

Протонная проводимость однослойных углеродных нанотрубок: полуэмпирические исследования

© И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, П.А. Запороцков

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

E-mail: irinaz@rbcmail.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2005 г.)

Исследована возможность использования однослойных углеродных нанотрубок в качестве веществ, обладающих протонной проводимостью. Предложены два возможных механизма миграции протона по поверхности однослойных нанотрубок. Проведены полуэмпирические квантово-механические расчеты процесса переноса протона на внешней поверхности нанотрубок и построены профили поверхности потенциальной энергии, которые позволили рассчитать энергию активации перескока протона с одного атома углерода на другой. Данная характеристика может быть использована для получения зависимости величины относительной прыжковой проводимости нанотрубки от температуры.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-96501).

PACS: 66.10.Ed, 73.61.Wp

1. Введение

Одним из приоритетных направлений развития современной физики и химии является разработка и изучение материалов, обладающих специальными электрическими свойствами, в частности поиск твердых электролитов с протонной проводимостью. Перспективы их практического применения чрезвычайно интересны. Так, на основе подобных веществ созданы высокоэффективные топливные элементы, использующие реакцию окисления водорода, электролизеры водяного пара, высокочувствительные сенсоры на водород и некоторые другие газы и т.д. [1]. Все это предопределило широкое развитие работ в области поиска и исследования новых твердых протонпроводящих материалов.

Открытые более десяти лет назад углеродные нанотрубки [2–11] в силу своих структурных особенностей обладают непрерывной сеткой π -связей, которые способствуют переносу заряда. Кроме того, известно, что углеродные нанотрубки являются хорошими аккумуляторами различных газов, в частности водорода. В связи с этим можно предположить, что нанотрубки (тубулены) и их гидраты могут являться материалами, обладающими протонной проводимостью. В настоящее время наиболее распространенным является представление о том, что протон в твердом теле может перемещаться „эстафетно“ — путем перескоков от одного атома к другому [1]. В данной работе рассмотрен именно такой механизм миграции протона по внешней поверхности углеродной нанотрубки. В ходе выполнения расчетов авторы опирались на полученные ранее результаты исследований процессов адсорбционного взаимодействия атомарного водорода с однослойными углеродными нанотрубуленами различной хиральности [9,12–16].

В работе представлены результаты исследования продольной протонной проводимости однослойных углеродных нанотрубок (ОНТ). В качестве объекта исследований были выбраны ОНТ типов (n, n) и $(n, 0)$,

$n = 6$ и 8 [2–11]. Расчеты выполнены в рамках модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ КЦК) [17] с использованием адаптированной квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием) [18,19]. Выбор метода расчета обусловлен достаточно хорошо согласующимися с экспериментом результатами изучения многих высокомолекулярных твердотельных структур. Проведено сравнение полученных результатов с данными расчетов в рамках модели молекулярного кластера [20,21]. Обнаружено качественное и количественное согласие основных выводов, что позволяет считать результаты расчетов достоверными. Поэтому далее приведены результаты расчетов электронно-энергетических характеристик процесса миграции протона вдоль поверхности нанотрубок методом ИВ КЦК.

На основе выполненных исследований были построены профили поверхности потенциальной энергии процессов миграции протона вдоль поверхности тубулена и проанализированы экстремумы этих кривых, что позволило определить энергии активации, необходимые для вычисления величины протонной проводимости нанотрубок [22–24].

2. Описание основной используемой модели ИВ КЦК и метода расчета

Модель ИВ КЦК в отличие от многих методов, используемых для расчетов электронной структуры нанотрубок, таких как приближение локальной плотности, метод Хюккеля и др., позволяет достаточно корректно учитывать влияние кривизны поверхности тубулена. Основная идея модели ИВ КЦК состоит в следующем.

Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана (оператора Хартри–Фока–Ругана F) для модели

встроенного циклического кластера с учетом потенциала Маделунга для кристаллического окружения выbranной расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) в приближении MNDO имеют вид [17]

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \delta_{\mu\nu} \left[V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right],$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle.$$

Здесь μ, μ', ν, ν' — атомные орбитали (АО) s -, p -, d -типа, локализованные на атоме A ; λ, σ — АО на атоме $B (\neq A)$; Z_B — заряд остова атома B ; $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера; s_B — АО s -типа на атоме B ; $U_{\mu\mu}$ — остовный диагональный матричный элемент, который представляет собой сумму кинетической энергии электрона на μ -АО атома A и потенциальной энергии притяжения к остову атома A (подбираются на основе данных атомной спектроскопии); $P_{\mu\nu}$ — элементы матрицы плотности (порядков связей); $\beta_{\mu\lambda}$ — двухцентровый одноэлектронный резонансный интеграл,

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left(\beta_{\mu}^{0(A)} + \beta_{\lambda}^{0(B)} \right) S_{\mu\lambda}^{AB},$$

где $S_{\mu\lambda}$ — интегралы перекрытия между μ -АО атома A и λ -АО атома B ; $\beta_{\mu}^{0(A)}$ и $\beta_{\lambda}^{0(B)}$ — одноцентровые параметры; $\langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle$ и $\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle$ — одноцентровые интегралы электронного отталкивания, из которых отличны от нуля только кулоновские и обменные интегралы — $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ и $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$ соответственно; $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ — двухцентровые интегралы электронного отталкивания, которые представляют собой энергию кулоновского взаимодействия между зарядовыми распределениями $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$ на атоме A и $\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}$ на атоме B и аппроксимируются формулами, описывающими соответствующие мультиполь-мультипольные взаимодействия; $V_A^{(\infty)}$ — потенциал Маделунга в точке A , создаваемый всеми атомами бесконечного кристалла; $V_A^{(I)}$ — моделунговский потенциал в точке A , создаваемый только теми атомами, которые находятся в области I , — сферы радиуса R_0 вокруг каждого атома A (включая граничные).

Наложение циклических граничных условий на молекулярные орбитали РЭЯ сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа $S_{\mu\lambda}$ (интегралы перекрытия) и $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ (обозначим их $\Theta(A, B)$) вычисляются для каждой пары атомов A и B в пределах наперед заданного радиуса взаимодействия R_0 , т. е. на расстоянии $R_{AB} \leq R_0$. Если для пары атомов $A \in \text{РЭЯ}$ и $B \in \text{РЭЯ}$ значение $R_{AB} > R_0$, а вектор трансляции РЭЯ переводит атом $B \in \text{РЭЯ}$ в атом $B' \notin \text{РЭЯ}$ (такой, что $R_{AB'} \leq R_0$), то в качестве интеграла $\Theta(A, B)$ рассчитывается $\Theta(A, B')$.

В итоге задача учета электростатического взаимодействия РЭЯ с кристаллическим окружением сводится к задаче вычисления молекулярных интегралов в области I и классической задаче расчета потенциала Маделунга.

В нашем случае необходимо выбрать размер РЭЯ (L) вдоль цилиндрической оси нанотрубки таким, чтобы максимально допустимый при этой величине L радиус взаимодействия R_0 достаточно корректно учитывал влияние кривизны нанотрубки. Это позволит пренебречь взаимным влиянием протонов из разных РЭЯ. Тогда можно будет утверждать, что в рамках предложенной модели рассматривается миграция одного протона H^+ .

3. Исследования протонной проводимости (n, n) ОНТ

Для исследования протонной проводимости на поверхности углеродных нанотрубок типа arm-chair рассмотрена ОНТ (6, 6), молекулярный кластер которой представлен на рис. 1. Геометрическая структура данного тубулена моделировалась фрагментом, состоящим из 84 атомов углерода. РЭЯ содержала шесть углеродных циклов по периметру и четыре элементарных слоя гексагонов вдоль оси трубки. Длины связи между соседними атомами углерода полагались равными 1.44 Å (получены в результате предварительной оптимизации геометрии тубулена). В этом случае размер РЭЯ вдоль цилиндрической оси нанотрубки $L = 8.4$ Å, что удовлетворяет условию корректного учета кривизны тубулена в модели ИВ КЦК и позволяет пренебречь влиянием протонов из соседних РЭЯ [8,18]. Ион атома водорода (протон H^+) располагался в центральной части кластера для того, чтобы существенно уменьшить влияние граничных условий [9,12–17].

Нами рассмотрены два варианта (механизма) миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности нанотрубки между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы: 1) так называемый „прыжковый“ механизм, когда протон H^+ движется от одного атома

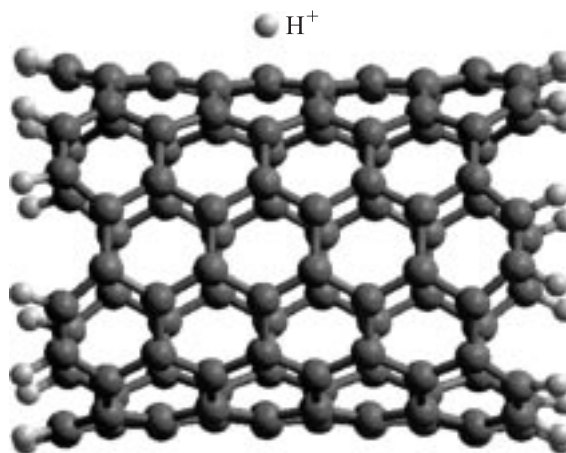


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка (6, 6) нанотрубки с мигрирующим по ее поверхности протоном.

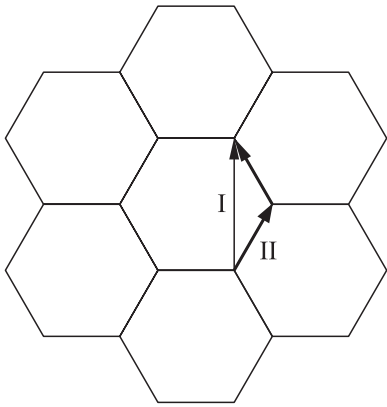


Рис. 2. Пути миграции протона по поверхности нанотрубки типа arm-chair (варианты 1 и 2).

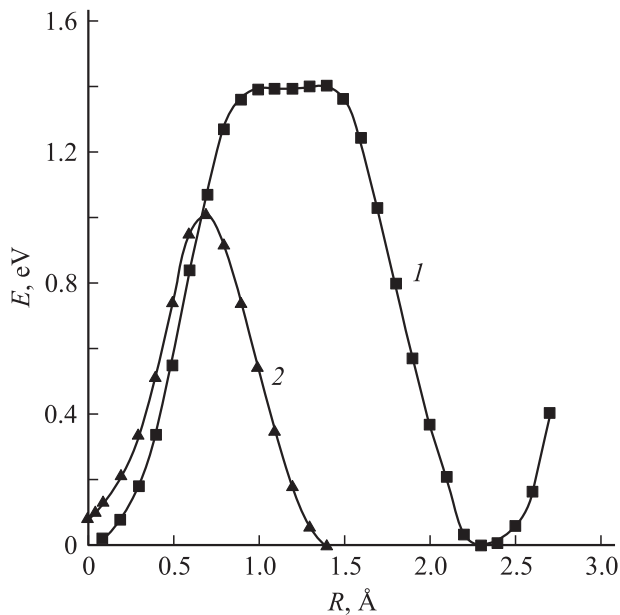


Рис. 3. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности (6, 6) нанотрубки. 1 — путь I, 2 — путь II.

углерода поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (путь I на рис. 2); 2) „эстафетный“ механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома углерода до другого вдоль соединяющей их связи (путь II на рис. 2).

Для обоих вариантов построены кривые потенциальных энергий процессов миграции протона от одного атома углерода до другого (рис. 3) с использованием метода координаты реакции. Расстояния между протоном H^+ и поверхностью трубки в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами углерода поверхности нанотрубки) были выбраны равными 1.1 \AA , что соответствует оптимальному для данного расчетного метода расстоянию адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубулена [16]. В качестве координаты реакции R выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей конечному стационарному

состоянию частицы на поверхности ОНТ. Ион H^+ двигался к конечной точке миграции путем пошагового приближения с изменением координаты реакции на величину $\Delta R = 0.01 \text{ \AA}$. Частица (H^+) имела две степени свободы в двух взаимно ортогональных направлениях, ортогональных также и направлению движения протона. В процессе миграции H^+ геометрия поверхности нанотрубки оптимизировалась на каждом шаге.

Установлено, что в обоих случаях на потенциальной кривой (рис. 3) имеется максимум, который отождествляется с энергией активации (E_a). За нуль энергии принималась энергия начального стационарного состояния комплекса нанотрубка—ион H^+ . Величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_a(I) = 1.4 \text{ eV}$. Для миграции по пути II $E_a(II) = 1.34 \text{ eV}$. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II предпочтительнее, чем вариант I ($\Delta E_a = 0.06 \text{ eV}$). Однако, поскольку разность энергий активации невелика, возможно осуществление обоих вариантов миграции. При этом можно предположить, что перенос протона может происходить как классическим путем, так и по туннельному механизму [20].

Полученные значения E_a позволяют рассчитывать температурную зависимость относительной протонной проводимости на внешней поверхности тубулена по известной формуле [25]

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ/σ_0 — относительная протонная проводимость, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Анализ зарядового распределения свидетельствует о том, что во время движения вдоль поверхности нанотрубки протон H^+ вызывает возмущение зарядовой плотности на атомах углерода поверхности ОНТ. Изуче-

Распределение инициированных мигрирующим протоном H^+ зарядов на атомах углерода выбранных типов нанотрубок по пяти (1–5) сферам взаимодействия по окружности нанотрубки и энергия активации E_a для двух вариантов миграции

Путь	Сфера					$E_a, \text{ eV}$
	1	2	3	4	5	
(6, 6)						
I	−0.01	0.01	−0.02	−0.04	−0.04	1.40
II	−0.10	0.04	−0.03	−0.02	−0.02	1.34
(6, 0)						
I	−0.04	0.05	−0.06	0.05	−0.05	3.44
II	0.05	−0.03	0.01	−0.04	0.04	0.48
(8, 0)						
I	0.05	−0.03	0.04	0	0.05	3.34
II	−0.03	0.01	−0.02	0.01	−0.03	0.83

ние характера затухания возмущения на поверхности тубулена показало (см. таблицу) следующее.

1) Неоднородность зарядов наиболее сильна на атомах углерода, между которыми происходит миграция протона. Так, для случая, когда H^+ проходит расстояние, соответствующее максимуму на потенциальной кривой, заряды на опорных атомах углерода поверхности оказываются равными $Q_1 = -0.04$ и $Q_2 = -0.05$ для варианта 1, $Q_1 = -0.05$ и $Q_2 = -0.06$ для варианта 2 (значения Q представлены в единицах элементарного заряда).

2) Возмущение зарядов на остальных атомах углерода поверхности довольно велико, и затухания возмущения по периметру выбранной нанотрубки не наблюдается для обоих рассмотренных вариантов миграции.

Итак, выполненные исследования позволили установить, что возможна реализация двух вариантов процесса миграции протона по внешней поверхности углеродной нанотрубки типа arm-chair (6, 6).

4. Исследования протонной проводимости $(n, 0)$ ОНТ

Для исследования протонной проводимости углеродных $(n, 0)$ ОНТ рассмотрены трубки (6, 0) и (8, 0) (молекулярные кластеры на рис. 4). РЭЯ нанотрубулена (6, 0) содержала шесть гексагонов по периметру

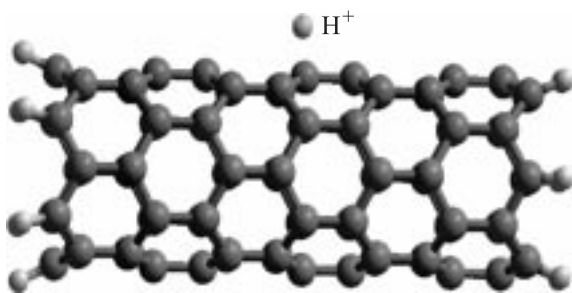


Рис. 4. Расширенная элементарная ячейка (6, 0) нанотрубки с мигрирующим по ее поверхности протоном.

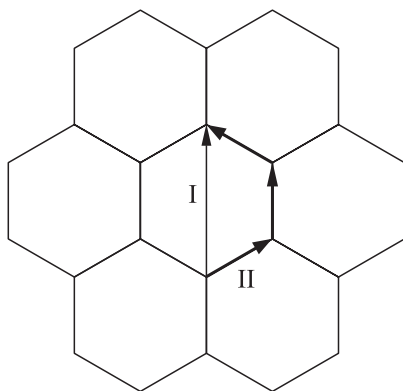


Рис. 5. Пути миграции протона по поверхности нанотрубки типа zig-zag (варианты 1 и 2).

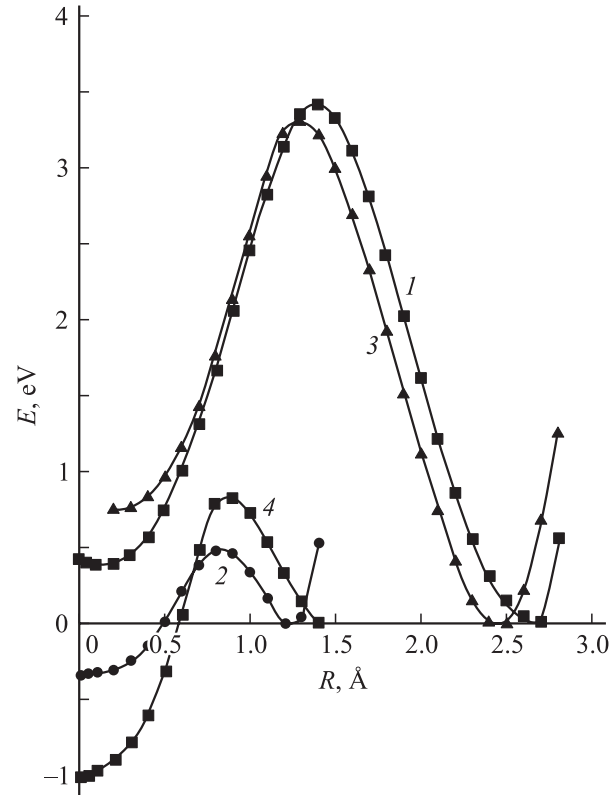


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии от расстояния на пути протона от одного атома углерода поверхности тубулена до другого. 1 — путь I, трубка (6, 0); 2 — путь II, трубка (6, 0); 3 — путь I, трубка (8, 0); 4 — путь II, трубка (8, 0).

и три элементарных слоя углеродных шестичленных циклов вдоль оси трубки и включала 72 атома углерода. РЭЯ трубки (8, 0) содержала 80 атомов углерода, т. е. восемь гексагонов по периметру и три элементарных слоя шестичленных циклов вдоль оси тубулена. Длины связей между соседними атомами углерода полагались равными 1.44 Å, так же как для (6, 6) ОНТ.

Рассмотрены два варианта миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности нанотрубки: 1) „прыжковый“ механизм — перенос H^+ осуществляется от одного атома углерода поверхности до другого через центр гексагона (путь I на рис. 5); 2) „эстафетный“ механизм — перенос H^+ происходит от одного атома углерода до другого вдоль связи C—C (путь II на рис. 5).

Для трубок (6, 0) и (8, 0) для обоих вариантов миграции построены кривые потенциальных энергий методом координаты реакции (рис. 6), реализация которого описана в предыдущем разделе. Полученные кривые имеют экстремумы, отождествляемые с энергией активации. Для трубки (6, 0) величина потенциального барьера на пути I оказалась равной $E_a(I) = 3.44$ eV. Для пути II эта величина составила $E_a(II) = 0.48$ eV. Таким образом, процесс миграции H^+ по пути II энергетически предпочтительнее, чем вариант I (разность высот энергетических барьеров $\Delta E_a = 2.96$ eV).

Для трубки (8, 0) величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону при миграции по пути I, равна $E_a(I) = 3.34$ eV, при миграции по пути II $E_a(II) = 0.83$ eV. Следовательно, процесс миграции H^+ на поверхности тубулена (8, 0) по пути II также предпочтительнее ($\Delta E_a = 2.51$ eV).

Изучение характера зарядового возмущения на поверхности ОНТ показало (см. таблицу) следующее.

1) Неоднородность зарядов наиболее сильна на атомах углерода, между которыми совершается миграция протона (H^+ находится на расстоянии, соответствующем максимуму на потенциальной кривой):

— для трубки (6, 0) $Q_1 = -0.06$, $Q_2 = -0.11$ (вариант 1) и $Q_1 = -0.08$, $Q_2 = -0.10$ (варианта 2);

— для трубки (8, 0) $Q_1 = -0.14$, $Q_2 = -0.06$ (вариант 1) и $Q_1 = -0.16$, $Q_2 = -0.10$ (вариант 2).

2) Для обоих вариантов миграции затухания возмущения не наблюдается по всему периметру выбранных нанотрубок.

Сравнение высот энергетических барьеров на пути миграции протона (см. таблицу) позволило установить, что для трубок типа zig-zag более вероятной является миграция протона по пути II, т.е. реализуется „эстафетный“ механизм протонной проводимости. Для arm-chair (6, 6) тубулена наиболее вероятным является движение H^+ по пути I, т.е. имеет место „прыжковый“ механизм проводимости, хотя не исключена возможность реализации менее вероятного „эстафетного“ механизма.

5. Основные результаты и выводы

1) Предложены два механизма миграции протона H^+ по внешней поверхности углеродных нанотрубок: „эстафетный“ и „прыжковый“.

2) Выполнены полуэмпирические исследования возможной протонной проводимости (6, 6), (6, 0) и (8, 0) нанотрубок. Доказана возможность реализации обоих предложенных механизмов миграции H^+ для трубки (6, 6). Для ($n, 0$) тубуленов, рассмотренных в работе, более вероятным является „эстафетный“ механизм переноса протона.

3) Построены кривые потенциальной энергии процессов переноса H^+ , иллюстрирующие механизмы возможной протонной проводимости; определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости ОНТ.

4) Выполнен анализ зарядового распределения на поверхности нанотрубок и установлен характер затухания возмущения электронной плотности, вызванного миграцией протона. Обнаружено, что затухания возмущения не наблюдается по всему периметру трубок.

Авторы выражают благодарность А.О. Литинскому (Волгоградский государственный технический университет) за продуктивное обсуждение результатов и ценные советы.

Список литературы

- [1] А.Б. Ярославцев. Успехи химии **63**, 449 (1994).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, Inc. (1996). 965 p.
- [3] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press (1999). 251 p.
- [4] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. УрО РАН, Екатеринбург (1999). 176 с.
- [5] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **165**, 752 (1997).
- [6] А.В. Елецкий. УФН **170**, 113 (2000).
- [7] А.В. Елецкий. УФН **172**, 401 (2002).
- [8] И.В. Запороцкова. Канд. дис. Волгоград. ун-т, Волгоград (1997). 178 с.
- [9] П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.
- [10] S. Reich, C. Thomsen, K. Maultzsch. Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties. Wiley-VCH Verlag, Berlin (2003). 218 p.
- [11] L.A. Chernozatonsky, N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, A.O. Litinskii, E.G. Gal'pern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov. In: Adsorption Science and Technology. Brisbane, Australia (2000). P. 125.
- [12] И.В. Запороцкова, А.О. Литинский, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **66**, 799 (1997).
- [13] I.V. Zaporotskova, N.G. Lebedev, L.A. Chernozatonskii. Int. J. Quant. Chem. **96**, 149 (2004).
- [14] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures **12**, 443 (2004).
- [15] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Int. J. Quant. Chem. **100**, 548 (2004).
- [16] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry **172**, 243 (2004).
- [17] А.О. Литинский, Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова. ЖФХ **69**, 1, 215 (1995).
- [18] M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [19] M.J.S. Dewar, W. Thiel. Theor. Chim. Acta **46**, 89 (1977).
- [20] Р.А. Эварестов. Квантово-химические методы в теории твердого тела. ЛГУ, Л. (1982). 280 с.
- [21] Р.А. Эварестов, Е.А. Котомин, А.Н. Ермошкин. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Зинатне, Рига (1983). 287 с.
- [22] I.V. Zaporotskova, N.G. Lebedev. In: Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers „Fullerenes and Atomic Clusters“. St. Petersburg, Russia (2003). P. 92.
- [23] I.V. Zaporotskova, N.G. Lebedev. In: Abstracts of 6th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry. Novgorod the Great (2003). P. 764.
- [24] И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев. В кн.: Тез. Всерос. конф. „Химия твердого тела и функциональные материалы“. УрО РАН, Екатеринбург (2004). С. 143.
- [25] П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. Выssh. шк., М. (2000). 494 с.