

АТОМНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР

УДК 539.1

Е.Н. Шамина

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ БЕНЗОЛА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

E.N. Shamina

Volgograd State University,
100 Universitetsky Pr., Volgograd, 400062, Russia

THE QUANTUM AND CHEMICAL INVESTIGATION OF THE BENZENE SOLVENT INFLUENCE ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE CARBON NANOTUBES

В работе представлены результаты квантовохимических полуэмпирических исследований процессов адсорбции молекулы бензола на поверхности однослойных углеродных нанотрубок различного диаметра. Расчеты выполнены на основе модели молекулярного кластера с граничными псевдоатомами с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO/RM1. Определены энергетические характеристики процессов адсорбции.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ. АДсорбция. БЕНЗОЛ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

The article presents the semi-empirical quantum and chemical study of the processes of adsorption of benzene molecules on the surface of one-layer carbon nanotubes with varied diameters. The calculations were carried out on the basis of the model of molecular cluster with borderline pseudoatoms using semi-empirical MNDO/RM1 scheme. The adsorption process energy characteristics were determined.

CARBON NANOTUBES. ADSORPTION. BENZENE. ENERGY AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS.

На сегодняшний день в качестве активных сорбентов широко применяются углеродные материалы. Особое внимание исследователей привлекают углеродные нанотрубки (УНТ) — структуры с уникальными физико-химическими свойствами [1]. Поскольку УНТ представляет собой поверхностную структуру, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев; поэтому рас-

сматриваемый объект имеет аномально высокую удельную поверхность ($\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$), что, в свою очередь, определяет особенности его сорбционных характеристик [2]. Один из вариантов использования нанотрубок в химической технологии и обусловлен высокой реакционной активностью внешних стенок цилиндра; это позволяет присоединять к поверхности нано-

трубок различные атомы, молекулы и функциональные группы. Окислительная обработка нанотрубок приводит к образованию кислородосодержащих групп на их поверхности и может способствовать увеличению адсорбционной активности по отношению к органическим молекулам ароматического ряда.

Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордная величина удельной поверхности, способствующая такой сорбции, делают УНТ перспективной основой для создания сверхминиатюрных биохимических сенсоров [3]. Сенсоры на основе УНТ благодаря удачному сочетанию таких качеств, как миниатюрные размеры, хорошая электропроводность, а также химическая и термическая стабильность являются предметом интенсивных разработок во многих лабораториях. Принцип их действия основан на изменении электронных характеристик нанотрубок (ширина запрещенной зоны, концентрация и подвижность носителей и т. п.) при сорбции молекул определенного сорта.

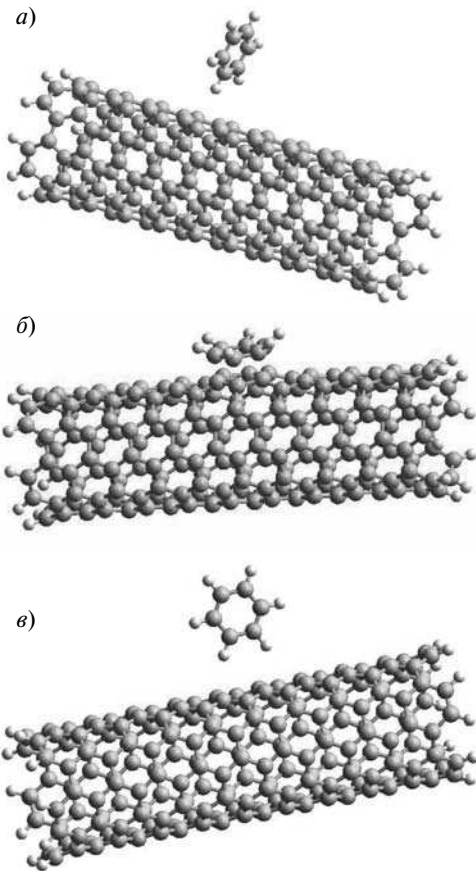
В работе [4] авторы изучали адсорбцию фенола и бензола на гранулах пористых углеродных волокон. Исследованы свойства пористых гранул, произведенных агломерацией каталитически выращенных нановолокон углерода. Предел прочности при сдавливании одной гранулы составляет 1,6 – 2,5 МПа. Они обладают аномально высокой удельной поверхностью, составляющей в среднем 72 – 141 м²/г, и большинство имеющихся пор являются мезо- или макропорами. Показано, что адсорбция бензола и фенола при температуре 298 К на гранулах происходит интенсивнее, чем на активированном углероде, и зависит не только от величины удельной поверхности углеродного материала, но и от шивки структуры гранул и морфологии углеродных нановолокон. Кроме того, обработка образцов разбавленной азотной кислотой существенно снижает такую адсорбцию.

Выбор модели

В данной работе представлены результаты расчета энергетических характеристик для процессов адсорбции молекулы бензола на однослойных углеродных нанотрубках. Расчеты электронного строения данных структур

выполнены в рамках модели молекулярного кластера с граничными псевдоатомами [5] с использованием квантовохимического полуэмпирического метода MNDO/RM1 [5]. Последний есть новая параметризованная версия метода MNDO для набора химических элементов H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br и I. Данный метод, как и исходный, позволяет проводить качественные расчеты электронной и атомной структур органических, а также биологических молекул. Он учитывает все одноцентровые взаимодействия электронов, а также модифицированное двухцентровое отталкивание электронов. С физической точки зрения, приближение MNDO/RM1 включает высшие мультиполи распределения заряда и их взаимодействия. Результаты расчетов большого числа молекул методом MNDO/RM1 показывают, что средняя абсолютная ошибка для большинства свойств основного состояния уменьшается почти в два раза, по сравнению с аналогичными расчетами, выполненными более ранними методами [6].

Исследованы закономерности адсорбции молекулы бензола на однослойных углеродных ахиральных нанотрубках (*n, n*)-типа (*n* = 5, 6). В качестве геометрических моделей изучаемых нанотрубок выбраны кластеры, содержащие *n* шестиатомных циклов (гексагонов) по периметру трубки и 8 – 10 элементарных ячеек вдоль оси трубки (см. рисунок). Количество атомов углерода варьировалось от 64 до 100, в зависимости от типа УНТ. По окружности все трубки геометрически замкнуты. Граничные разорванные химические связи замыкались атомами водорода, которые выбирались в качестве граничных псевдоатомов. Начальные расстояния между ближайшими атомами углерода принимались равными 1,44 Å и получены в процессе предварительной оптимизации геометрии с помощью метода молекулярной механики [7]. Данный расчетный метод использует классическую механику для построения структуры молекул и проведения предварительной оптимизации ее геометрии. Атомы (ядра с электронами) представляются точечными массами с соответствующими зарядами. Взаимодействия между соседними атомами включают упругие взаимодействия (соответствующие химическим связям) и силы Ван-дер-Ваальса, которые описываются, например, потенциалом Леннарда –



Фрагменты структуры углеродных нанотрубок (n,n) -типа с различными вариантами ориентации молекулы бензола над поверхностью углеродной нанотрубки: *a* – над центром гексагона, а плоскость молекулы перпендикулярна плоскости гексагона (I); *b* – там же, но плоскость молекулы параллельна плоскости гексагона (II); *c* – плоскость молекулы бензола параллельна плоскости нанотрубки (III)

Джонса. Электростатические взаимодействия вычисляются по закону Кулона.

Трудности исследования поверхностной сорбции многоатомной молекулы, по сравнению с двухатомной, связаны с наличием анизотропии, присущей многоатомным молекулам. В силу анизотропии сорбционные характеристики молекулы зависят не только от температуры и состояния поверхности, но также и от ориентации молекулы относительно поверхности сорбента (стерический фактор).

В данной работе изучены три варианта ориентации молекулы бензола над поверхностью углеродной нанотрубки:

I – над центром гексагона, а плоскость молекулы перпендикулярна плоскости гексагона (рис. 1,*a*);

II – там же, но плоскость молекулы параллельна плоскости гексагона (рис. 1,*b*);

III – плоскость молекулы бензола параллельна плоскости нанотрубки (рис. 1,*c*).

В каждом из трех случаев молекула располагалась в центре кластера, чтобы уменьшить влияние граничных условий.

Рассчитаны значения длины химической связи R_{a-tub} , энергии адсорбции $E_{ад}$, энергий верхней заполненной молекулярной орбитали $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной молекулярной орбитали $E_{НВМО}$, ширины запрещенной щели E_g как энергии синглет-триплетного перехода, изменения ширины запрещенной щели ΔE_g в результате адсорбции частиц, а также заряда q_{mol}

Энергетические и геометрические характеристики углеродных нанотрубок

Ориентация молекулы ^{*)}	(n,n)	Значение параметра						
		$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	$E_{ад}$	E_g	ΔE_g	R_{a-tub}	q_{mol}
		эВ					Å	ед. элем. заряда
I	(5,5)	-7,05	-3,10	0,01	1,5	0,0	2,98	-0,003
	(6,6)	-6,87	-3,24	0,03	1,4		2,78	-0,004
II	(5,5)	-7,10	-2,85	2,49	1,6	0,1	1,61	0,280
	(6,6)	-6,90	-3,03	2,84	1,4		1,60	0,260
III	(5,5)	-7,05	-3,10	0,01	1,5	0,0	2,64	-0,003
	(6,6)	-6,90	-3,24	0,02	1,4		2,73	

^{*)} См. рисунок и подпись под ним.

на молекуле. Результаты квантовохимических расчетов представлены в таблице .

Обсуждение результатов

Анализ результатов квантовохимических расчетов (см. таблицу) показал, что в рамках полуэмпирического метода MNDO энергия верхней заполненной молекулярной орбитали увеличивается, а энергия нижней вакантной молекулярной орбитали уменьшается с ростом диаметра трубки. Изменение величин граничных энергий $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ свидетельствует об изменении свойств нанотрубок в результате адсорбции, в частности, об увеличении реакционной способности данных систем. Другими словами, адсорбированные на поверхности трубки частицы увеличивают сродство УНТ к другим частицам. Адсорбированные частицы можно рассматривать как дефект структуры — квантовую точку, поляризующую поверхность трубки. Указанная точка на поверхности трубки создает дополнительные локальные квантовые состояния электронов, на которые могут переноситься электроны других адсорбирующихся частиц.

Анализ длины адсорбционных химических связей между молекулой бензола и УНТ показал, что в случаях I и III образовывались только водородные связи, а в случае II образовывалась устойчивая химическая связь (см. таблицу).

По величине зарядов на молекуле бензола можно сделать вывод, что в результате адсорбции образовался донорно-акцепторный комплекс. Причем в случаях I и III на молекуле скапливается малый отрицательный заряд, т. е. произошел перенос заряда между молекулами донора (УНТ) и акцептора (бензол) без образования между ними химической связи. А в случае II на молекуле скапливается положительный заряд, существенно превышающий абсолютные значения зарядов в случаях I и III, т. е. имеет место донорно-акцепторное взаимодействие с переносом электронной плотности на углеродную нанотрубку с образованием устойчивой химической связи.

Энергия адсорбции атомов и молекул рассчитывалась как разность полных энергий продуктов реакции и реагентов. Анализ зависимости энергии адсорбции от диаметра (см. таблицу), приводит к выводу, что значение

энергии увеличивается для всех трех случаев ориентации молекулы бензола с ростом диаметра трубки.

Рассмотренные нанотрубки обладают положительной энергией адсорбции, вследствие чего система находится в энергетически менее выгодном состоянии, и она геометрически неустойчива. Это означает, что тепловой нагрев данной системы может привести к разрушению образовавшихся структур. Полученные результаты качественно согласуются с ранее полученными в работе [8], где они рассчитаны в рамках неэмпирического метода DFT [5]. Энергия адсорбции $E_{ад}$ молекулы бензола, ориентированной параллельно плоскости гексагона, в указанной публикации также оказалась положительной и составила 0,15 эВ. Количественное отличие значения энергии от наших данных можно объяснить различным типом рассматриваемых нанотрубок, а также использованием разной расчетной схемы.

Анализ величины ΔE_g (см. таблицу) показал, что в результате адсорбции атомов и молекул ширина запрещенной зоны меняется мало. Но это приводит к изменению физических свойств УНТ, в частности проводимости и прозрачности.

На практике этот эффект можно использовать для разработки химических сенсоров [3], направленных на регистрацию рассмотренных в работе частиц, и создания слабоактивных оптических сред на основе растворов углеродных нанотрубок в бензоле. Подобные растворы позволяют исследовать нелинейные оптические свойства самих углеродных нанотрубок [9 — 12].

В заключение сформулируем основные результаты и выводы данной работы.

Проведено моделирование адсорбции молекул бензола на поверхности углеродных нанотрубок и расчет электронного строения образовавшихся комплексов в рамках квантовохимического полуэмпирического метода MNDO в параметризации RM1. Исследованы различные варианты ориентации молекулы на поверхности трубки.

Полученные результаты квантовохимических расчетов показали возможность образования адсорбционного комплекса с водородной и химической связями для разных ориентаций



молекулы бензола, а также донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда на молекулу, знак которого зависит от ее ориентации.

Исследование выявило зависимость электронного строения и адсорбционных характеристик углеродных нанотрубок от их геоме-

трических параметров, в частности диаметра.

Расчеты свидетельствуют, что образовавшиеся структуры оказываются энергетически квазиустойчивыми. Это подтверждает, что бензол служит хорошим растворителем для углеродных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века [Текст] / П. Харрис. — М.: Техносфера, 2003.—336 с.
2. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур [Текст] / А.В. Елецкий // Успехи физических наук.—2004.—Т. 174.—№ 11.—С. 1191 — 1231.
3. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры [Текст] / Б. Эггинс. —М.: Техносфера, 2005.—336 с.
4. Chen, J. Characterization and adsorption properties of porous carbon nanofiber granules [Text] / J. Chen, Q. Chen, Y. Li // China Particuology.—2006.—Vol. 4.—№ 5.—P. 238 — 242.
5. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия [Текст] / Н.Ф. Степанов.—М.: Мир, 2001. — 519 с.
6. Жидомиров, Г.М. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур [Текст] / Г.М. Жидомиров, И.Д. Михайкин // Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР. Сер. Строение молекул и химическая связь. —1984.—Т. 9. —С. 153 — 161.
7. Кларк, Т. Компьютерная химия [Текст] / Т. Кларк. — М.: Мир, 1990. —383 с.
8. Woods, L.M. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes [Text] / L.M. Woods, S.C. Bădescu, T.L. Reinecke // Phys. Rev. B. — 2007.—Vol. 75.—Iss. 15.—P. 155415(9 p).
9. Акимов, Д.А. Генерация второй и третьей оптических гармоник при прохождении фемтосекундных импульсов через систему углеродных нанотрубок [Текст] / Д.А. Акимов, М.В. Алфимов, С.О. Коноров [и др.] // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 125.—Вып. 2.—С. 247 — 255.
10. Jin, Z. Nonlinear optical properties of some polymer/multi-walled carbon nanotube composites [Text] / Z. Jin, X. Sun, G. Xu, [et al.] // Chem. Phys. Lett.—2000.—Vol. 318.— P. 505 — 510.
11. Ильичев, Н.Н. Нелинейное пропускание одностенных углеродных нанотрубок в тяжелой воде на длине волны 1,54 мкм; получение режима самосинхронизации мод в лазере на стекле с Er^{3+} с помощью пассивного затвора на основе этих нанотрубок [Текст] / Н.Н. Ильичев, Е.Д. Образцова, С.В. Гарнов, С.Е. Мосалева // Квантовая электроника.—2004.—Т. 34.—№ 6.— С. 572 — 574.
12. Таусенев, А.В. Эрбиевый волоконный лазер ультракоротких импульсов с использованием насыщающегося поглотителя на основе одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом дугового разряда [Текст] / А.В. Таусенев, Е.Д. Образцова, А.С. Лобач [и др.] // Квантовая электроника.—2007.—Т. 37.—№ 9.—С. 847 — 852.

ШАМИНА Елена Николаевна — аспирантка кафедры теоретической физики и волновых процессов Волгоградского государственного университета, преподаватель кафедры математики и информатики Волгоградского государственного медицинского университета.

400062, г. Волгоград, Университетский пр., 100
shamina.alena@gmail.com