

Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного на поверхности однослойных углеродных нанотрубок

© А.С. Фёдоров, П.Б. Сорокин

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: alex99@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2004 г.)

В окончательной редакции 31 мая 2005 г.)

В основе метода лежит решение уравнения Шредингера для частицы (молекулы водорода), движущейся в потенциале, создаваемом окружающими молекулами водорода, а также атомами, составляющими углеродную стенку нанотрубки. Потенциал взаимодействия молекул водорода был взят в форме эмпирического потенциала Сильвера–Голдмана, хорошо описывающего экспериментальные данные по взаимодействию (включая ван-дер-ваальсовое) молекул H_2 . Взаимодействие H_2 с атомами углерода описывалось с помощью аналогичного потенциала Леннарда–Джонсона. При вычислении свободной энергии при ненулевой температуре рассматривался вклад фононов, позволяющий учесть корреляции во взаимном положении соседних молекул.

Для молекул адсорбированного водорода вычислена зависимость полной и свободной энергии, а также термодинамического потенциала Гиббса от приложенного давления P и температуры T . Данные зависимости с учетом квантовых эффектов вычислены впервые. Также впервые была построена зависимость плотности водорода $m(P, T)$ от этих величин.

PACS: 65.80.+n, 82.60.Qr, 68.43.-h

1. Введение

Экспериментальное обнаружение в 1991 г. [1] углеродных нанотрубок (УНТ) открыло новые возможности как для технологии, так и для фундаментальной физики. Нанометровый масштаб и периодичность в одном измерении, присущие таким структурам, обеспечили открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств [2]. Одним из интересных свойств УНТ для их практического использования является возможность адсорбирования в них различных атомов или молекул. Огромная удельная площадь поверхности УНТ, достигающая нескольких сотен m^2/g , обеспечивает возможность адсорбирования больших количеств инертных газов, водорода, металлов, воды и т. д. Следует заметить, что в настоящее время признанным пределом содержания водорода в УНТ для его промышленного использования на транспорте считается 6–7 weight% [3].

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные по адсорбции водорода в УНТ весьма противоречивы. Так, в пионерской работе Диллона и др. [4] было сообщено о возможности 5–10 weight% содержания водорода в однослойных углеродных нанотрубках (ОУНТ) при комнатной температуре и давлении $4 \cdot 10^4$ Па. В работах [5,6] было показано, что количество адсорбированного водорода равно 8.25 weight% при 80 К и 10 МПа и 4.2% при комнатной температуре и 10 МПа. В ОУНТ с примесью щелочных металлов, по сообщению Чена и др. [7], может содержаться от 10 до 20% водорода. Согласно [8,9], от 0.4 до 4% возможно адсорбировать в ОУНТ электрохимическим путем. По данным [3], плотность адсорбированного водорода в них составляет около 3.5%.

Существование такого большого разброса экспериментальных результатов объясняется различием применяющихся материалов и методик. При этом также отсутствует единая теория данного явления. Хотя существует достаточно работ по данной тематике [10–12], однако полного понимания сути происходящего при адсорбции водорода в нанотрубках нет.

Все применяемые методики по теоретическому описанию адсорбции водорода используют различные аппроксимации. Обычными методами здесь являются методы Монте-Карло (диффузионный (ДМК) или канонический методы) и метод молекулярной динамики (МД). Метод ДМК [13] позволяет вычислять термодинамические величины, корреляционные функции и равновесную плотность частиц с учетом квантовых эффектов на основе вычисления волновой функции. Но из-за сложности реализации алгоритма температурные эффекты обычно в нем не учитываются. Канонический метод Монте-Карло [14] позволяет учитывать температурные эффекты, но использует уравнения динамики и межчастичные потенциалы взаимодействия на основе классической механики. При этом квантово-механические эффекты не учитываются. К тому же любые вычисления методом Монте-Карло требуют вычисления большого ($\approx 10^6$) количества конфигураций, что сильно затрудняет расчеты.

Метод МД [15,16] (как *ab initio*, так и на основе эмпирических потенциалов взаимодействия частиц) позволяет вычислять динамику атомов через вычисление сил, действующих на атомы. При этом атомы трактуются не квантово, а классически, как подчиняющиеся ньютоновским уравнениям движения. Нулевые колебания атомов, квантование уровней энергии и эффект туннелирования в данном методе не учитываются, поэтому любые

МД расчеты не могут правильно предсказать даже качественные результаты для движения частицы при низкой температуре, когда кинетическая энергия частицы меньше высоты потенциальных барьеров $E_{\text{kin}} < E_b$. Необходимо все же отметить, что существуют работы, частично включающие квантовые эффекты в МД схему расчетов для простых систем [17].

В предыдущей работе [18] был предложен новый метод расчета уравнения состояния молекул водорода, адсорбированных в ОУНТ, с учетом квантово-механических эффектов, приводящих к дискретным уровням энергии и к размазанности положения адсорбируемой частицы между соседями. Методика была применена для расчета термодинамических функций и равновесной плотности одномерной цепочки молекул водорода, адсорбированных внутри сверхузких ОУНТ вида (3,3) и (6,0) (в обозначениях Уайта и др. [19]). В методе учитывалось как взаимодействие внедренных молекул между собой, так и их взаимодействие со стенками нанотрубки. При вычислении термодинамических функций при ненулевой температуре учитывались вклад фононов и эффект перехода частицы на возбужденные уровни. В настоящей работе рассматривается развитие данного метода применительно к расчету адсорбции водорода в ОУНТ диаметрами $D = 13.56$ и 27.13 \AA , где движение молекул водорода уже не является строго одномерным.

2. Построение модели

Цель работы — теоретическое исследование при различных температурах термодинамических свойств молекул водорода, взаимодействующих между собой и со стенками трубки через парные потенциалы взаимодействия и с учетом квантовых эффектов.

Поскольку имеются многочисленные экспериментальные факты того, что молекулы водорода без катализаторов адсорбируются на поверхности нанотрубок структур без образования прочных ковалентных связей, а только благодаря наличию слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия (см., например, [10]). Рассматривается только физическая адсорбция. Поэтому в качестве потенциала взаимодействия был использован потенциал Сильвера–Голдмана, который хорошо описывает экспериментальные данные по взаимодействию молекул H_2 , включая и слабое взаимодействие ван-дер-ваальсовой природы [13,20]. Взаимодействие с атомами углерода описывалось с помощью аналогичного потенциала [14].

Было изучено поведение молекул водорода внутри широких ОУНТ (10,10) и (20,20) с диаметрами ≈ 13.56 и 27.12 \AA соответственно. При этом в отличие от [18] движение молекул водорода уже не являлось одномерным: молекулы могли смещаться от оси нанотрубки и располагаться на некотором расстоянии от стенок ОУНТ, определяемом радиусами Ван-дер-Ваальса.

Основной данной модели является решение уравнения Шредингера для волновой функции $\Psi_i(r)$, описывающей

движение частицы, рассматриваемой как целое (молекулы водорода) и находящейся в суммарном потенциале, состоящем из потенциала $V_{\text{C-H}}(r)$, создаваемого действием атомов углерода стенки нанотрубки на молекулу водорода, и из потенциала $V_{\text{H-H}}(r)$, действующего на молекулу H_2 из-за взаимодействия с соседними молекулами водорода

$$\left(-\frac{\Delta}{2m} + V(r)\right)\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r),$$

$$V(r) = V_{\text{C-H}}(r) + V_{\text{H-H}}(r), \quad (1)$$

где ε_i — энергия молекулы водорода в i -м состоянии, m — масса молекулы H_2 .

Предполагалось, что молекулы водорода должны образовывать регулярную решетку, которая может искажаться благодаря тепловым смещениям молекул (учитываемым впоследствии с помощью вклада фононов). Из-за соразмерности решеток молекул водорода и атомов углерода, выстилающих поверхность нанотрубки, следует, что решетка молекул H_2 также должна быть гексагональной, наложенной на поверхность нанотрубки.

В расчете вероятность распределения положения частицы при каждой температуре определялась, исходя из величины $|\Psi_i(r)|^2$, усредненной по распределению Гиббса. При этом для расчета потенциала, действующего на молекулу водорода со стороны соседних молекул, предполагалось, что позиция всех соседей являются фиксированными, определяемыми максимумом вероятности их геометрического распределения (приближение среднего поля).

Из-за близости системы к цилиндрической симметрии и наличия графитоподобной решетки молекул водорода (а также атомов углерода) элементарная ячейка для движения молекулы водорода выбиралась в виде сужающейся треугольной призмы, ограничивающей движение молекулы областью, проекция которой на поверхность ОУНТ показана на рис. 1. Потолок треугольной призмы выбирался на расстоянии 1.5 \AA от поверхности ОУНТ,

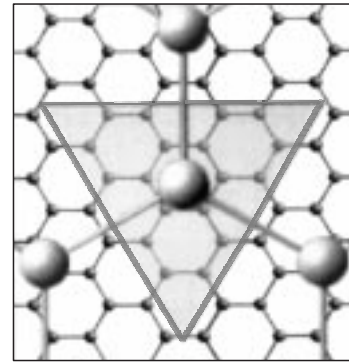


Рис. 1. Проекция (серый треугольник) на поверхность ОУНТ элементарной ячейки для движений молекулы H_2 (центральный шар), а также положения соседних молекул H_2 (три окружающих шара).

а положение дна призмы — непосредственно вблизи оси трубки ($R = 0.1 \text{ \AA}$). Из-за резкого возрастания отталкивания при сближении молекул водорода (ближе ван-дер-ваальсового диаметра молекулы) в качестве граничных условий предполагалось, что вероятность выхода молекулы водорода за пределы призмы равна нулю. Далее путем дробления ячейки в цилиндрических координатах численно решалось уравнение шредингера с потенциалом, действующим на частицу со стороны ее соседей и атомов нанотрубки.

При рассмотрении свойств системы при $T \neq 0$, благодаря тому что частица может переходить на возбужденные уровни энергии ε_i , средняя энергия частицы рассчитывалась из распределения Гиббса.

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right),$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где Z — статистическая сумма, а k_B — постоянная Больцмана.

В качестве основной исследовалась зависимость плотности адсорбированных частиц, а также равновесного расстояния между ними от внешних параметров — давления P и температуры T . Поскольку при внешних параметрах $\{P, T\} \neq 0$ равновесие системы определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса $\Phi = \langle U \rangle - TS + PV = G + PV$ (здесь G — свободная энергия, S — энтропия, P — внешнее давление, V — объем системы), для его вычисления необходимо учитывать кроме внутренней энергии $\langle U \rangle$ еще вклад энтропии S и объемной энергии PV . В свободной энергии G (в расчете на одну молекулу адсорбата) учитывались два вклада — свободная энергия G_1 , связанная со средней энергией частиц $\langle \varepsilon \rangle$ (определяемой при фиксированных положениях соседних молекул адсорбата) и энтропией S_1 их распределения по энергетическим уровням, а также фоновый вклад в свободную энергию G_{phon} , связанный с отклонением положений этих соседей от равновесия. Такое отклонение соседних молекул от равновесия вызывают изменение уровней энергии рассматриваемой молекулы и соответственно изменение полной энергии системы. Это изменение энергии при смещении соседей приводит к появлению возвращающей силы, действующей на них, и вклада G_{phon} в свободную энергию, связанного с фоновыми колебаниями адсорбированных молекул, колеблющихся с частотами ω_{ij}

$$G = G_1 + G_{\text{phon}}, \quad G_1 = \langle U \rangle - TS_1, \quad (3)$$

$$S_1 = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i), \quad P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$G_{\text{phon}} = \langle U \rangle_{\text{phon}} - TS_{\text{phon}}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\eta \omega_i}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\eta \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right]. \quad (5)$$

Частоты фононов вычислялись из дисперсионного уравнения для фононов в гексагональной структуре частиц массой M , находящихся на взаимном расстоянии d и взаимодействующих с ближайшими соседями посредством упругих констант $f(r, T)$

$$\omega_i(q_x, q_y, d, T) = \frac{f(d, T)}{M}$$

$$\times (3 \pm \sqrt{2[\cos(\{q_x - q_y\}d) + \cos(q_x d) + \cos(q_y d)] + 3}),$$

$$f(d, T) = \frac{\partial^2 \langle U_{\text{pot}}(r, T) \rangle}{\partial r^2}. \quad (6)$$

Здесь волновые векторы q_x, q_y изменяются в пределах первой зоны Бриллюэна гексагональной ячейки.

Далее, вычисляя величину свободной энергии G при каждом значении (d, T) и используя формулу для давления $P = -\frac{\partial G}{\partial V} \Big|_T$, можно определить P для каждого d и путем инвертирования вычислить $G(P, T)$ и $\Phi(P, T)$.

3. Результаты и их обсуждение

Вычисляя внутреннюю и свободную энергии частиц, а также термодинамический потенциал Гиббса $\Phi = \Phi(P, T)$ при различных температурах и средних межмолекулярных расстояниях d , из условия минимума $\Phi(P, T)$ при каждом внешнем давлении P мы рассчитали плотность $m(P, T)$ (в весовых процентах) содержания водорода в исследуемых нанотрубках (рис. 2 и 3). Видно, что при увеличении внешнего давления и различных исследованных температурах плотность адсорбированных молекул водорода испытывает серию фазовых переходов. Этот эффект объясняется проявлением квантовых свойств у адсорбированных молекул водорода из-за наличия у них набора квантованных уровней энергии, заселяющихся при ненулевой температуре. На рис. 4 показана зависимость средней энергии молекулы водорода внутри нанотрубки (10,10) от температуры и

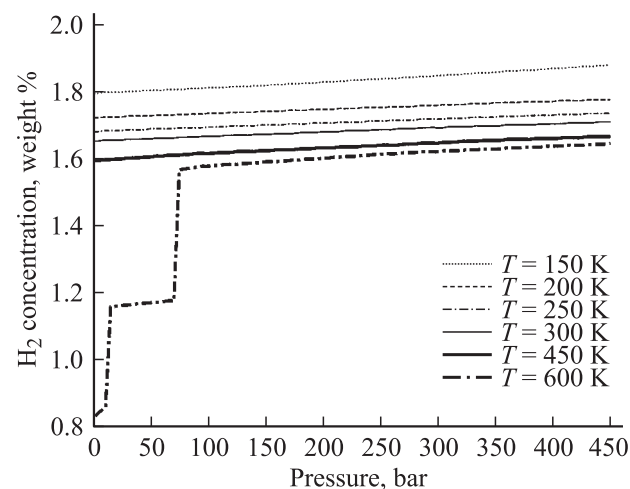


Рис. 2. Процентное содержание H₂ внутри ОУНТ (10,10).

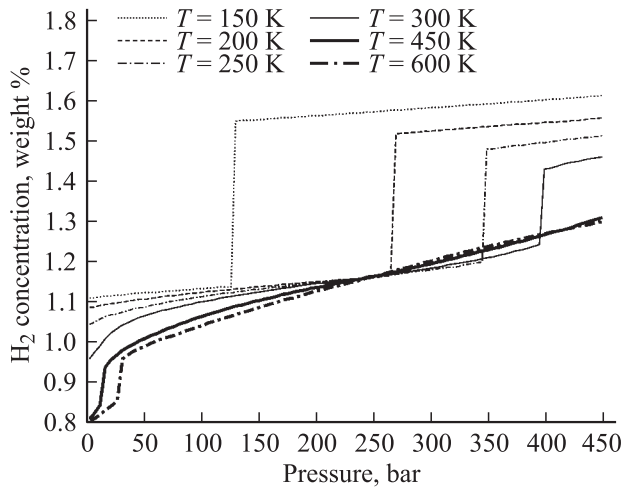


Рис. 3. Процентное содержание H_2 внутри ОУНТ (20,20).

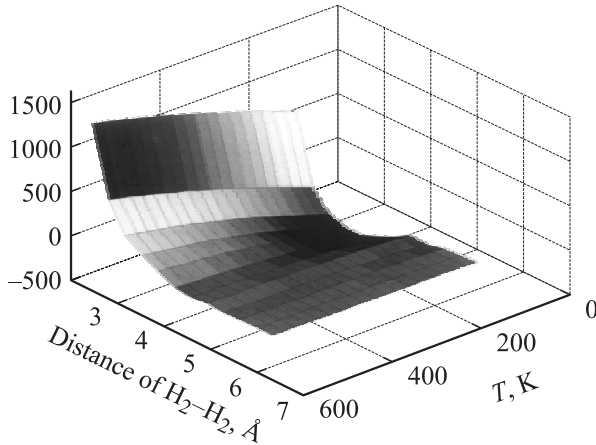


Рис. 4. Средняя энергия H_2 внутри ОУНТ (10,10).

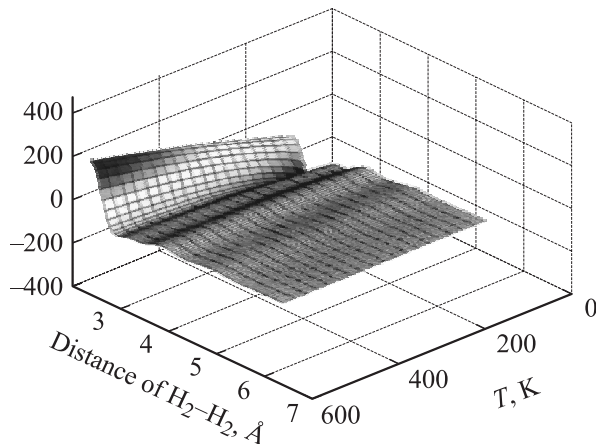


Рис. 5. Свободная энергия H_2 внутри ОУНТ (10,10).

давления (P, T). На рис. 5 показана аналогичная зависимость свободной энергии молекулы водорода там же. Из рис. 4 видно, что свободная энергия молекулы H_2 изменяется с изменением расстояния между молекулами H_2 и температуры нелинейно, приводя в конечном итоге к фазовому переходу для плотности адсорбированного водорода при изменении давления или температуры. Косвенно на возможность такого изменения указывают экспериментальные данные работы [3].

Для доказательства наличия квантовых свойств у адсорбированных молекул водорода рассчитана зависимость $E_{tot}(P, T)$ и $m(P, T)$ для адсорбции молекул водорода с увеличенной (в 100 раз) массой внутри ОУНТ (10,10). Эта зависимость показана на рис. 5.

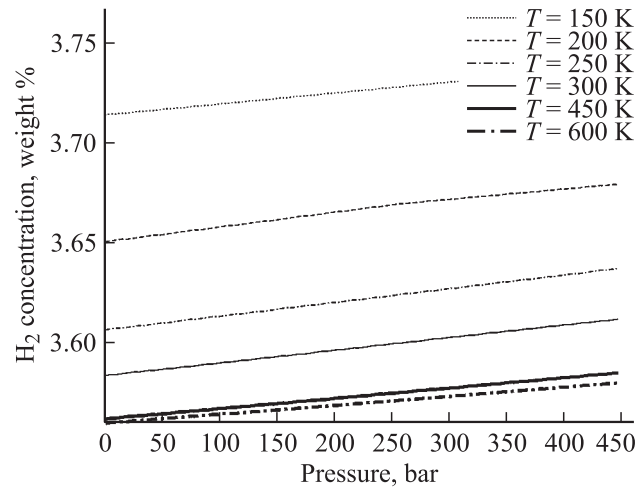


Рис. 6. Процентное содержание H_2 внутри ОУНТ (10,10) с массой = 200 а.е.

Для оценки влияния массы на адсорбцию использована формула аррениусовского типа для зависимости частоты десорбции частицы с поверхности [21]

$$\nu_{\text{adsorb}} = \nu_{\text{vib}} \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right), \quad (7)$$

где ν_{adsorb} — частота десорбции с поверхности, ν_{vib} — частота поверхностных нормальных колебаний частицы, E_c — энергия связи частицы с поверхностью. Полагая, что величина адсорбции $m(P, T) \sim \nu_{\text{adsorb}}^{-1}$, можно установить, что величина адсорбции частиц с $m = 100m_{H_2}$ должна вырасти в 10 раз (из-за корневой зависимости ν_{vib} от m). Из сравнения рис. 2 и 6 видно, что увеличение массы молекулы не приводит к десятикратному увеличению $m(P, T)$, что указывает на необходимость учета квантовых свойств для легких адсорбированных молекул.

Кроме расчетов физической адсорбции водорода внутри ОУНТ проведены такие же расчеты для адсорбции на наружной поверхности исследованных трубок (рис. 7–9). Как видно из рис. 8, 9, давление фазового перехода увеличивается линейно с температурой для

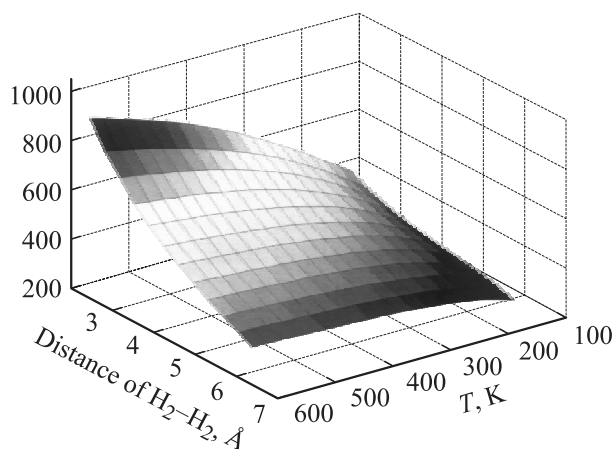


Рис. 7. Средняя энергия H_2 снаружи ОУНТ (10,10).

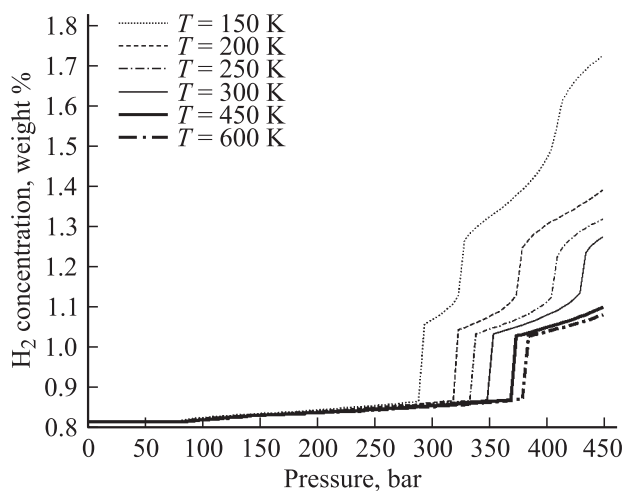


Рис. 8. Процентное содержание H_2 снаружи ОУНТ (10,10).

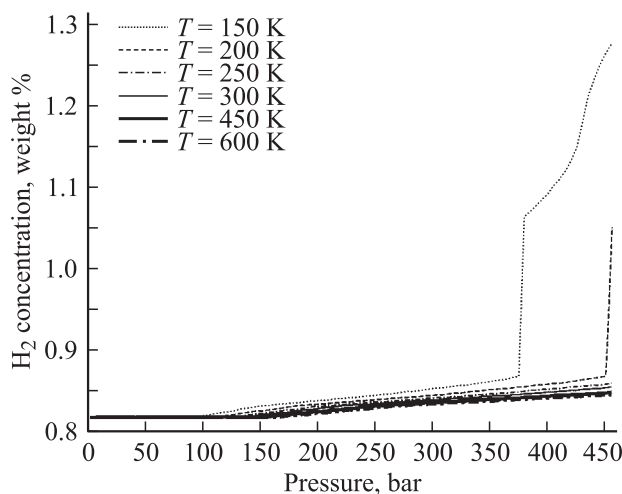


Рис. 9. Процентное содержание H_2 снаружи ОУНТ (20,20).

обеих исследованных нанотрубок. При этом величина адсорбции внутри нанотрубок больше, чем снаружи. Также из сравнения данных на рис. 2, 3, 8, 9 следует, что величина адсорбции (как внутри, так и снаружи) уменьшается с увеличением диаметра ОУНТ. Данные зависимости связываются с увеличением эффективного ван-дер-ваальсового потенциала притяжения для молекулы водорода при увеличении кривизны нанотрубки (изнутри) и его уменьшением снаружи.

4. Заключение

В работе предложен метод расчета термодинамических функций и равновесной плотности молекул водорода, адсорбированных внутри и вне ОУНТ различного диаметра. В методе учитываются как взаимодействия внедренных молекул между собой (в рамках приближения среднего поля), так и их взаимодействие со стенками нанотрубки. Все взаимодействия учитываются с помощью потенциала Сильвера–Голдмана, включающего в себя слабое ван-дер-ваальсовое межмолекулярное взаимодействие.

Модель корректно учитывает квантово-механические эффекты, приводящие к дискретным уровням энергии частицы и к эффектам переходов частицы на возбужденные уровни. При вычислении свободной энергии при ненулевой температуре учитывается вклад фононов. Данный вклад позволяет улучшить приближение среднего поля и частично учесть вклад колебаний соседних частиц относительно их средних значений в гармоническом приближении. При применении метода для расчета адсорбции молекул водорода внутри и вне ОУНТ вида (10,10) и (20,20) показано, что при изменении давления и температуры наблюдается последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к скачкообразному изменению плотности адсорбированного водорода при адсорбции как снаружи, так и внутри трубки. Установлено, что величина адсорбции внутри нанотрубок больше, чем снаружи, причем величина адсорбции (как внутри, так и снаружи) уменьшается с увеличением диаметра ОУНТ. При этом максимальная величина адсорбции на обеих сторонах нанотрубок с диаметром $\sim 14 \text{ \AA}$ может достигать 3.5 weight% при давлении до 500 bar и $T = 150 \text{ K}$.

Список литературы

- [1] S. Ijima. Nature **354**, 56, 6348 (1991).
- [2] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen. Rep. Prog. Phys. **60**, 1025 (1997).
- [3] H. Zhu, A. Cao, X. Li, C. Xu, Z. Mao, D. Ruan, J. Liang, D. Wu. Appl. Surf. Sci. **178**, 50 (2001).
- [4] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedhal, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben. Nature **386**, 377 (1997).
- [5] Y. Ye, C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Lin, A. Rinzler, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley. Appl. Phys. Lett. **74**, 2307 (1999).

- [6] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus. *Science* **286**, 1127 (1999).
- [7] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan. *Science* **285**, 91 (1999).
- [8] C. Nutzenadel, H. Zuttel, D. Chartouni, L. Schlaphach. *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 30 (1999).
- [9] N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Sathishkumar. *Electrochim. Acta* **45**, 4511 (2000).
- [10] K. Tada, S. Furuya, K. Watanabe. *Phys. Rev. B* **63**, 155 405 (2001).
- [11] Seung Mi Lee, Ki Soo Park, Young Chul Choi, Young Soo Park, Jin Moon Bok, Dong Jae Bae, Kee Suk Nahm, Yong Gak Choi, Soo Chang Yu, Namgyun Kim, Thomas Frauenheim, Young Hee Lee. *Synthetic Metals* **113**, 209 (2000).
- [12] Milen K. Kostov, Milton W. Cole, John Courtenay Lewis, Phong Diep, J. Karl Johnson. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 26 (2000).
- [13] M.C. Gordillo, J. Boronat, J. Casulleras. *Phys. Rev. B* **65**, 014 503 (2001).
- [14] K.A. Williams, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* **320**, 3, 352 (2000).
- [15] R. Car, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 22, 2471 (1985).
- [16] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 20, 14 251 (1994).
- [17] S. Hammes-Schiffer, J.C. Tully. *J. Chem. Phys.* **101**, 6, 4657 (1994); J.C. Tully. *J. Chem. Phys.* **93**, 2, 1061 (1990).
- [18] А.С. Фёдоров, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **46**, 3, 563 (2004).
- [19] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire. *Phys. Rev. B* **47**, 9, 5485 (1993).
- [20] I.F. Silvera, V.V. Goldman. *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
- [21] Y. Zeiri, A. Redondo, W.A. Goddard. *Surf. Sci.* **131**, 1, 221 (1983).