомов) на поверхности однослойного $(6, 6)$ углеродного тубелена с диаметром 8 \AA – сравнение со случаем сорбции

¹⁾ e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

этих же адатомов на графите показало ее высокую эффективность. Более детально проведен расчет сорбции атомов водорода на поверхность нанотрубки в соотношении C_4/H , что дало возможность предложить объяснение наблюдавшейся недавно высокой эффективности накопления водорода в углеродном нанотрубном материале [9].

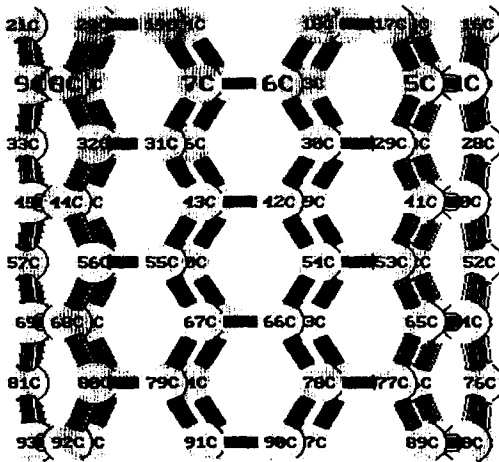


Рис.1. Расширенная элементарная ячейка (6, 6) нанотрубы

Ранее расчеты электронной структуры нанотрубок выполнялись с использованием таких методов, как *ab initio* [10], приближение локальной плотности [11], циклического кластера в рамках расчетных схем типа метода Хюккеля [12], расширенного метода Хюккеля и др. [5]. В данной работе представлены расчеты, проведенные по схеме модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием (MNDO) с использованием модели циклического кластера [13], для однослойной трубки наиболее часто наблюдаемого [8,9] *armchair*-типа. На молекулярные орбитали (МО) цилиндрической расширенной элементарной ячейки (РЭЯ), содержащей 96 атомов и состоящей из четырех углеродных *armchair*-цепочек (рис.1), накладывались циклические граничные условия в направлении оси нанотрубки. Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана (оператора Фока - F) РЭЯ в приближении MNDO имеют вид [13]

$$F_{rq}^{AA} = \delta_{rq} U_{rr} + \sum_{r'q'}^{(A)} P_{r'q'} \left[\langle rq|r'q' \rangle - \frac{1}{2} \langle rr'|qq' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(B)} \left[\sum_{pt} P_{pt} \langle rq|pt \rangle - Z_B \langle rq|s_B s_B \rangle \right], \quad (1)$$

$$F_{rt}^{AB} = \beta_{rt}^{0(AB)} S_{rt}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{r'}^A \sum_{t'}^B P_{r't'} \langle rr'|tt' \rangle, \quad (2)$$

где r, q, r', q' – атомные орбитали s -, p -, d -типа, локализованные на атоме А; p, t, p', t' – атомные орбитали атома В; U_{rr} – кинетическая и потенциальная энергия электрона в атоме А; δ_{rq} – символ Кронекера; P – матрица плотности (матрица порядков связей); Z_B – заряд на атоме В; $\beta_{rt}^{0(AB)}$ – резонансный интеграл; S – матрица

межатомных перекрываний; $\langle rr'|qq'\rangle$, $\langle rq|pt\rangle$, – одноцентровые и двухцентровые интегралы электронного отталкивания, соответственно; s_B – атомные орбитали атома В s-типа.

Наложение циклических граничных условий на МО РЭЯ сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа S_{rt}^{AB} и $\langle r_A q_A | p_B t_B \rangle$ в (1) и (2) (обозначим их $g(A, B)$) вычисляются для каждой пары атомов (A, B) в пределах наперед заданного радиуса взаимодействия R_0 , то есть на расстоянии $R_{AB} < R_0$. Если для данного $A \in \text{РЭЯ}$ и $B \in \text{РЭЯ}$ значение $R_{AB} > R_0$, а вектор трансляции РЭЯ переводит атом В $\in \text{РЭЯ}$ в атом $B' \in \text{РЭЯ}$ такой, что $R_{AB} \leq R_0$, то в качестве $g(A, B)$ рассчитывается функция $g(A, B')$.

В нашем случае размеры расширенной элементарной ячейки (вдоль оси трубки $L(\text{РЭЯ}) = 8.4 \text{ \AA}$) позволили выбрать R_0 , отвечающий учету взаимодействия до третьей сферы соседей включительно, что, в отличие от используемых ранее методов, позволяет достаточно корректно учесть влияние кривизны нанотрубы.

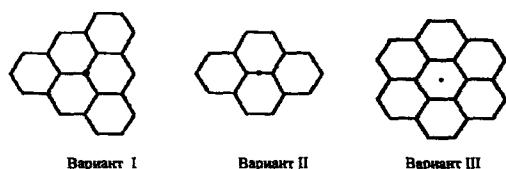


Рис.2. Фрагменты расширенной элементарной ячейки с указанием положения атома сорбата

Рассмотрены три варианта адсорбции атомов: I) над атомом углерода, II) над центром связи С – С и III) над центром гексагона (рис.2). Длины связей С – С в тубелене принимались равными 1.4 \AA . Расстояния между адатомами и поверхностью тубелена оптимизировались (см. табл.1). Достаточно большая величина L позволяет утверждать, что можно пренебречь взаимным влиянием адатомов из разных РЭЯ, то есть можно считать, что рассматривается адсорбция одиночного атома.

Таблица 1

	$r_{ад}, \text{ \AA}$	$E_c, \text{ эВ}$	Q_A	$r_{ад}, \text{ \AA}$	$E_c, \text{ эВ}$	Q_A	$r_{ад}, \text{ \AA}$	$E_c, \text{ эВ}$	Q_A
	I			II			III		
Сорбция на поверхности (6,6) нанотрубы									
H	2.1	<u>4.7</u>	0.67	1.5	4.0	0.62	1.6	4.5	0.76
O	2.0	<u>4.9</u>	-1.98	-	-	-	1.5	2.6	-1.99
C	1.8	<u>9.4</u>	1.31	-	-	-	1.5	5.1	1.3
Cl	1.5	<u>6.9</u>	-0.98	1.4	1.2	-0.98	-	-	-
Сорбция на поверхности графитового слоя									
H	1.4	2.56	0.27	1.3	-0.7	0.31	1.4	<u>3.08</u>	0.22
O	2.0	0.56	-1.99	1.5	<u>2.02</u>	-1.97	1.3	-5.0	-1.97
C	1.6	<u>1.47</u>	0.50	1.5	-1.2	0.36	1.6	-2.4	0.81
Cl	2.0	1.13	-0.99	2.2	<u>1.32</u>	-0.99	2.5	0.36	-0.99

Вычисление разности полных энергий электронной системы не взаимодействующих адсорбента и соответствующего атома и их сорбционного комплекса (табл.1) показало, что положение I на поверхности тубелена является энергетически более выгодным положением для всех адсорбируемых атомов. При сорбции атомов H и C во всех случаях имеет место перенос электронной плотности ($\Delta\rho_{ад}$) с адатома на поверхность, а для атомов O и Cl – перенос с поверхности на адатом, причем эти атомы практически полностью превращаются в анионы O^{2-} и Cl^- .

Для сравнения нами проведены расчеты сорбции этих же атомов на поверхности графита (в приближении одного слоя) в тех же положениях, что и в нанотрубке (см. табл.1). Эта поверхность моделировалась циклическим кластером состава C_{72} (6×6 элементарных ячеек), представляющим собой равномерно расширенную ячейку графита, на МО которой накладывались циклические граничные условия. Получено, что наиболее выгодными положениями являются: для Н – над центром гексагона, для О и Cl – над серединой связи, для С – над атомом углерода поверхности. Вычисленные значения энергии сорбции выбранных атомов на графите хорошо согласуются с известными экспериментальными данными: E_c (эксп) (Н) = 2.5 эВ [14], E_c (эксп) (О) = 2.0 ÷ 3.5 эВ [15].

Более выгодный вариант сорбции рассмотренных атомов над атомом углерода тубелена может быть объяснен усилением сорбционной связи за счет увеличения доли ее s -характера (появления ps^{δ} -гибридизации, где δ – малая, но не нулевая величина).

Изучение характера затухания возмущения на поверхности, вызванного атомами, показало (см. табл.2), что: 1) на границах кластера возмущение полностью затухает (на атомах углерода – нулевые заряды), что подтверждает заключение об одиночной сорбции; 2) в отличие от графита на поверхности тубелена степень затухания возмущения зависит от направления: вдоль оси трубки оно затухает медленнее, чем по окружности тубелена; 3) возмущение, вносимое адсорбированным водородом, затухает быстрее, чем возмущение от атомов О, С и Cl. Так, при адсорбции атома Н в положении I возмущение распространяется до первой сферы взаимодействия по окружности и до третьей вдоль оси тубелена. Для комплексов с атомами О, С и Cl в том же положении оно распространяется до третьей и четвертой сфер, соответственно; 4) наибольшее возмущение поверхности имеет место при адсорбции: Н и Cl – над связью (II); О и С – над атомом (I).

Таблица 2

Сферы взаимодействия			1	2	3	4	5
Н	а (вдоль оси)	I	0.10	0.05	0.01	0.0	0.0
		II	0.14	0.07	0.02	0.0	0.0
		III	0.11	0.06	0.01	0.0	0.0
	b (по кругу)	I	0.10	0.01	0.0	0.0	0.0
		II	0.14	0.03	0.0	0.0	0.0
		III	0.11	0.03	0.0	0.0	0.0
О	а	I	0.58	0.25	0.14	0.07	0.0
		III	0.28	0.21	0.15	0.05	0.0
	b	I	0.58	0.08	0.03	0.0	0.0
		III	0.28	0.07	0.02	0.0	0.0
С	а	I	0.40	0.21	0.04	0.02	0.0
		III	0.20	0.13	0.05	0.03	0.0
	b	I	0.40	0.10	0.01	0.0	0.0
		III	0.20	0.10	0.02	0.0	0.0
Cl	а	I	0.42	0.20	0.09	0.04	0.0
		II	0.48	0.21	0.11	0.06	0.0
	b	I	0.42	0.10	0.03	0.0	0.0
		II	0.48	0.12	0.03	0.0	0.0

Недавно было показано, что водородный газ может конденсироваться до высоких плотностей в материале из пучков одностенных углеродных нанотрубок [9]. Однако простой расчет [9] заполнения внутри нанотрубки плотно упакованных молекул H_2

(при расстоянии между ближайшими соседями 3.51 \AA и при приближении молекул к стенке на 2.95 \AA) дал для характерной (10,10) трубы соотношение атомов C_{21}/H_3 или 0.012 веса углеродной нанотрубы. Эта оценка в 2.5 – 5 раз ниже экспериментальных данных. Как отмечалось авторами [9], одним из вариантов возможного объяснения может служить адсорбция водорода на внешние стенки углеродных нанотрубок.

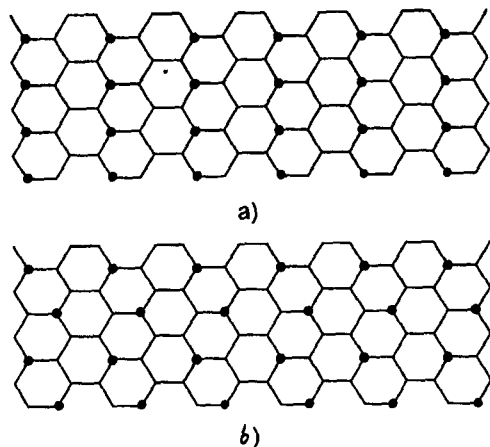


Рис.3. Развернутые в плоскость расширенные элементарные ячейки углеродной (6,6) трубы с указанием положений атомов водорода (заполненный круг) на поверхности в двух (а,б) расчетных вариантах

Используя приведенную выше методику, мы рассчитали два варианта (рис.3) углеродной трубы с атомами водорода, располагающихся над атомами углерода (это положение сорбции одного атома H энергетически выгодно, см. табл.1). Оказалось, что с энергетической точки зрения группе атомов водорода еще наиболее выгодно расположиться над противоположными вершинами гексагонов, рис.3б ($r_{ад} = 1.2 \text{ \AA}$, $Q_H = 0.11$, $E_c = 5.2 \text{ эВ}$), а не в виде цепочки, рис.3а ($r_{ад} = 1.2 \text{ \AA}$, $Q_H = 0.15$, $E_c = 4.5 \text{ эВ}$). Качественно картину подобной гидронизации можно представить следующим образом. Молекула H_2 , подлетая близко к металлической нанотрубе, испытывает влияние сил отображения, при этом энергия взаимодействия ($E_0 \cong -4.5 \text{ эВ}$ [16]) между атомами водорода в молекуле уменьшается: $E' \cong E_0 + e^2/d$ [17], e – заряд электрона и d – расстояние от поверхности металла. Сила сцепления этих атомов падает существенно на $d \cong 1.5 \text{ \AA}$, и они стремятся занять наиболее выгодное положение над углеродными атомами в противоположных вершинах гексагона (рис.3б). В рамках учета сорбции водорода на поверхность той же характерной для материала (10,10) трубы в соотношении C_4/H получаем разумное согласие с экспериментом [9]: суммарная доля атомов водорода (на поверхности и в канале – C_{420}/H_{165}) составляет теперь 0.033 веса такого материала.

Итак, проведенные расчеты показали, что углеродные трубки нанометрового диаметра обладают лучшей (в 2–6 раз) по сравнению с графитом сорбционной способностью легких атомов, что открывает новые перспективы использования их в качестве сорбентов атомов других элементов или молекул и получения новых материалов и полимеров путем насыщения свободных связей адатомов.

Авторы благодарны Е.Г.Гальперн и И.В.Станкевичу за обсуждение работы, Ю.Е.Лозовику за полезную дискуссию и обсуждение возможного механизма адсорбции водорода на металлическую нанотрубу. Один из авторов (Л.А.Ч.) выражает

свою благодарность Японскому обществу по поддержке науки. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-18445-а).

1. S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. T.W.Ebbesen and P.M.Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
3. З.Я.Косаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.А.Федоров, Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
4. N.Hamada, S.Samada, and A.Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
5. J.W.Mintmire and C.T.White, *Carbon* **33**, 893 (1995).
6. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Inc., 1996.
7. M.M.J.Trecy, T.W. Ebbesen, and J.M.Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
8. J.Rao, V.Nokolaev, R.Smalley et al., *Science* **275**, 645 (1997).
9. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl et al., *Nature* **386**, 377 (1997).
10. Y.Jae-Yel and J.Bernhold, *Phys. Rev. B* **47**, 1708 (1993).
11. Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4976 (1994).
12. И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **63**, 588 (1996).
13. А.О.Литинский, Н.Г.Лебедев, И.В.Запороцкова, ЖФХ **69**, 215 (1995).
14. J. P.Redmond and R.L.Walker, *J. Phys. Chem.* **64**, 1093 (1960).
15. M.J.Marshall, Branston-Cook, *Can. J. Research B* **15**, 75 (1937).
16. G.Herzberg, *J.Mol.Spectroscopy* **33**, 147 (1970).
17. Ю.Е.Лозовик, В.Н.Нишанов, ФТТ **34**, 3267 (1976).