

Богданова Д.А., Булярский С. В.
Ульяновский государственный университет
E-mail: bogdanovaDA8@gmail.com

ИЗМЕНЕНИЕ ШИРИНЫ *НОМО-LUMO* ЩЕЛИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА «КРЕСЛО» ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Методами квантово-химического компьютерного моделирования исследована регулярная (вдоль оси нанотрубки) водородная хемосорбция на одностенных углеродных нанотрубках типа «кресло». Найдена зависимость ширины энергетической *НОМО-LUMO* щели нанотрубок от плотности их водородного покрытия для внешней и внутренней хемосорбции.

Ключевые слова: хемосорбция водорода, адсорбция водорода, одностенная углеродная нанотрубка типа «кресло», *НОМО-LUMO* щель, деформация нанотрубки, призматические модификации.

Благодаря своим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) обладают широким кругом потенциальных приложений, среди которых одно из самых перспективных – создание на основе нанотрубок различных элементов микро- и наноэлектроники [1]. Однако, для реализации данных приложений необходимо иметь способ эффективного управления свойствами нанотрубок. Одним из таких способов является хемосорбция различных адатомов на поверхности УНТ. При этом хемосорбция на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) может рассматриваться как поверхностное легирование, так как способна менять электронную структуру нанотрубок и образовывать с ними сильные ковалентные (или ионные) связи [2]. Особый практический интерес представляет тот факт, что хемосорбция может быть использована как механизм управления шириной *НОМО-LUMO* щели нанотрубок. *НОМО-LUMO* щель представляет из себя энергетический зазор между высшей занятой молекулярной орбиталью (*НОМО*) и нижней свободной молекулярной орбиталью (*LUMO*) [3]. *НОМО-LUMO* щель является важным параметром наноструктур и может служить аналогом ширины запрещенной зоны для нанотрубок конечной длины. Возможность практической реализации хемосорбции атомарного водорода на УНТ показана в ряде экспериментальных [4], [5] и теоретических работ [6]–[9].

1. Модель и метод моделирования и расчетов.

В данной работе с помощью полуэмпирического метода *AM1* (модель Остин 1) исследовались зависимость ширины *НОМО*–

LUMO щели при регулярной (вдоль оси нанотрубки) хемосорбции водорода на ОУНТ типа «кресло» конечной длины и различного диаметра. Здесь длина нанотрубки характеризуется числом элементарных гексагональных циклов вдоль ее оси (N). При квантово-химическом моделировании водородной хемосорбции на нанотрубке N выбиралось равным 5. Как показали результаты наших расчетов, эта длина дает стабильные конформации для всех рассматриваемых ОУНТ и является достаточной для того, чтобы краевые водородные атомы не вносили существенного вклада в изменение электронной картины адсорбции.

Известно, что для случая хемосорбции парная адсорбция атомов водорода (на соседних углеродных атомах) предпочтительнее единичной [10], [11]. Логично предположить, кроме того, что в тех случаях, когда адсорбируется более одной пары атомов водорода на единичную ячейку, наиболее устойчивым при одинаковой степени покрытия является тот его тип (узор покрытия), который соответствует максимальной симметрии системы. Это предположение подтверждается результатами наших квантово-химических расчетов. В дальнейшем здесь будут приводиться данные, полученные для наиболее энергетически выгодных узоров покрытия.

Введем понятие плотности водородного покрытия (i) как отношение числа адатомов водорода на элементарную ячейку, N_H к числу атомов углерода в элементарной ячейке,

$N_C \left(i = \frac{N_H}{N_C} \right)$. Расчеты проводились при различных плотностях покрытия, вплоть до полного однослойного покрытия.

2. Результаты моделирования и их обсуждение.

Результаты нашего моделирования показали, что при хемосорбции нанотрубка подвергается деформации, которая зависит от плотности водородного покрытия. На рис. 1 представлены фронтальные проекции ОУНТ (4,4), характеризующие изменение поперечного сечения трубки при хемосорбции водорода на её внешней поверхности при различных плотностях внешнего и внутреннего покрытия. (Здесь и далее приведены данные для наиболее энергетически выгодных конформаций.)

Видно, что в результате регулярной хемосорбции водорода происходит сильная деформация нанотрубок, в ряде случаев приводящая к появлению призматических модификаций. И, как будет показано ниже, значительное искривление «графенового полотна» нанотрубки сильно влияет на ее энергетический спектр.

Нами было установлено, что все рассмотренные здесь ОУНТ могут быть целиком покрыты слоем хемосорбированного водорода снаружи, и для всех плотностей внешнего покрытия существует хотя бы одна устойчивая конформация. Что касается внутренней хемосорбции, наши расчеты показали, что для ОУНТ типа «кресло» только трубки с индексом хиральности больше $n=3$ могут хемосорбировать водород на внутренней поверхности (где n – индекс хиральности нанотрубки). Это, очевидно, связано с сильным внутренним отталкиванием атомов водорода в узком внутреннем пространстве нанотрубки.

Результаты наших расчетов показали, что водородная хемосорбция сильно влияет на ширину *HOMO-LUMO* энергетической щели нанотрубки, что является чрезвычайно полезным фактом для потенциальных практических приложений ОУНТ (в том числе для создания химических сенсоров). На рис. 2 приведены зависимости ширины *HOMO-LUMO* щели от плотности водородного покрытия для внешней хемосорбции на ОУНТ типа «зигзаг» различного диаметра. Ниже в таблице представлены данные для внутренней хемосорбции. (Данные по нанотручке (3,3) отсутствуют в таблице, так как хемосорбция водорода на внутренней поверхности ОУНТ (3,3) не является энергетически выгодной.)

Ширина *HOMO-LUMO* энергетической щели ($\epsilon_{\text{HOMO-LUMO}}$) углеродных нанотрубок (4,4) и (5,5) при различной плотности внутреннего водородного покрытия (и).

Видно, что для нанотрубок типа «кресло» ширина энергетической щели в целом растет с увеличением внешнего водородного покрытия (в силу sp^2 - sp^3 -регибридизации и «удаления» р-со-

Таблица. Данные внутренней хемосорбции

| (4,4) | | (5,5) | |
|-------|------------------------------------|-------|------------------------------------|
| и | $\epsilon_{\text{HOMO-LUMO}}$, эВ | и | $\epsilon_{\text{HOMO-LUMO}}$, эВ |
| 0 | 4,53 | 0 | 3,83 |
| 0,125 | 4,06 | 0,1 | 3,73 |
| 0,250 | 1,43 | 0,2 | 4,02 |
| | | 0,3 | 3,95 |
| | | 0,4 | 1,46 |

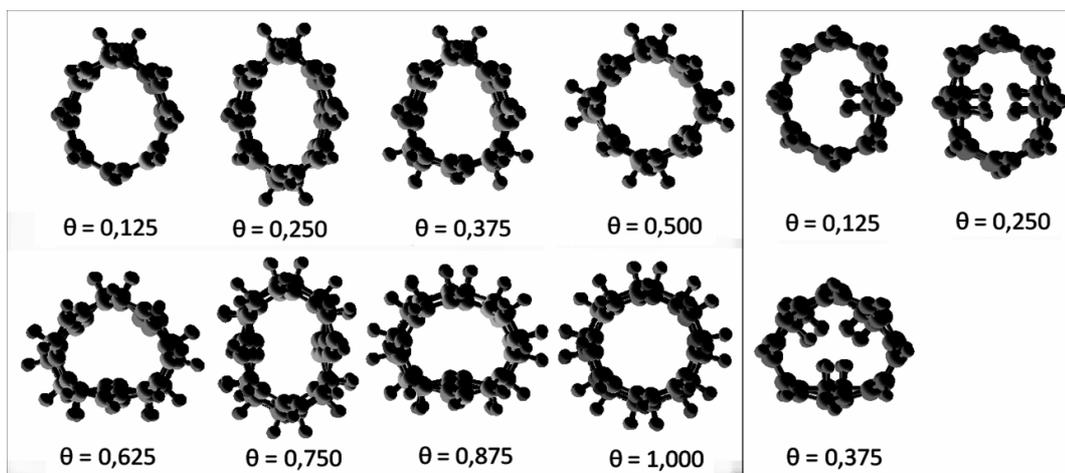


Рисунок 1. Фронтальные проекции нанотрубки (4,4) для различных вариантов внешнего (слева) и внутреннего (справа) водородного покрытия

стояний вблизи уровня Ферми). Однако наблюдаются участки, на которых происходит уменьшение ширины энергетического зазора с увеличением водородного покрытия. В качестве объяснения можно предположить следующее. Моделирование ОУНТ типа «кресло» различной длины и диаметра показало, что ширина HOMO-LUMO щели нанотрубок (n,n) хоть и не столь значительно, как у ОУНТ (n,0), но все же зависит от диаметра нанотрубки. (Результаты нашего моделирования представлены на рис. 3.) С другой стороны, как было показано нами выше, хемосорбированный водород сильно деформирует ОУНТ, изменяя ее сечение и средний диаметр. Следовательно, можно предположить, что причина отклонения графиков на рис. 2 от монотонного возрастания кроется в наложении эффекта ‘растягивания’ трубки при присоединении к ее стенкам атомов водорода.

С другой стороны, в случае внутренней хемосорбции, как видно из таблицы, при максимально допустимом покрытии ширина энергетической щели резко уменьшается, что связано, с очень близким взаиморасположением адатомов внутри деформированной нанотрубки. Немонотонность уменьшения ширины HOMO-LUMO щели при увеличении покрытия для ОУНТ (5,5), скорее всего, объясняется, так же, как и в случае внешней хемосорбции, наложением эффекта «растягивания» трубки.

Для нанотрубок конечной длины (с ограниченным числом частиц) энергетическая HOMO-LUMO щель может рассматриваться как аналог запрещенной зоны. И, следовательно, проводимость одностенной углеродной нанотрубки должна зависеть от ширины ее энергетической щели. Выше было показано, что хемосорбция атомарного водорода может как увеличи-

вать, так и уменьшать ширину HOMO-LUMO щели. Считая, что зависимость между шириной энергетической щели и проводимостью имеет экспоненциальный характер $G \approx e^{-\frac{e_g}{2kT}}$, ([12], где G – проводимость, e_g – ширина энергетической щели, k – постоянная Больцмана, T – температура), можно заключить, что даже небольшое изменение щели ведет к значительному изменению проводимости.

Заключение

Таким образом, результаты нашего исследования показали следующее: регулярная вне-

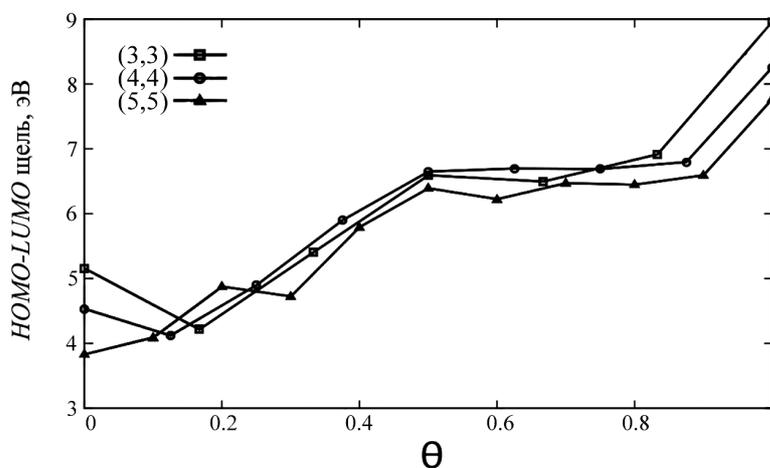


Рисунок 2. Зависимости ширины HOMO-LUMO энергетической щели от плотности покрытия для внешней хемосорбции на ОУНТ типа (n,n)

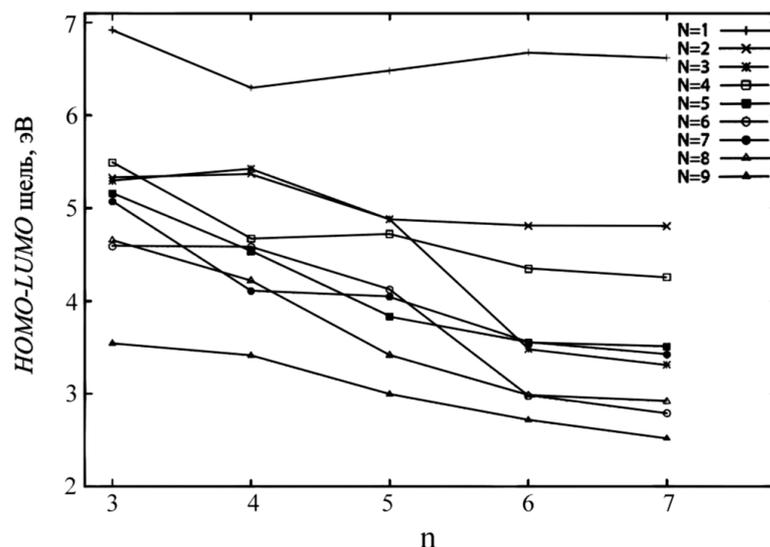


Рисунок 3. Зависимость ширины HOMO-LUMO энергетической щели ОУНТ типа (n, n) от их диаметра (числа гексагонов вдоль периметра трубки, которое совпадает с индексом хиральности трубки, n). (N – длина нанотрубки, измеряемая в числе единичных шестиугольных циклов вдоль оси трубки)

шняя водородная хемосорбция на ОУНТ типа «кресло» конечной длины дает устойчивые конфигурации вплоть до полного покрытия; (2) регулярная внутренняя хемосорбция на ОУНТ типа «кресло» конечной длины дает устойчивые конфигурации только для нанотрубок с индексом хиральности больше $n = 4$; (3) регулярная водородная хемосорбция может как увеличивать, так и уменьшать ширину *НОМО-LUMO* щели в зависимости от геометрических

параметров трубки, плотности покрытия и расположения адатомов на поверхности трубки; при этом немонотонный характер зависимости ширины *НОМО-LUMO* щели от плотности водородного покрытия может быть частично объяснен значительной деформацией ОУНТ при хемосорбции. Изменяя степень водородного покрытия, можно изменять ширину *НОМО-LUMO* щели нанотрубки, тем самым управляя ее проводимостью.

30.05.2014

Список литературы:

1. Булярский, С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / С.В. Булярский. – Ульяновск: Стрежень, 2011. – 479 с.
2. Sumanesekera G.U. Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes / G.U. Sumanesekera, C.K.W. Adu, S. Fang, P.C. Eklund. – Phys. Rev. Lett. 85 (5), 1096 (2000).
3. Jean, Y. An Introduction to Molecular Orbitals / Y. Jean, F. Volatron. – New York: Oxford University Press, Inc., 1993. – 337 p.
4. Liu, C. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature / C. Liu [etc.]. – Science 286 (5442), 1127 (1999).
5. Efficient production of C60 (buckminsterfullerene), C60H36, and the solvated buckide ion / R.E. Haufler [etc.]. – The Journal of Physical Chemistry 94 (24), 8634 (1990).
6. Богданова, Д.А. Моделирование химической адсорбции водорода углеродными нанотрубками / Д.А. Богданова, С.В. Булярский // Физика твердого тела 55 (3), №3, 514 (2013).
7. Buchs, G. Creation of paired electron states in the gap of semiconducting carbon nanotubes by correlated hydrogen adsorption / G. Buchs [etc.]. – New J. Phys. 9 (8), 275 (2007).
8. Barnard, A.S. Density functional theory of H-induced defects as nucleation sites in hybrid carbon nanomaterials / A.S. Barnard, M.L. Terranova, M. Rossi. – Chem. Mater. 17 (3), 527 (2005).
9. Scudder, H. Hydrogen-induced unzipping of single-walled carbon nanotubes / H. Scudder, G. Lu, N. Kioussis. – Phys. Rev. B 68 (20), 205416 (2003).
10. Adsorption of atomic hydrogen on single-walled carbon nanotubes / K.A. Park [etc.]. – J. Phys. Chem. B 109 (18), 8967 (2005).
11. Bauschlicher C.W. Hydrogen and fluorine binding to the sidewalls of a (10,0) carbon nanotube / C.W. Bauschlicher. – Jr. Chem. Phys. Lett. 322 (3–4), 237 (2000).
12. Adsorption of oxygen molecules on individual carbon single-walled nanotubes / A. Tchernatincky [etc.]. / J. Appl. Phys. 99, 034306 (2006).

Сведения об авторах:

Богданова Дарья Александровна, ассистент кафедры инженерной физики
Ульяновского государственного университета, e-mail: bogdanovaDA8@gmail.com

Булярский Сергей Викторович, заведующий кафедрой Инженерной физики
Ульяновского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор,
e-mail: svet2954@mail.ru
432017, г.Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42