

Исследование процессов оксидирования и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO

© И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

E-mail: gnizr@online.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованию электронно-энергетической структуры однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных различными способами. Выясняется, что свойства тубуленов могут изменяться в зависимости от способа модифицирования или допирования, выбора внедряемого или адсорбируемого элемента, способа воздействия. Представлены результаты расчетов адсорбции атомарных кислорода и фтора на поверхности однослойных углеродных трубок типа arm-chair и zig-zag, обладающих цилиндрической симметрией. Расчеты выполнены на основе модели молекулярного кластера и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера с использованием наиболее современной квантово-механической полуэмпирической схемы MNDO. Исследованы электронно-энергетические характеристики процессов оксидирования и фторирования, определена наиболее выгодная с энергетической точки зрения оксидная структура трубки (6, 6), обнаружена тенденция к металлическому поведению узкощелевых тубуленов по мере насыщения их поверхности атомами кислорода.

1. Целью настоящей работы явилось изучение динамики и энергетики процессов оксидирования и фторирования углеродных ахиральных нанотубуленов малого диаметра путем моделирования атомарной адсорбции кислорода и фтора на внешней поверхности трубок. Были выполнены последовательные квантово-механические исследования процессов адсорбции методом MNDO [1], модифицированным на случай циклического кластера — так называемая модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) [2] и молекулярного кластера.

2. В качестве объекта исследования была выбрана однослойная нанотрубка типа (6, 6), на внешней поверхности которой осуществлялась адсорбция одного или нескольких атомов кислорода. Расчеты выполнялись методом ИВ-КЦК, хорошо зарекомендовавшим себя при исследованиях электронно-энергетического строения протяженных твердотельных структур, какими и являются тубулены. Положение адсорбирующего атома выбиралось в соответствии с выводами, полученными в работе [3], а именно над атомом углерода гексагона поверхности нанотрубки.

Пошаговое приближение адатома О к поверхности тубулена позволило построить поверхность потенциальной энергии системы нанотрубка-атом О. Был обнаружен минимум энергии, приходящийся на точку, соответствующую значению $r_{C-O} = 1.3 \text{ \AA}$. Этот минимум есть результат образования химической связи между адатомом и атомом углерода поверхности.

Анализ результатов оптимизации геометрии системы обнаружил, что при адсорбции кислорода на поверхности нанотрубки три связи C-C углеродного гексагона, на который происходило присоединение О, удлинились по сравнению с начальными значениями и стали равными 1.47 \AA . Поэтому можно утверждать, что в результате адсорбции происходит деформация поверхности трубки: атом углерода, на котором адсорбируется кислород, поднимается над поверхностью тубулена, а соседний с

ним уходит вглубь, образуя тем самым активный центр внутри трубки.

Также были выполнены MNDO-расчеты двух возможных вариантов присоединения атомов кислорода к поверхности нанотрубки: 1) атомы О расположены над атомами С трех соседних слоев гексагонов так, что кольца сверхрешетки, образованной адатомами, не смещены друг относительно друга; 2) четные кольца адатомов смещены относительно нечетных на длину связи C-C. Анализ результатов (табл. 1) показал, что энергетически более выгодным является второй вариант оксидирования.

В последнее время появился ряд экспериментальных работ, посвященных исследованию электронных свойств полупроводящих углеродных нанотубуленов, подвергшихся воздействию газообразного кислорода [4]. Выяснено, что узкощелевые полупроводящие тубулены обнаруживают металлическое поведение после взаимодействия с кислородом. Нами были выполнены исследования электронно-энергетических свойств тубуленов, поверхность которых насыщается атомами кислорода. Исследовалась динамика ширины запрещенной зоны ΔE_g по мере насыщения поверхности трубки адсорбирующимися атомами кислорода (табл. 1). Обнаружено уменьшение ширины запрещенной щели при увеличении числа адсорбированных на поверхности нанотрубки атомов кислорода, что свидетельствует о возникновении

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны и энергии адсорбции атомов кислорода на тубулена типа (6, 6)

Число атомов О	ΔE_g , eV	E_{ad} на атом
0	3.76	—
1	3.67	10.76
2	3.50	7.96
3	3.47	8.27
6	2.31	7.54
24 (слой 1)	0.87	—3.81
24 (слой 2)	0.04	28.70

процесса изменения проводимости получающегося адсорбционного комплекса. При этом для оксидированной нанотрубки $2p$ -атомные орбитали кислорода располагаются не на границе валентной зоны, а внутри нее.

Таким образом, наши теоретические исследования полностью подтвердили экспериментально полученные данные об изменении проводящих свойств углеродных нанотрубок при их оксидировании.

3. Были выполнены MNDO-расчеты энергий адсорбции и активации процессов адсорбции атомарного фтора на внешней поверхности углеродной нанотрубки типа (6,6) на примере простого молекулярного кластера. Атака атома фтора поверхности соответствующих трубок в данной работе моделировалась путем пошагового приближения F к поверхности атому углерода.

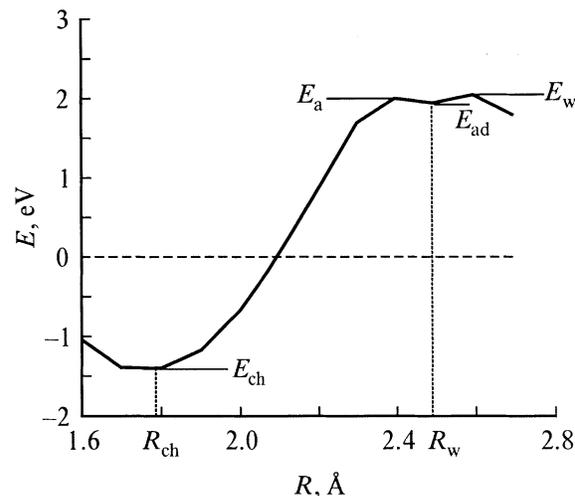
Анализ результатов квантово-химических расчетов (см. рисунок и табл. 2) показывает, что энергия взаимодействия трубки и фтора имеет два минимума на расстоянии $R_W = 2.5 \text{ \AA}$ и $R_{ch} = 1.8 \text{ \AA}$. Первый минимум R_W соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса между фтором и трубкой, т.е. так называемой физической адсорбции атома, второй — химической адсорбции. Для того чтобы оказаться в точке R_W , атом F должен преодолеть потенциальный барьер E_W (энергия активации), равный $\approx 2.1 \text{ eV}$. Энергетическая выгода такой адсорбции $E_{ad} \approx 1.8 \text{ eV}$. Нуль отсчета соответствует энергии изучаемой системы при $R_{C-F} = \infty$.

Таблица 2. Рассчитанные величины энергий физической адсорбции, химической адсорбции, энергий активации и соответствующие им расстояния

Трубки	$E_W, \text{ eV}$	$R_W, \text{ \AA}$	$E_{ch}, \text{ eV}$	$R_{ch}, \text{ \AA}$	$E_a, \text{ eV}$	$E_{ad}, \text{ eV}$
(6,6)	-2.1	2.5	-5.2	1.8	1.9	1.8
(6,6)-F	1.8	-	-2.4	1.8	-	-

Положительное значение E_{ad} означает, что "физический" минимум в точке R_W соответствует метастабильному состоянию. Атом F, находящийся в метастабильном состоянии, может перейти в более устойчивое состояние в точке R_{ch} , преодолев потенциальный барьер высотой $E_a - E_{ad} = 0.2 \text{ eV}$. Энергетическая выгода хемосорбции E_{ch} оказалась равной -1.4 eV . Отрицательное значение энергии означает, что образуется стабильное состояние системы. При этом длина C-F связи R_{ch} составляет $\sim 1.7 \text{ \AA}$. Образование фторированных углеродных нанотрубок, очевидно, может происходить классическим и туннельным путями. Используя квазиклассическое приближение, можно оценить долю атомов, присоединяющихся к поверхности в единицу времени, с помощью известных формул. Скорость реакции по порядку величины оказалась равной $V_s \sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ ns}^{-1}$. В случае туннельного преодоления барьера данный процесс будет протекать, если энергия частиц α , атакующих поверхность трубки, будет превышать E_{ad} . Вероятность туннелирования частицей данного барьера оказалась равной $\omega \alpha \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Как и в описанном выше случае адсорбции атома кислорода, адатом, взаимодействуя с поверхностью, при-



Энергия E в зависимости от "координаты реакции" R .

тягивает к себе поверхностный атом углерода. При этом C выходит из поверхности трубки так, что длина связи увеличивается в среднем на 4%.

Исследование адсорбции атома F на поверхности трубки (6,0) выявило, что атом фтора, атакуя поверхность (6,0) трубки, присоединяется безбарьерно, т.е. каждое столкновение атомов приводит к образованию химической связи F-C. Для (6,0) трубки поверхность имеет существенные углы излома между плоскостями, в которых лежат гексагоны. Поверхностные атомы C изменяют свою электронную конфигурацию, становятся $s^{\delta}p^{2+\delta}$ -гибридными. Одна из $s^{\delta}p^{2+\delta}$ -гибридных орбиталей атома C будет иметь ненасыщенный характер. Поэтому данная трубка будет обладать большой реакционной способностью и эффективно присоединять атомы фтора.

4. Последовательные MNDO-расчеты процессов оксидирования и фторирования углеродных нанотрубок показали принципиальную возможность образования оксидных и фтористых материалов на основе углеродных нанотрубок. Присоединение атомов O или F значительно деформирует поверхность тубуленов, тем самым изменяя их физико-химические и адсорбционные свойства. Насыщение поверхности нанотрубки атомами кислорода приводит к изменению полупроводящих свойств тубуленов, которые начинают проявлять тенденцию к металлизации. Оценка скорости химической реакции показала, что она зависит от концентрации атомарного фтора над поверхностью трубки, т.е. определяется давлением газа в экспериментальной установке.

Список литературы

- [1] M.J.S. Dewar, W.Thiel. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1997).
- [2] А.О. Литинский, Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова. ЖФХ **69**, 1, 175 (1995).
- [3] И.В. Запороцкова, А.О. Литинский, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **66**, 12, 799 (1977).
- [4] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Science **287**, 1801 (2000).