

**Федоров Александр Семенович**

**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ, ТРАНСПОРТНЫЕ И  
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ И НЕУГЛЕРОДНЫХ  
НАНОСТРУКТУР**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2010

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный консультант доктор физико-математических наук,  
профессор Овчинников Сергей Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Жидомиров Георгий Михайлович

доктор физико-математических наук  
Тапилин Владимир Матвеевич

доктор физико-математических наук,  
профессор Вальков Валерий Владимирович

Ведущая организация: Институт химии твердого тела  
УрО РАН , Екатеринбург

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2010 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного Совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, стр38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н

Втюрин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

В последнее десятилетие резко возрос интерес как к научным аспектам, так и к практическим приложениям различных наноматериалов. Именно с возможностью создавать наноструктуры с требуемыми свойствами связывают ближайшие перспективы в развитии принципиально новой базы микроэлектроники, эффективных аккумуляторов, сверхпрочных материалов, высокоэффективных катализаторов и т.д. При этом стоимость получения и экспериментального изучения таких объектов быстро растет по мере уменьшения их размеров, особенно в области нанометрового диапазона, и здесь перспективным является теоретическое моделирование свойств нанообъектов с использованием методов квантовой химии. Это позволяет избежать проведения дорогостоящих экспериментов и сократить время исследования. В тоже время достоверность таких исследований обычно достаточно высока, особенно при использовании неэмпирических, *ab-initio* методов расчета, в которых нет никаких эмпирических параметров.

Одними из перспективных для нанотехнологии объектов являются наноструктуры, состоящие исключительно из атомов углерода. Открытые в 80х-годах новые углеродные наноструктуры- фуллерены, а затем и углеродные нанотрубки (УНТ) целиком состоят из  $sp^2$ -связанных атомов и проявляют уникальные физико-химические свойства. Прочность и легкость этих структур, огромная удельная поверхность, большая величина проводимости и возможность адсорбирования на своей поверхности различных молекул и функциональных групп предопределяет возможность их использования в качестве элементов наноэлектроники, сенсоров, аккумуляторов различных молекул и т.д. Поэтому актуальным здесь является проведение теоретического моделирования механизмов образования и свойств таких наноструктур, так как оно позволяет определять оптимальные условия синтеза и предсказывать свойства еще не синтезированных наноструктур. При этом в этой области многое остается еще непонятным. Например, механизм образования совершенной структуры молекулы фуллерена в углерод-содержащей плазме во многом еще неясен и нахождение условий, влияющих на вероятность образования фуллерена в плазме является важной задачей. Другой актуальной проблемой, которая, несмотря на огромные усилия, остается нерешенной в настоящее время, является создание эффективных аккумуляторов водорода, прежде всего- для использования на автотранспорте, где желаемым пределом (по требованиям DOE -американского департамента энергии) является содержание водорода в 6.5% (масс.). Огромная удельная поверхность УНТ, их физическая и химическая стабильность привлекают огромное внимание к ним как к возможным адсорбентам водорода. К сожалению, имеющиеся в этой области данные являются весьма противоречивыми, поэтому актуальным является

ответ на вопрос о перспективности физической и химической адсорбции водорода на поверхности УНТ, а также о поиске других перспективных адсорбентов. Еще одной важной задачей является поиск материалов, которые могут образовывать новые неуглеродные нанотрубки, обладающие перспективными для технологии свойствами и предсказание свойств таких нанотрубок.

### **Цель работы и задачи исследования.**

Целью диссертационной работы являлось исследование механизмов образования фуллеренов, электронной и геометрической структуры, а также транспортных и адсорбционных свойств некоторых углеродных и неуглеродных нанотрубок и наночастиц.

### **В ходе работы решались следующие конкретные задачи:**

1. Разработка теоретической модели, позволяющей определять основные закономерности, влияющие на образование фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов в условиях синтеза в плазме, содержащей углерод и инертные газы. При этом ставилась задача определения влияния зарядов углеродных кластеров, буферного газа, а также параметров плазмы (температура, электронная концентрация) на вероятность образования фуллеренов.
2. Разработка новой методики, облегчающей проведение расчетов электронной структуры однослойных нанотрубок (ОНТ) большого диаметра
3. Изучение динамики молекул водорода и его изотопов внутри узких углеродных нанотрубок (УНТ) при различных температурах и давлениях с целью возможного применения данных УНТ для целей разделения изотопов водорода и направленного термоактивированного транспорта.
4. Определение уравнения состояния физически сорбированного на поверхности УНТ молекулярного водорода при различных давлениях и температурах.
5. Исследование процесса химической сорбции водорода на поверхности связанных между собой кластерах d-металла (платины) и УНТ, происходящей благодаря “spillover” эффекту перетекания.
6. Исследование процесса химической адсорбции водорода внутри наночастиц магния, в том числе с примесями d-металлов (Sc, Ti) с целью нахождения условий ускорения адсорбирования водорода.
7. Исследование устойчивости, геометрической и электронной структуры, а также упругих свойств предложенных нанотрубок состава BeO. Исследование энергетических характеристик, геометрической и электронной структуры нанотрубок состава SiO<sub>2</sub>, недостаточно изученных первопринципными методами.
8. Изучение влияния замещения атомов углерода на кремний для нанотрубок Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (x=0...0.5) различных диаметров и хиральностей

## **Научная новизна**

1. Впервые предложена модель для расчета влияния параметров плазмы на синтез фуллеренов и их производных в процессе плазменно-химического синтеза.
2. Разработана методика, облегчающая, при минимальных вносимых погрешностях, проведение расчетов однослойных нанотрубок больших диаметров путем разбиения нанотрубки на секторы с введением соответствующих граничных условий.
3. Впервые изучена динамика молекул водорода внутри узких углеродных нанотрубок с учетом квантового эффекта туннелирования и показана теоретическая возможность его применения для разделения изотопов. Также динамика молекул  $H_2$  изучена в режиме термоактивированных прыжков с учетом тепловых колебаний стенок трубки. Показано, что данный эффект изменяет эффективную высоту потенциальных барьеров. При этом установлено, что наличие градиента температуры вдоль нанотрубки приводит к градиенту концентрации водорода вдоль нанотрубки, что потенциально может быть использовано для построения молекулярных насосов, действующих благодаря наличию градиента температуры.
4. Найдено уравнение состояния для концентрации молекул водорода, физически адсорбированных на поверхности углеродных нанотрубок в зависимости от температуры и давления.
5. Впервые изучена химическая адсорбция водорода на поверхности связанной системы углеродная нанотрубка-кластер каталитического d-металла, протекающая благодаря “spillover” эффекту перетекания.
6. Теоретически изучены причины медленного абсорбирования водорода внутри наночастиц магния и предложены пути его ускорения.
7. Впервые ab-initio методом изучена электронная и геометрическая структура, упругие свойства новых нанотрубок состава  $BeO$  и  $SiO_2$ .
8. Изучено влияние замещения атомов углерода на кремний в нанотрубках состава  $Si_xC_{1-x}$  на их электронную и атомную структуру

## **На защиту выносятся:**

1. Разработка теоретической модели, позволяющей определять основные закономерности, влияющие на образование фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов в условиях синтеза в плазме, содержащей углерод и инертные газы. Модель учитывает влияние зарядов углеродных кластеров, природы буферного газа, а также параметров плазмы (температура, электронная концентрация) на вероятность образования фуллеренов.
2. Оригинальная методика, позволяющая проведение расчетов электронной структуры однослойных нанотрубок (ОНТ) большого диаметра.
3. Результаты изучения динамики молекул водорода и его изотопов внутри узких углеродных нанотрубок при различных температурах и давлениях, также с

учетом тепловых колебаний нанотрубки с целью возможного применения данных ОНТ для целей разделения изотопов и для направленного термоактивированного транспорта молекул адсорбента внутри ОНТ.

4. Нахождение уравнения состояния физически сорбированного на поверхности УНТ молекулярного водорода при различных внешних условиях - давлениях и температурах.
5. Результаты исследования процесса комплексной химической сорбции водорода, протекающей благодаря эффекту перетекания на поверхности связанных между собой кластерах d-металла (платины) и УНТ.
6. Результаты исследования химической абсорбции водорода внутри наночастиц магния, в том числе с примесями d-металлов (Sc, Ti) с целью нахождения условий ускорения абсорбции.
7. Результаты исследования устойчивости, геометрической и электронной структуры новых нанотрубок составов BeO и SiO<sub>2</sub>.
8. Результаты исследования влияния замещения атомов углерода на кремний на электронную и атомную структуру нанотрубок Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (x=0...0.5) различных диаметров и хиральностей

### **Научное и практическое значение работы**

Выводы разработанной модели для моделирования синтеза фуллеренов и определения влияния параметров плазмы на их выход могут быть использованы при синтезе фуллеренов и их производных. Оригинальная методика для расчетов электронной структуры ОНТ может быть эффективно использована при расчете электронной структуры нанотрубок большого диаметра, изучения их упругих свойств и химической функционализации.

Результаты изучения динамики молекул водорода и его изотопов внутри узких УНТ позволили предложить метод разделения молекул различных изотопов водорода (Патент России 'Метод разделения веществ с различными физико-химическими свойствами'). Результаты изучения адсорбирования, как физического, так и химического, водорода на поверхности различных УНТ показали, что данные материалы не могут быть использованы в качестве эффективных аккумуляторов водорода. Результаты исследования абсорбции водорода внутри потенциально перспективного аккумулятора водорода - наночастиц магния позволило лучше понять причины его медленной кинетики поглощения и предложить пути его улучшения. Результаты исследования структуры новых, еще не синтезированных нанотрубок (состава BeO, SiO<sub>2</sub>), а также влияния замещения атомов углерода на кремний в НТ Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> позволили описать их электронные, физические свойства и перспективы их практического использования

### **Достоверность полученных результатов**

обеспечивается применением хорошо апробированного метода первопринципных зонных расчетов в рамках формализма функционала электронной плотности (LDA и GGA approximation) с использованием метода псевдопотенциала в базисе плоских волн. При этом использовался лицензионный программный пакет VASP 4.6. Для описания слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при исследовании физической сорбции молекул водорода на поверхности углеродных нанотрубок использовались эмпирически подобранные парные потенциалы, широко применяемые и хорошо описывающие эти взаимодействия. При построении модели расчета синтеза фуллеренов и определения влияния параметров плазмы на их выход о достоверности полученных данных говорит качественное согласие с экспериментальными результатами, полученными в Институте Физики СО РАН, лаб. АМИВ, о влиянии электронной концентрации на выход фуллеренов и о выходе эндодральных металлофуллеренов  $Me@C_{84}$  в ряду ( $Me = Sc, Fe, Pt$ ). Достоверность методики для ускорения расчетов электронной структуры однослойных нанотрубок большого диаметра была установлена путем сравнения электронной структуры некоторых УНТ с результатами расчетов других авторов и расчетами самого автора в рамках стандартного метода.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на VI Международной конференции по модификации материалов пучками ионов и плазменными потоками, проводимой в г. Омск, Россия в 2002г; на VIII и IX международных конференциях ICHMS'2003 и ICHMS'2005 "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", проводимых в Крыму, Украина; на международной конференции "DUSTY PLASMAS IN APPLICATIONS", проводимой в г. Одесса, Украина в 2004г.; на I международной конференции "NAREGI International Nanoscience Conference", проводимой в г. Nara, Japan в 2005г.; на международной школе "Cargese International School NanoSciencesTech", проводимой на Корсике, Франция в 2006г.; в 2002, 2005, 2007, 2009г на ежегодных XVI, XIX, XXI, XXIII международных школах "Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures", проводимых в г. Kirchberg/Tirol, Австрия.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работ из списка ВАК, из них 21 статья в международных и отечественных журналах, 1 патент и одна монография.

### **Вклад автора**

Автор предложил и реализовал модель для расчета влияния параметров плазмы на выход фуллеренов и их производных при плазменно-химическом синтезе. Им

предложена оригинальная методика расчета структуры однослойных нанотрубок большого диаметра. Также им был предложен и реализован метод определения уравнения состояния водорода, физически или химически адсорбированного на поверхности углеродных нанотрубок. Автором предложена идея использовать узкие УНТ для целей разделения изотопов водорода с помощью квантового эффекта туннелирования и продемонстрирована возможность направленного транспорта молекул адсорбента внутри нанотрубок в рамках режима термоактивированной диффузии под действием градиента температуры. Под руководством Федорова А.С. была разработана методика расчета диффузии внутри наночастиц, показана причина медленной кинетики поглощения водорода наночастицами магния и предложены пути ее ускорения.

В работах по изучению свойств новых, еще не синтезированных или плохо изученных нанотрубок составов BeO и SiO<sub>2</sub>, а также частично замещенных углеродно-кремниевых нанотрубок состава Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> личный вклад Федорова А.С. заключался в постановке задач, проведении расчетов и обобщении полученных результатов.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 249 страницах, включая 13 таблиц и 75 рисунков. Библиография в сумме содержит 210 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи работы, указана новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, дано представление о структуре диссертации.

**Первая глава** посвящена созданию модели, позволяющей определять основные закономерности, влияющие на образование фуллеренов и их производных при условиях синтеза в плазме, содержащей углерод и инертные газы. В первой части главы приведен развернутый обзор моделей образования фуллеренов в углерод-содержащей плазме. Хотя существует большое множество работ в этой области, механизм образования фуллеренов по-прежнему недостаточно ясен. Обычно в работах рассматривались конкретные механизмы сборки фуллерена C<sub>60</sub> из малых кластеров путем их коагуляции и последующей внутренней трансформации. При этом процесс образования фуллеренов рассматривался происходящим в электронейтральном углеродном паре, а не в углерод-содержащей плазме, поэтому роль заряда углеродных кластеров в процессе их коагуляции вообще не рассматривалась. В обзоре упомянуты также модели, посвященные молекулярно-динамическим (MD) расчетам и расчетам методом Монте-Карло (MC). В таких расчетах может прослеживаться временная эволюция системы, причем в

соответствии с заранее выбранной температурой. При этом нужно вычислять силы, действующие на атомы. Эти величины можно корректно вычислять с помощью современных квантово-механических методов. К сожалению, данные методы на современных компьютерах пока не позволяют проводить МД или МС симуляции для систем, насчитывающих  $\sim 100$  атомов на протяжении  $\sim 10^4-10^5$  итераций, необходимых для реалистического описания эволюции многоатомной системы.

При этом во всех упомянутых расчетах отсутствовало рассмотрение влияния параметров плазмы, исключая температуру, на вероятность образования фуллеренов. Экспериментаторам же желательно знать, параметры плазмы - температура, электронная концентрация и природа буферного газа влияют на образование и выход фуллеренов или их производных. Поэтому целью работы являлось исследование влияния данных параметров плазмы на образование молекул фуллерена  $C_{60}$  в углерод-содержащей плазме. Была создана модель, позволяющая рассчитывать скорость образования  $C_{60}$  в зависимости от этих параметров. В данной модели на первом этапе были рассмотрены все процессы коагуляции углеродных кластеров, характеризующихся концентрацией  $C_k$  ( $k$ -число атомов в кластере), приводящие к образованию молекулы  $C_{60}$  в одну и две промежуточные стадии столкновений:

Процесс в 1 стадию:  $C_k + C_m \rightarrow C_{60}$ ,  $k + m = 60$ ,  $k = 2, 4, \dots, 30$ ,  $m = 60 - k$ ;

Процесс в 2 стадии: 
$$\begin{cases} C_i + C_j \rightarrow C_k, & i + j = k, & i = 2, \dots, k/2, & j = k - i \\ C_l + C_n \rightarrow C_{60}, & l + n = 60, & l = 2, \dots, 30, & n = 60 - l \end{cases} \quad (1)$$

В расчетах было использовано экспериментально определенное распределение всех концентраций  $C_k$ . Рассматривая столкновения, в котором кластер  $C_m$  обладает зарядом  $q_m$ , а кластер  $C_k$  обладает зарядом  $q_k$ , скорость образования составного кластера  $C_{k+m}^{s+q}$  будет равна:  $R_{km}(q_k, q_m) = n_m(q_m) \cdot n_k(q_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}(q_k, q_m)$ , где  $n_m(q_m), n_k(q_k)$  - концентрации  $q_m$ -ой и  $q_k$ -ой компонент кластеров  $C_m$  и  $C_k$ , соответственно,  $v_{km} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{km}}$  - скорость относительного движения,  $m_{km} = m_k m_m / (m_k + m_m)$  - приведенная масса кластеров  $C_k$  и  $C_m$ .

Сечение столкновений  $\sigma_{12}(q_1, q_2)$  двух кластеров с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , ведущее к их контакту можно получить из классической теории столкновений заряженных частиц с зарядами  $q_1$  и  $q_2$ :

$$\sigma_{12} = \sigma_0 \left( 1 - \frac{q_1 q_2 e^2}{r_{12} \varepsilon} \right), \quad (2)$$

Где  $\sigma_0 = \pi r_{12}^2$  - сечение столкновения двух классических частиц с нулевым зарядом,  $q_1 q_2 e^2 / r_{12} = E_{12}$  - энергия кулоновского взаимодействия частиц,  $r_{12}$  - расстояние наибольшего сближения классических частиц. Если  $q_1 q_2 > 0$ , т.е. заряды обеих частиц имеют одинаковый знак, то сечение равно нулю при  $E_{12} / \varepsilon > 1$ , поскольку потенциал отталкивания превышает кинетическую энергию взаимного движения  $\varepsilon = 3/2 kT$ . Если же заряды разноименные, то сечение столкновений

увеличивается:  $\sigma_{12} > \sigma_0$ . Для заданной концентрации электронов  $n_e$  и температуры  $T$  вероятности  $p_k(q)$  для каждого кластера  $C_k$  иметь заряд  $q=(0,1,-1,-2)$  определялись из уравнений Саха для соответствующих компонент:

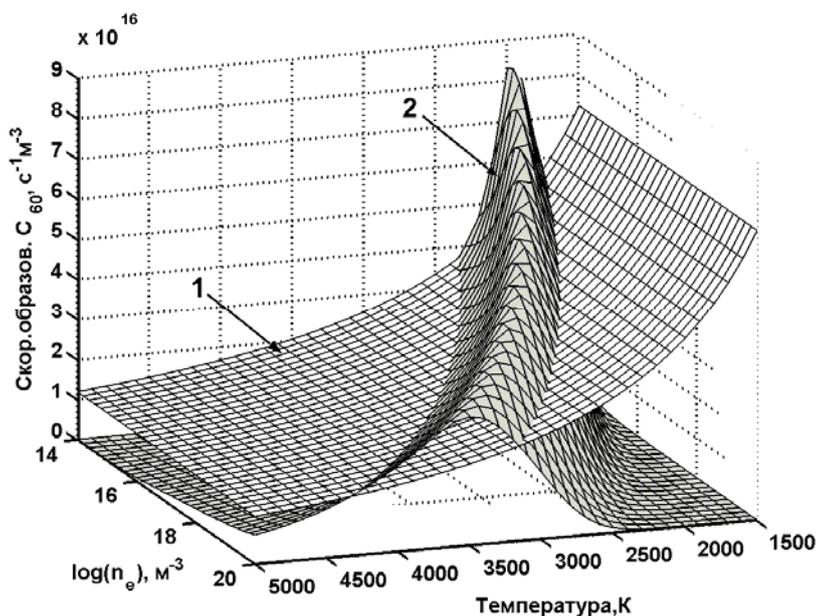
$$\frac{p_k(+1) \cdot n_e}{p_k(0)} = \frac{Z_k^{+1}}{Z_k^0} a \exp(-E_i/k_B T); \quad \frac{p_k(0) \cdot n_e}{p_k(-1)} = \frac{Z_k^0}{Z_k^{-1}} a \exp(-EA_1/k_B T)$$

$$\frac{p_k(-1) \cdot n_e}{p_k(-2)} = \frac{Z_k^{-1}}{Z_k^{-2}} a \exp(-(EA_2 - EA_1)/k_B T); \quad a = 2(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \quad (3)$$

Где  $Z_k$  -статистические суммы для соответствующего кластера,  $E_i$ -потенциал ионизации,  $EA_1, EA_2$ . – первая и вторая энергии сродства к электрону. Для их вычислений были проведены вычисления электронной структуры и энергии связи для большого количества углеродных кластеров  $C_n$ , ( $n=2,4,6,\dots,60$ ) методом псевдопотенциала в рамках формализма функционала плотности (DFT) с помощью пакета VASP. Далее из разностей энергий связи нейтральных и заряженных кластеров вычислялись потенциалы ионизации и энергии сродства. Затем, исходя из найденного спектра уровней энергии электронов, для каждого кластера с зарядом  $q$  и для данной температуры  $T$  были вычислены статистические суммы.

$$Z_k^q(T) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} g_n \exp\{-(\varepsilon_n - \varepsilon_1)/k_B T\} \quad (4)$$

Таким образом, задавая внешнюю температуру, концентрацию электронов в плазме и распределение углеродных кластеров, можно вычислить скорость образования  $C_{60}$  в одну стадию, см. Рис.1. Аналогичное рассмотрение было проведено для сборки  $C_{60}$  в 2 стадии. Результаты при этом практически не изменились, что позволяет надеяться на то, что и при рассмотрении многостадийного процесса образования  $C_{60}$  зависимость скорости образования  $C_{60}$  от параметров плазмы будет той же самой.

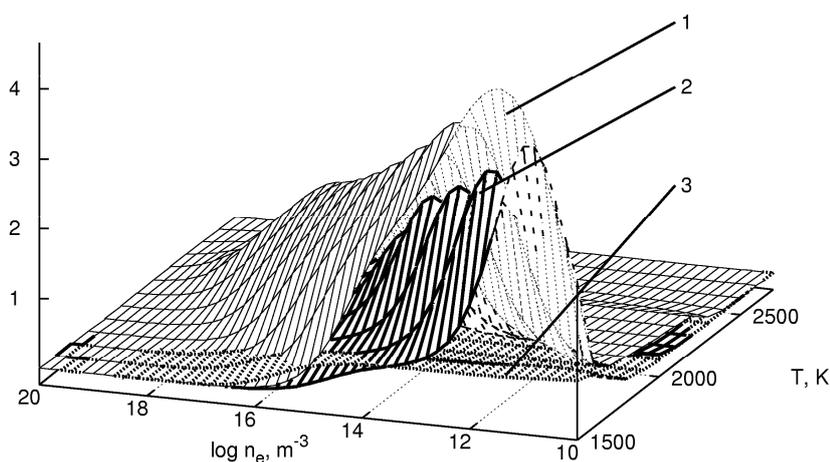


**Рис.1. Скорость образования фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от температуры и концентрации электронов. 1 – без учета зарядов, 2 – с учетом зарядов кластеров.**

Далее расчеты были повторены для двух других распределений кластеров, которые показали, что результаты нечувствительны к точному виду распределения. Из Рис.1 видно, что учет зарядов углеродных кластеров увеличивает скорость

образования фуллеренов в 1.5-2 раза. Данный эффект объясняется тем, что из-за различия потенциалов ионизации и энергий сродства различные кластеры будут иметь различный средний заряд в плазме. Было установлено, что малые кластеры преимущественно имеют отрицательный заряд, а большие – положительный. Это приводит к увеличению эффективного сечения столкновений кластеров и к увеличению скорости образования  $C_{60}$ . Дополнительно было установлено, что наиболее эффективно фуллерены образуются в беспримесной углеродно-гелиевой плазме, откуда следует вывод, что для синтеза фуллеренов не следует вводить в плазму доноры или акцепторы электронов. Далее аналогичный подход был применен для моделирования образования эндоэдральных металлофуллеренов  $Me@C_n$ . Для расчетов образования металлофуллеренов нами были выбраны металлы Sc, Fe и Pt, так как в соответствии с литературными данными эти соединения имеют существенно разный выход при синтезе. Также эти металлы характеризуются примерно равными ковалентными радиусами атомов и различаются величиной их химического взаимодействия с атомами углерода. Среди молекул фуллеренов, образующих  $Me@C_n$ , для расчетов был выбран фуллерен  $C_{84}$ , т.к. он, как и  $C_{82}$ , наиболее часто образует металлофуллерены благодаря внутренней полости достаточно большого объема. При моделировании процесс коагуляции кластера  $Me@C_{84}$  рассматривался в две последовательные стадии: вначале атом металла образовывал химическую связь с кластером  $C_k$  при их столкновении, далее полученный кластер  $MeC_k$ , сталкиваясь с другим кластером  $C_m$ , образовывал при благоприятных условиях молекулу металлофуллерена. При этом среднее время жизни кластера  $MeC_k$  определялось как  $\tau_{Me} = \nu_{Me}^{-1}$ , где частота  $\nu_{Me}$  десорбции атома Me с поверхности углеродного кластера может быть найдена по формуле, аналогичной формуле Аррениуса  $\nu_{Me} = \nu_1 \exp(-E_c/kT)$ , где  $\nu_1$  - частота нормальных колебаний атома металла около поверхности углеродного кластера, а  $E_c$  - энергия связи атома металла. Частоты колебаний атома металла и его энергии связи определялись исходя из вычисленного потенциального профиля  $E(z)$ , где  $E$  - энергия связи,  $z$  - расстояние от атома металла до поверхности кластера.

$R, 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$



**Рисунок 2. Зависимость скорости образования металлофуллеренов  $Me@C_{84}$  от температуры  $T$  и электронной концентрации  $n_e$  в плазме:**  
**(1) - Fe@C84, (2) - Sc@C84, (3) - Pt@C84.**

Для кластеров  $C_{18}Me$  (Me=Fe,Sc,Pt) были

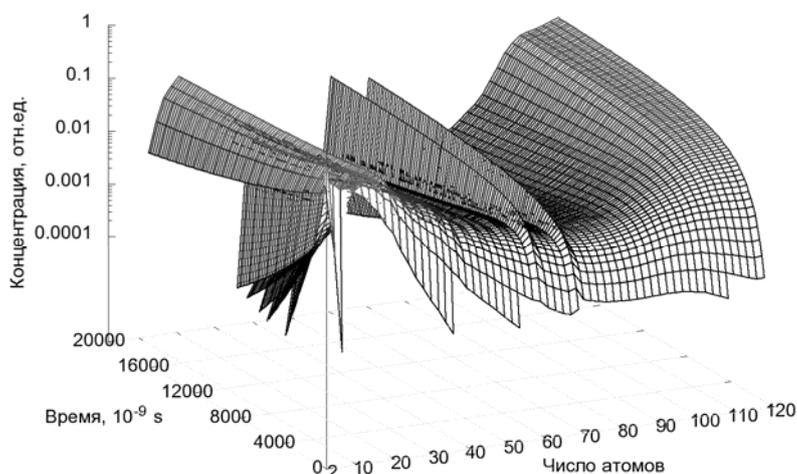
получены следующие значения энергии связи для атомов данных металлов -(3.81, 3.04, 2.47) eV соответственно. Рассчитанные времена жизни кластера  $MeC_k$  были равны соответственно (4.52, 1.30, 0.29)\* $10^{-8}$  сек. Повторяя все шаги для двухстадийного процесса сборки, для вероятности образования металлофуллеренов были получены следующие зависимости, см. Рис.2. Можно видеть, что в ряду  $Me=(Fe, Sc, Pt)$  выход металлофуллеренов падает главным образом из-за того, что для Sc низкий ионизационный потенциал нивелируется коротким временем жизни  $\langle \tau_{Me} \rangle$  кластера. При этом выход металлофуллерена  $Pt@C_{84}$  является ничтожным из-за очень высокого ионизационного потенциала платины, уменьшающей сечение столкновений атома с углеродными кластерами и из-за того, что атом Pt удерживается у поверхности углеродного кластера очень короткое время  $\langle \tau_{Me} \rangle$ . Эти результаты совпадают с экспериментальными наблюдениями.

При дальнейшем развитии модели была создана кинетическая модель, в которой учитывались факторы, неучтенные ранее. В модели все углеродные кластеры стали трактоваться в рамках схемы сокращенного описания, в котором были введены концентрации  $C_k(t, l_k, T_k)$ , которые для каждого кластера из  $k$  атомов зависят еще от числа оборванных (“dangling bond”, ОС) связей  $l_k$ , от полной энергии  $T_k$  вибрационных колебаний атомов кластера (сокращенно-“колебательной температуры”), а также от момента времени  $t$ . Схема сокращенного описания позволяет различать кластеры разной формы благодаря различному количеству ОС в них и проследить процессы трансформации кластеров, которые обычно ведут к уменьшению количества ОС в процессе отжига кластеров. Зависимость  $C_k(t, l_k, T_k)$  от времени позволило рассмотреть динамические процессы изменения концентраций во времени, т.е. моделировать процессы образования фуллеренов (для которых число ОС=0) во времени, идущие при коагуляции промежуточных кластеров и их внутренней трансформации. При этом концентрации  $C_k(t, l_k, T_k)$  изменялись благодаря нескольким процессам. Наиболее существенным процессом являлись процессы коагуляции, в которых концентрация кластера  $C_n$  возрастала в реакциях слияния меньших кластеров:  $C_k + C_m \rightarrow C_n$  ( $k + m = n$ ) и убывала в реакциях слияния с другими кластерами:  $C_n + C_p \rightarrow C_{n+p}$ . Эти процессы описывались с помощью констант реакций  $K_{k,m}^{l_k, l_m}$  and  $K_{n,p}^{l_n, l_p}$  соответственно. При этом предполагалось, что сечение столкновений, приводящее к коагуляции двух кластеров, зависит от числа ОС в обоих кластерах:  $\sigma_{k,m}^{l_k, l_m} = \pi r_b^2 l_k l_m$ . Это значит, что оба кластера могут присоединиться друг к другу только в тех местах, где находятся оборванные связи. Вторым типом процессов являлись процессы кластерной внутренней трансформации, идущих с константами реакции  $M_n^{l_n}$ . Мы рассматривали эти процессы путем последовательного образования ОС или разрыва связей в кластере. Третьим типом процессов являлись процессы нагрева или охлаждения кластеров с помощью буферного газа, идущих с константой скорости реакции  $N_n^{l_n}$ . Для описания процессов нагрева или охлаждения кластеров была разработана модель, позволяющая найти изменение кинетической энергии

атома буферного газа при столкновении с углеродным кластером и тем самым вычислить изменение энергии тепловых колебаний кластера  $T_k$ . Возможные процессы диссоциации кластеров не рассматривались из-за большой энергии  $E_{C-C}$ , необходимой для разрыва C-C связей. В итоге, общий набор уравнений баланса для концентраций в каждый момент времени выглядел:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} C(n, l_n, T_n, t) = & \sum_{\substack{k+m=n \\ l_k+l_m-2=l_n}} K_{k,m}^{l_k, l_m} C(k, l_k, T_k, t) C(m, l_m, T_m, t) - \\ & - \sum_{n+p \leq 120} K_{n,p}^{l_n, l_p} C(n, l_n, T_n, t) C(p, l_p, T_p, t) - M_n^{l_n} C(n, l_n \pm 2, T_n^{\pm}, t) - N_n^{l_n} C(n, l_n, T_n^*, t) \end{aligned} \quad (5)$$

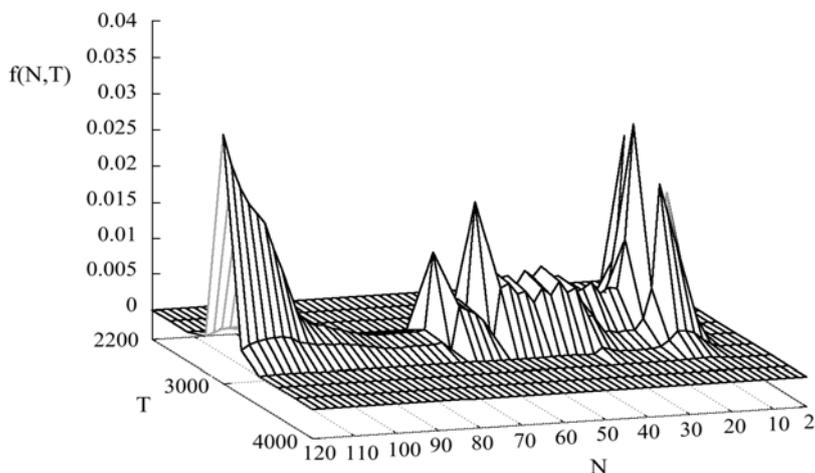
В итоге, рассматривая изменение концентраций всех возможных кластеров во времени, была получена зависимость интегральной (по количеству оборванных



связей в кластере и колебательной энергии) концентрации кластеров  $C(N, t)$  от времени, показывающая рост числа фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  от времени, см. Рис.3

**Рис. 3. Изменение интегральной концентрации кластеров  $C(N, t)$  во времени.  $N$  - число атомов в кластере.**

На Рис.4 показана зависимость  $C(N, t)$  от температуры и числа атомов в кластере, проинтегрированная по количеству радикальных связей в последней рассчитанной временной точке  $t_{final} = 2 \cdot 10^{-4}$  сек. Видно, что кластеры имеют различную колебательную энергию, характеризующую их внутреннюю “колебательную температуру”.



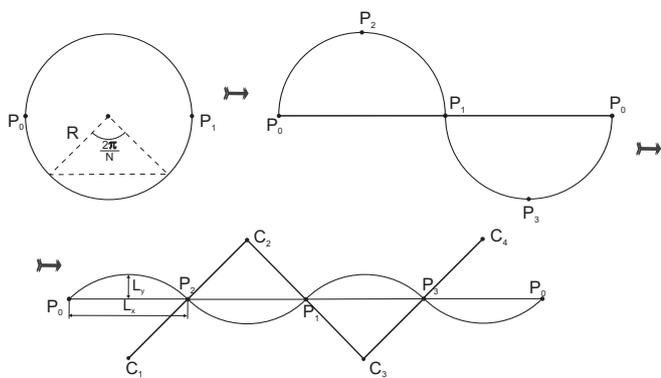
**Рис. 4. Распределение концентрации кластеров  $C(N, T_k)$  от температуры и числа атомов в кластере.**

Во второй главе была предложена методика, позволяющая значительно сократить время расчета электронной структуры НТ, особенно для большого диаметра. Методика основана на приближении, имеющем в основе изменение

геометрии НТ и позволяет значительно уменьшить размер элементарной ячейки НТ а также количество атомов в ней. Методика была применена для расчета некоторых однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), а также однослойной нитрид-борной нанотрубки (10,10).

Основная идея метода базируется на том, что электронная структура ОУНТ и графитовой плоскости имеют схожие черты. Только в случае ОУНТ самых малых диаметров ( $D \leq 6 \text{ \AA}$ ) электронные структуры графита и ОУНТ начинают несколько различаться. Исходя из сравнения данных геометрических структур можно видеть, что основное различие между ними заключается в граничных условиях. В графитовой плоскости волновая функция электрона зависит от двумерного волнового вектора  $k = \{k_x, k_y\}$ , в случае же ОУНТ - лишь в направлении оси трубки (ось Z). Если рассматривать волновой вектор  $k_x$  вдоль свернутой графитовой поверхности и перпендикулярной к оси трубки, то очевидно, что он изменяется дискретно благодаря периодичности при обходе вдоль окружности нанотрубки.

Данная периодичность позволила предложить возможность изменения геометрии рассчитываемой НТ путем ее разделения на эквивалентные секторы и отражения каждого последующего сектора относительно плоскости, касательной к смежным секторам вдоль линии их соприкосновения. На Рис.5 показан пример такой последовательной трансформации однослойной НТ в гофрированную поверхность (ГП), состоящие из двух и, далее, из четырех секторов, обладающих той же кривизной, что и ОНТ. Там же показаны линии  $C_i-C_{i+1}$ , являющиеся нормальными к плоскостям отражения. Далее процесс разбиения ГП может повторяться. Тот факт, что ОУНТ разбивается на некоторое количество периодически повторяемых секций, расположенных вдоль оси X, позволяет произвести расчет электронной структуры только для одной секции ГП, с соответствующим уменьшением элементарной ячейки ГП, количеством атомов в ней и увеличением скорости расчётов.

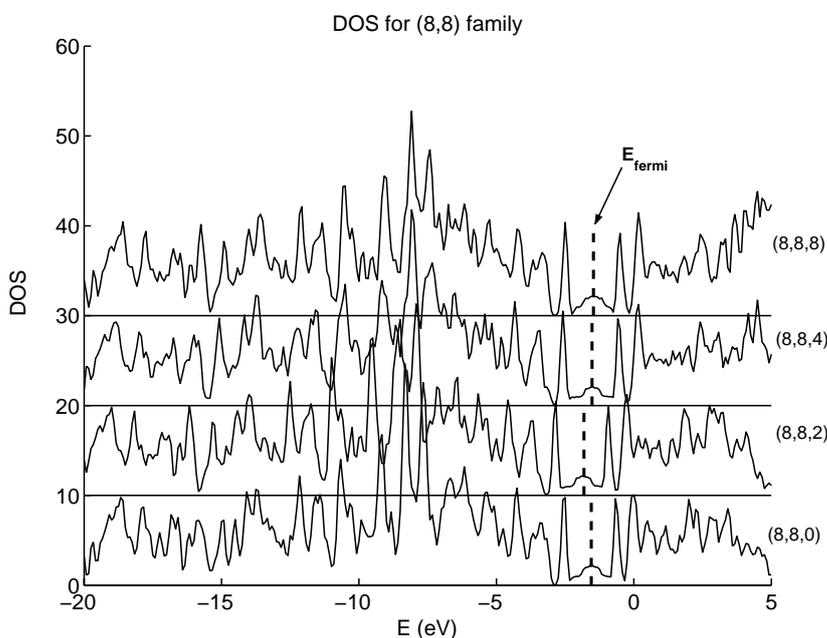


**Рис. 5. Последовательная трансформация секции нанотрубки в гофрированную поверхность. Вид перпендикулярен к оси НТ.**

Следует учитывать, что периодичность ГП вдоль оси X приводит к новой зависимости волновой функции электрона от проекции волнового вектора вдоль оси x. Благодаря тому, что структура ГП отличается от ОУНТ только тем, что кривизна в ней изменяется скачкообразно (только по знаку) вдоль лишь небольшого числа линий с проекциями  $P_i$ , можно ожидать, что уровни энергии электрона, распространяющегося вдоль ГП, будут близки к соответствующим

уровням энергии электрона внутри НТ. При этом показано, что погрешность в описании уровней энергии, возникающая из-за вкладов от небольшого числа линий с проекциями  $P_i$ , уменьшается пропорционально увеличению радиуса НТ. Следовательно, если диаметр исходной нанотрубки достаточно велик, а число точек  $P_i$  невелико, можно ожидать, что электронная структура ГП будет практически совпадать с электронной структурой ОУНТ.

В качестве примера были произведены расчеты электронной структуры ОУНТ различного диаметра и хиральности, а также соответствующих им ГП. Были рассчитаны зонная структура, плотность состояний, и величины энергий связи для зигзагообразной ОУНТ (20,0), а также для зубчатых ОУНТ (8,8) и (16,16). Полученные результаты приведены на Рис. 6. Гофрированные поверхности обозначаются индексами  $(i,j,k)$ , где  $k$  - количество частей, на которые делится нанотрубка при трансформации в ГП, а  $(i,j)$  - ее индексы хиральности. Например,



$(8,8,0)$  - это первоначальная ОУНТ (8,8), а  $(8,8,4)$  - это ГП, полученная делением исходной нанотрубки на четыре части.

**Рис. 6. Плотность состояний для структур  $(8,8,i)$ ,  $i=\{0,2,4,8\}$ .**

Из рисунков видно, что плотность электронных состояний для всех гофрированных поверхностей близко совпадает с плотностью электронных состояний исходной нанотрубки, что говорит о

несущественной роли линий, где кривизна геометрических структур ОУНТ и ГП различается. Также было проведено исследование изменения электронной структуры всех структур при соответствующей оптимизации их геометрии, которая достигалась, если силы, действующие на любой атом, становились меньше  $0.02$  эВ/Å. Было обнаружено, что DOS для всех оптимизированных структур практически совпадает с DOS для соответствующих неоптимизированных структур. Полная энергия связи для всех структур показана в Табл. 1. Также в таблице показаны данные о времени счета одной итерации, числе  $k$ -точек и числе требующихся гпривыбранном псевдопотенциале плоских волн. Из таблицы видно, что энергия связи во всех ГП достаточно близка к энергии связи соответствующих ОУНТ, при этом разница между этими энергиями увеличивается с увеличением разбиения трубки.

Табл. 1. Энергия связи/атом (эВ) для структур (8,8,i), (16,16,i), (20,0,i). Количество k-точек и плоских волн, длительность одной итерации при расчете структур

(8,8,i) i=0,2,4,8 (оптимиз./неоптимиз.)	9.340	9.356	9.375	9.390	-
	9.331	9.340	9.347	9.364	-
(16,16,i) i=0,2,4,8,16 (оптимиз./неоптимиз.)	9.390	9.392	9.393	9.406	9.405
	9.381	9.348	9.381	9.385	9.389
(20,0,i) i=0,2,4,10,20 (оптимиз./неоптимиз.)	9.304	9.308	9.318	9.336	9.336
	9.304	9.307	9.310	9.321	9.331
Количество k-точек	14	28	42	84	154
Количество плоских волн	26290	15216	6290	2350	1158
Длительность одной итерации (сек)	88517	40037	12340	2500	890

Предложенный метод также был применен для расчета упругих свойств углеродных и неуглеродных НТ. Были рассчитаны модифицированные модули Юнга  $Y_s$  для ОУНТ (6,6) и нанотрубок (10,10) из нитрида бора (BN). Результаты расчета модулей Юнга  $Y_s$  приведены в Табл. 2.

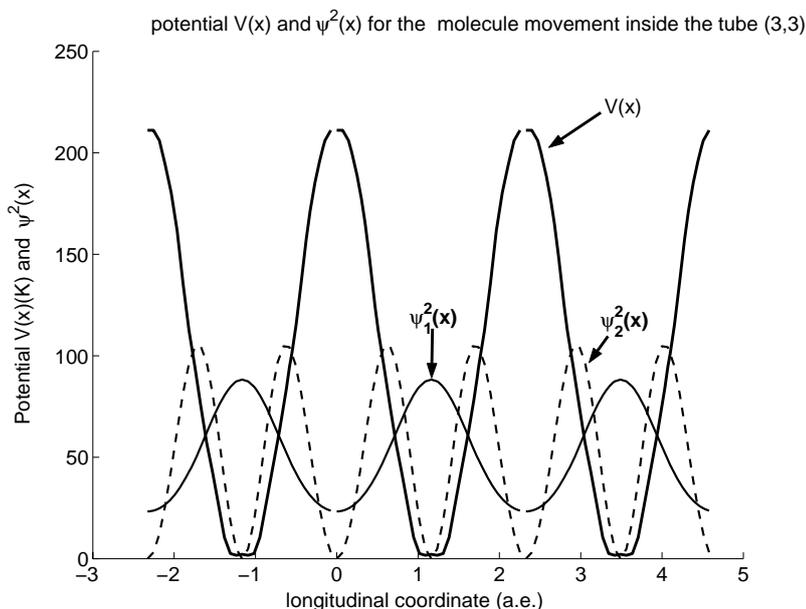
Табл. 2. Рассчитанный модифицированный модуль Юнга  $Y_s$  (ТПа·нм) разных НТ

ОУНТ	$Y_s$	ОУНТ	$Y_s$	ОУНТ	$Y_s$	BN-НТ	$Y_s$
(6,6)	0.463	(8,0)	0.437	(10,10)	0.423	(10,10)	0.316
(6,6,2)	0.546	(8,0,2)	0.455	(10,10,2)	0.439	(10,10,2)	0.329
Эксперимент	0.415	Эксперимент	---	Эксперимент	0.423	Эксперимент	0.306

Из таблицы видно, что в случае ОУНТ малого диаметра (6,6) ошибка в вычислении  $Y_s$  для гофрированной структуры достаточно высока, но при увеличении диаметра нанотрубки точность вычисления растет. Следовательно, предложенная методика может применяться для описания свойств и неуглеродных структур.

**Третья глава** посвящена изучению динамики молекул водорода и его изотопов внутри узких однослойных углеродных нанотрубок, где взаимный обмен двух соседствующих частиц запрещен (single-file systems). Недавний прогресс в получении ОУНТ с экстремально малым диаметром (4-5 Å) внутри каналов цеолитов дополнительно стимулировал вопрос о моделировании поведения молекул водорода и др. веществ в таких нанотрубках. Обычно используемыми приближениями для описания диффузии здесь являются диффузионный метод Монте-Карло (DMC), модель решеточного газа и метод молекулярной динамики (MD). К сожалению, в этих методах обычно используют эмпирические параметры,

не определяемые в модели. К тому же в них отсутствуют проявления квантовых свойств (квантование уровней энергии, туннелирование), поэтому любой вышеперечисленный метод не может предсказать даже качественно движение легких частиц при низкой температуре, когда частица может туннелировать сквозь узкий потенциальный барьер. С помощью DFT расчетов методом псевдопотенциала были рассчитаны потенциальные профили  $V(z,r)$  для движения молекул водорода внутри УНТ вида (3,3), (6,0) и (7,0), имеющими диаметры  $\sim 4.07$ ,  $4.70$  и  $5.48\text{\AA}$  соответственно, см. Рис. 7. Величины барьеров  $E_b$  для движения по оси составили  $260$ ,  $2050$  и  $730\text{К}$  соответственно. С помощью MD расчетов, а также анализа поперечного профиля потенциала было показано, что движение водорода в ОУНТ (3,3), (6,0) можно считать одномерным при комнатной или низкой температурах. Далее с помощью численного решения одномерного уравнения Шредингера для молекулы водорода в данном потенциале было установлено, что молекулы  $\text{H}_2$ , а также его изотопы  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  могут туннелировать сквозь потенциальные барьеры, см. Рис. 7.



**Рисунок 7. Потенциальный профиль  $V(r)$  и нижние волновые функции  $|\psi^1_{\text{H}_2}(r)|^2$ ,  $|\psi^2_{\text{H}_2}(r)|^2$  для молекулы  $\text{H}_2$  внутри УНТ (3,3).**

Средние значения скорости перескоков молекулы адсорбата при  $T \neq 0$ , учитывая распределение Больцмана, вычислялось:

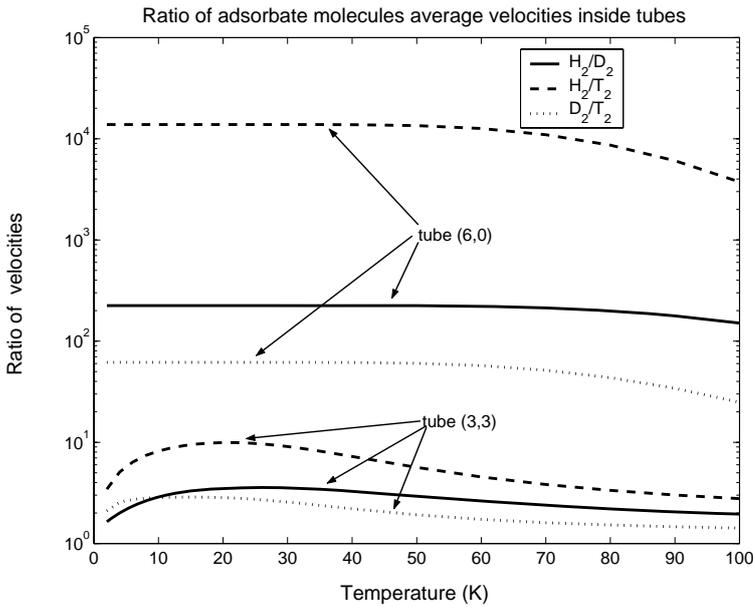
$$\langle V \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i V_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}; \quad Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (6)$$

где  $Z$ -стат. сумма, а  $V_i$  и  $E_i$ -средняя скорость и энергия молекулы в состоянии  $i$ . Средняя групповая скорость молекулы вычислялась с помощью теоремы Хеллмана-Фейнмана:

$$V^v(k) = \frac{\partial E^v(k)}{\partial k} = \left\langle \Psi^{v,k} \left| \frac{\partial H}{\partial k} \right| \Psi^{v,k} \right\rangle \quad (7)$$

Где  $\partial H / \partial k$  - производная  $H$  по  $k$ . Используя данные формулы, показано, что модули средних скоростей вдоль трубы для молекул водорода и его изотопов в ОУНТ (3,3) и (6,0) сильно зависят от массы молекулы, т.е. должны наблюдаются большие значения отношения скоростей молекул различных изотопов внутри УНТ, особенно при низких температурах, см. Рис.8. Данный эффект потенциально

может быть использован для задач практического разделения изотопов легких газов (водород, гелий).



**Рисунок 8. Отношения средних скоростей молекул изотопов водорода внутри УНТ (3,3) и (6,0).**

При дальнейшем рассмотрении движения молекул водорода в данных ОУНТ был учтен механизм термоактивированных перескоков молекул водорода между соседними минимумами потенциала, которые происходят с частотой

$$\Gamma_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

Для термоактивированных прыжков частицы высота потенциального барьера

$$\Gamma_0 = \sqrt{\frac{1}{2\pi\beta M}} \frac{\int \exp(-\beta V(z_s = \frac{a}{2}, r)) r dr}{\int_0^{\frac{a}{2}} dz \int \exp(-\beta V(z, r)) r dr} \quad (8)$$

$E_b = 2V_0$  играет ключевую роль. Поэтому важен учет любого процесса, который может изменять потенциальный рельеф  $V(z)$ . В частности, на потенциальный рельеф могут влиять термические упругие флуктуации атомов УНТ.

Термоактивированные процессы перескока частицы  $H_2$  через потенциальные барьеры могут быть рассчитаны с помощью известной формулы Виеньярда (8), где  $\beta = 1/kT$ ,  $M$ -масса молекулы  $H_2$ ,  $z_s$ - $z$  координата молекулы в седловой точке.

При  $T \neq 0$ , если термические отклонения атомов от положений равновесия малы, в гармоническом приближении для потенциальной и полной энергии можно получить :

$$E_{cnt} \approx \frac{M_c}{2} \sum_{\lambda_\alpha} \omega_{\lambda_\alpha}^2 \xi_{\lambda_\alpha}^2; \quad (9)$$

$$\sum_{j=1}^M U(|ze_z - x_j|) \approx V_0(z) + 1/2 \sum_j \frac{\partial^2 U(z, x_j^0)}{\partial x_j^\alpha \partial x_j^\gamma} \xi_j^\alpha \xi_j^\gamma$$

Здесь  $M_c$  - масса атома,  $x_j^0$  - равновесная позиция атома  $j$ ;  $\omega_{\lambda_\alpha}$  и  $\xi_{\lambda_\alpha}$  есть фоновые собственные частоты и собственные векторы для

УНТ без молекулы водорода внутри,  $\alpha = x, y, z; \xi_j^\alpha = x_j^\alpha - x_j^{\alpha 0}$ ,  $V_0(z) = \sum_{j=1}^M U(|ze_z - x_j^0|)$  есть потенциал взаимодействия молекулы водорода со всеми атомами УНТ. Используя (9), можно найти эффективный потенциал  $V(z, T)$ , включающий вклад фононов при температуре  $T$ :

$$V(z, T) = V_0(z) + kT \sum_{\lambda_\alpha} \ln(\tilde{\omega}_{\lambda_\alpha}(z)) - kT \sum_{\lambda_\alpha} \ln(\omega_{\lambda_\alpha}) \quad (10)$$

где  $\tilde{\omega}_{\lambda_a}, \omega_{\lambda_a}$  определяют частоты колебаний ОУНТ с молекулой  $H_2$  внутри и без нее. С его помощью можно вычислить частоту  $\Gamma$  термоактивированных прыжков молекулы водорода из одного минимума потенциала в соседний минимум, см. (11), где  $\tilde{\omega}_{\lambda_a}(z=0)$  - есть частоты колебаний объединенной системы УНТ+ $H_2$ , в которой  $\Gamma \approx \Lambda \Gamma_0 = \Lambda \omega_0 \exp(-2\beta V_0)$ ; молекула  $H_2$  находится в минимуме потенциала, а  $\tilde{\omega}_{\lambda_a}(z=a/2)$  соответствуют частоте, когда  $H_2$  находится в седловой точке. Из (11) можно получить простое выражение для перенормированной из-за фононов амплитуды потенциала  $\tilde{V}_0 = V_0 - kT/2 \ln(\Lambda)$  (12). Из полученных данных рассчитаны значения коэффициента самодиффузии  $D = \Gamma a^2$ , где  $a$ - расстояние между минимумами потенциала. Для УНТ (3,3), (6,0) и (7,0) величина  $D$  составила  $4.53 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.37 \cdot 10^{-5}$  и  $5.41 \cdot 10^{-4}$  (см<sup>2</sup>/сек) соответственно. Величина  $D$  для УНТ (7,0) качественно совпадает с результатами, полученными в цикле работ Bhatia и др. для более широких нанотрубок.

Также был рассмотрен механизм направленного движения молекул  $H_2$  вдоль ОУНТ под действием градиента температуры, приложенного вдоль оси УНТ. Была предложена простая модель, см. (13a-13e), в которой равновесная степень заполнения  $\Theta_i$  узла  $i$  зависит от степени заполнения узлов слева ( $i-1$ ) и справа ( $i+1$ ) и от частоты перескоков  $\Gamma_i$  молекулы из данного узла. Частота же  $\Gamma_i$  зависит от высоты потенциальных барьеров  $V_0$ , частоты колебаний молекулы водорода  $\tilde{\omega}_0$  и от температуры  $T_i$ , соответствующей данному узлу, см. (13c). Благодаря резкой зависимости частоты перескоков от температуры молекулы адсорбента будут перемещаться в направлении уменьшения температуры, приводя при условии термодинамического равновесия, описываемом (13d) к состоянию (13e). Например, используя ОУНТ (6,0), начальное заселение узлов молекулами водорода  $\Theta_1 = 0.75$  и изменение температуры вдоль трубки от 300К до 900К, можно добиться различия плотности водорода на обоих концах НТ в 30 раз, см. Рис. 9.

$$j_{i,i+1} = \Theta_i \Gamma_i (1 - \Theta_{i+1}) \quad (13a)$$

$$j_{i+1,i} = \Theta_{i+1} \Gamma_{i+1} (1 - \Theta_i) \quad (13b)$$

$$\Gamma_i = \tilde{\omega}_0 \exp\left(-\frac{2V_0}{kT_i}\right) \quad (13c)$$

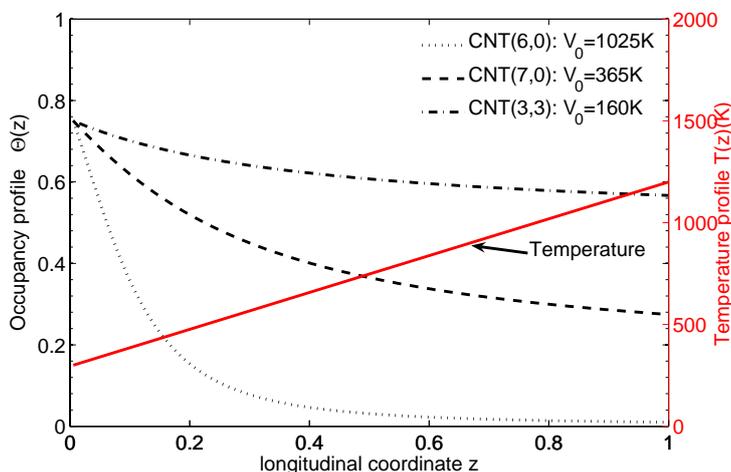
$$\text{equilibrium: } j_{i,i+1} = j_{i+1,i} \quad (13d)$$

occupation of the  $n$  site  $\Theta_n$ :

$$\frac{\left(\frac{1}{\Theta_n} - 1\right)}{\left(\frac{1}{\Theta_1} - 1\right)} = \exp\left(\frac{2V_0}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_n}\right)\right) \quad (13e)$$

предложена простая модель, см. (13a-13e), в которой равновесная степень заполнения  $\Theta_i$  узла  $i$  зависит от степени заполнения узлов слева ( $i-1$ ) и справа ( $i+1$ ) и от частоты перескоков  $\Gamma_i$  молекулы из данного узла. Частота же  $\Gamma_i$  зависит от высоты потенциальных барьеров  $V_0$ , частоты колебаний молекулы водорода  $\tilde{\omega}_0$  и от температуры  $T_i$ , соответствующей данному узлу, см. (13c). Благодаря резкой зависимости частоты перескоков от температуры молекулы адсорбента будут перемещаться в направлении уменьшения

температуры, приводя при условии термодинамического равновесия, описываемом (13d) к состоянию (13e). Например, используя ОУНТ (6,0), начальное заселение узлов молекулами водорода  $\Theta_1 = 0.75$  и изменение температуры вдоль трубки от



300К до 900К, можно добиться различия плотности водорода на обоих концах НТ в 30 раз, см. Рис. 9.

**Рисунок 9.** Распределение равновесной плотности молекул водорода по длине внутри некоторых углеродных нанотрубок при наличии температурного градиента.

Кроме диффузии водорода внутри узких УНТ, в четвертой главе работы была исследована плотность и термодинамика водорода, адсорбированного на поверхности однослойных углеродных нанотрубок. Данный интерес был вызван тем, что огромная удельная площадь поверхности УНТ, достигающая величины  $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  обеспечивает возможность адсорбирования больших количеств инертных газов, водорода, металлов, воды и т.д., что теоретически допускает применение УНТ в качестве эффективных аккумуляторов водорода. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные по адсорбции водорода в УНТ весьма противоречивы. Поэтому одной из целей четвертой главы являлось теоретическое исследование при различных температурах термодинамических свойств молекул водорода, взаимодействующих между собой и со стенками ОУНТ с помощью Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (физическая адсорбция). Из-за сложности учета такого взаимодействия в ab-initio методах, в качестве потенциала взаимодействия был использован эмпирически подобранный потенциал Сильвера-Голдмана, хорошо описывающий экспериментальные данные по взаимодействию молекул  $\text{H}_2$ . Взаимодействие  $\text{H}_2$  с атомами углерода описывалось с помощью аналогичного потенциала. Было изучено поведение молекул водорода внутри широких ОУНТ (10,10) и (20,20) с диаметрами  $\approx 13.56 \text{ \AA}$  и  $27.12 \text{ \AA}$  соответственно. При этом, в отличие от предыдущей главы, движение молекул водорода уже не являлось одномерным: молекулы могли смещаться от оси нанотрубки и располагаться на некотором расстоянии от стенок ОУНТ, определяемым радиусами Ван-дер-Ваальса. Основой данной модели также являлось решение уравнения Шрёдингера для волновой функции молекулы  $\text{H}_2$ , рассматриваемой как целое и находящейся в суммарном потенциале, создаваемого стенками нанотрубки и другими молекулами  $\text{H}_2$ . В работе предполагалось, что молекулы водорода, благодаря ленгмюровской адсорбции в один слой, образуют регулярную гексагональную решетку над поверхностью УНТ. Гексагональная решетка была выбрана из-за ее соответствия геометрической структуре стенок УНТ. При этом геометрия решетки водорода могла локально искажаться благодаря тепловым смещениям молекул, учитываемом впоследствии с помощью вклада фононов. Вероятность распределения положения частицы внутри ячейки при каждой температуре определялась, исходя из величины  $|\Psi_i(r)|^2$ , усредненной по Больцману. При этом для расчета потенциала, действующего на молекулу  $\text{H}_2$  со стороны соседних молекул предполагалось, что позиции всех соседей являются фиксированными, определяемыми максимумом вероятности их геометрического распределения (приближение среднего поля). Для решения уравнения Шрёдингера элементарная ячейка для молекулы водорода выбиралась в виде сужающейся к оси нанотрубки призмы, на поверхности которой значение волновой функции предполагалось равной нулю. Далее уравнение Шрёдингера с потенциалом, действующим на частицу со стороны её соседей и атомов НТ численно решалось в цилиндрических координатах. Так как при фиксированных внешних параметрах-

давлении и температуре  $\{P, T\} \neq 0$  равновесие системы определяется условием минимума свободной энергии Гиббса  $\Phi = \langle U \rangle - TS + PV = G + PV$ , для ее вычисления, кроме внутренней энергии  $\langle U \rangle$ , учитывался еще вклад энтропии  $S$  и объемной энергии  $PV$ . В свободной энергии Гельмгольца  $G$  учитывался вклад энтропии  $S_1$ , возникающий из-за больцмановского распределения частицы по различным возбужденным уровням, а также фононный вклад  $G_{phon}$ , связанный со смещениями соседей молекулы от равновесия. Данный вклад  $G_{phon}$  в гармоническом приближении позволяет улучшить приближение среднего поля (возникающее при фиксации положений соседей для вычисления потенциала) и частично учесть вклад корреляций из-за отклонений соседних частиц относительно их средних значений. Такое отклонение приводит к появлению возвращающей силы и к появлению вклада  $G_{phon}$ , связанного с фононными колебаниями с частотами  $\omega_i$ . Частоты фононов вычислялись из дисперсионного уравнения для фононов в гексагональной структуре частиц массой  $M$ , находящихся на взаимном расстоянии  $d$  и воздействующих с ближайшими соседями посредством упругих констант  $f(r, T)$ :

$$G = G_1 + G_{phon}; \quad G_1 = \langle U \rangle - TS_1 \quad (14)$$

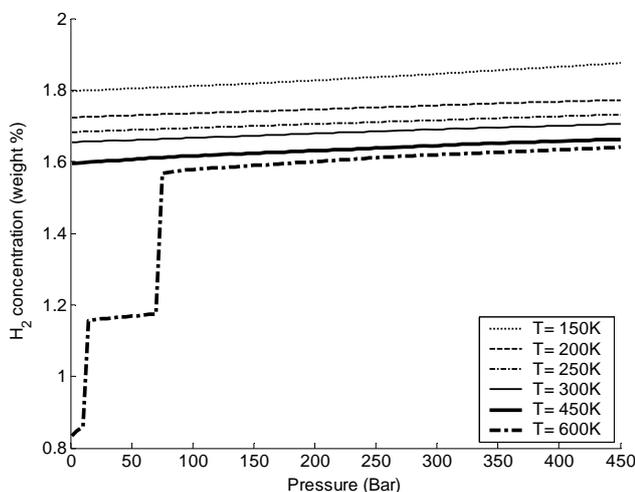
$$S_1 = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i); \quad P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (15)$$

$$\omega_i^2(q_x, q_y, d, T) = \frac{f(d, T)}{M} \left( 3 \pm \sqrt{2 \left[ \cos((q_x - q_y)d) + \cos(q_x d) + \cos(q_y d) \right] + 3} \right) \quad (16)$$

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

Вычисляя энергию Гиббса  $\Phi = \Phi(P, T)$  при различных температурах и межмолекулярных расстояниях  $d$ , из условия минимума  $\Phi(P, T)$  при каждом внешнем давлении  $P = -\partial G / \partial V|_T$  мы рассчитали плотность  $m(P, T)$  (в весовых процентах) содержания водорода в исследуемых нанотрубках, см. Рис.10.

**Рисунок 10. Процентное содержание H2 внутри ОУНТ (10,10).**

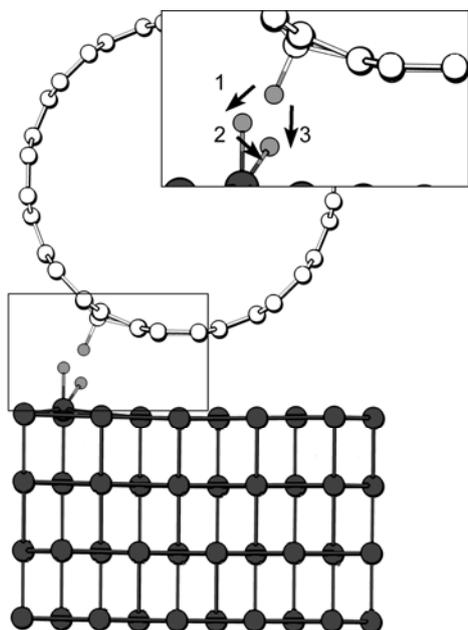


Из рисунка очевидно, что при увеличении внешнего давления и различных температурах плотность адсорбированных молекул водорода испытывает серию фазовых переходов. Этот эффект объясняется проявлением квантования уровней энергии адсорбированных молекул и заселения возбужденных уровней при ненулевой температуре. Было установлено, что величина адсорбции

молекулярного водорода на внутренней поверхности НТ больше, чем на наружной, причем величина адсорбции (как изнутри, так и снаружи) уменьшается с увеличением диаметра ОУНТ. При этом был сделан вывод о том, что максимальная величина адсорбции на обеих сторонах УНТ может достигать величины  $\approx 3.5\%$  (вес.) при давлении  $P=500$  бар и  $T=150\text{K}$ , что говорит о бесперспективности использования УНТ в качестве эффективных аккумуляторов водорода с использованием физической сорбции.

Поэтому в **четвертой главе** была предпринята попытка рассчитать величину удельной адсорбции водорода, происходящей на связанном комплексе кластер металла-углеродная нанотрубка в режиме химической адсорбции, при которой молекулы  $\text{H}_2$  диссоциируют на атомы, химически связывающиеся затем с атомами углерода поверхности УНТ, переводя их в  $sp^3$  состояние. На поверхности УНТ такой процесс маловероятен ввиду слабой каталитической активности углерода, но диссоциация может идти в присутствии атомов-катализаторов разложения молекул водорода. Такая идея возможности использования сторонних поверхностей (эффект “spillover”) как катализаторов диссоциации водорода известна уже давно. При этом молекулы  $\text{H}_2$  диссоциируют на поверхности кластера металла, а затем атомы водорода перетекают и запасаются на связанной с кластером основной поверхности углеродной нанотрубки. При десорбции же водорода идет обратный процесс с конечным образованием молекул водорода.

Нами было проведено ab-initio исследование “spillover” процесса адсорбции атомарного водорода на основной поверхности - УНТ благодаря присоединенному к ней кластеру  $d(f)$  металла. В качестве металла была выбрана платина в связи с её уникальными каталитическими свойствами и частым использованием в качестве подложки. При моделировании над периодической пластиной (slab geometry) платины из 4х слоев атомов с поверхностью (111) параллельно на расстоянии, определяемом Ван-Дер-Ваальсовым взаимодействием располагалась периодическая



ОУНТ (8,8), суперячейка которой включала 128 атомов углерода, см. Рис.11. При этом все расчеты, как и в других главах, проводились в рамках формализма DFT (GGA-PBE) с использованием метода псевдопотенциала и разложении по плоским волнам.

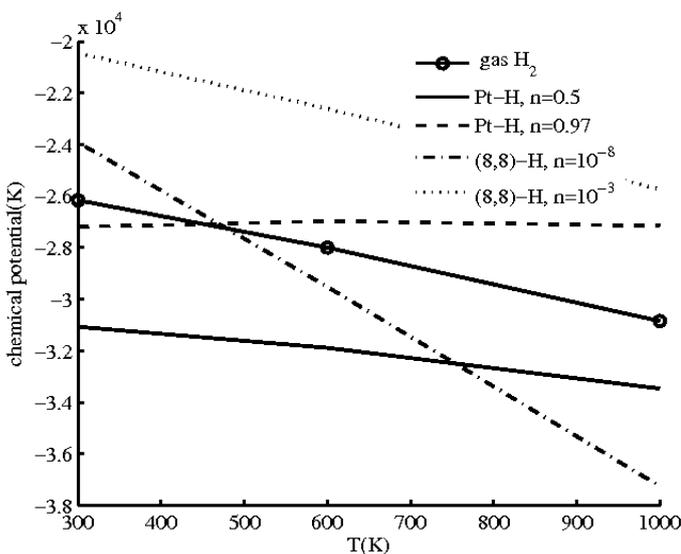
**Рисунок 11. Вид сбоку на структуру пластина Pt+ОУНТ над ней. На вкладке показаны возможные пути перехода атомов водорода с поверхности на нанотрубку. Может существовать как не прямой 1-2, так и прямой переход 3.**

Для расчетов переходного состояния и потенциальных барьеров при диссоциации и перескоке атома водорода между минимумами по поверхностям Pt и УНТ, а также при переходе его с поверхности металла на УНТ был применен метод упругой ленты (nudged elastic band method-“NEB”). Величина равновесной плотности адсорбированного на обеих поверхностях водорода при заданном внешнем давлении рассчитывалась исходя из равенства химических потенциалов  $\mu = \partial\Phi/\partial N|_{p,T}$  (здесь  $\Phi$  - свободная энергия Гиббса, N-число атомов данной фазы) атомов или молекул водорода в газе, а также на поверхностях Pt и УНТ. Хим. потенциал молекулы водорода в газе рассчитывались стандартно с учетом колебательных и вращательных степеней свободы. Хим. потенциалы адсорбированных атомов рассчитывались как  $\mu_{адсорб} = kT \ln(\Theta/(1-\Theta)) + E_{адсорб} + F_{колеб}$ , где  $\Theta$ -коэффициент заполнения поверхностных адсорбирующих узлов. Энергия адсорбции  $E_{адсорб}$  атома водорода на поверхности УНТ определялась из разницы полных энергий соответствующих систем. При вычислении колебательного вклада в свободную энергию частоты колебаний атомов Н на поверхности вычислялись исходя из численно определенной динамической матрицы для смещений атомов Н и ближайших к нему трех атомов поверхности. Константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывались с помощью теории переходного состояния и с учетом энергии нулевых колебаний  $E_0$  атомов с частотами  $\nu_i$  по формуле:

$$k = A e^{-\frac{E_{барьер}}{kT}}, \text{ где } A = \frac{kT}{\hbar} \frac{\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)}{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_i}{kT}}\right)}$$

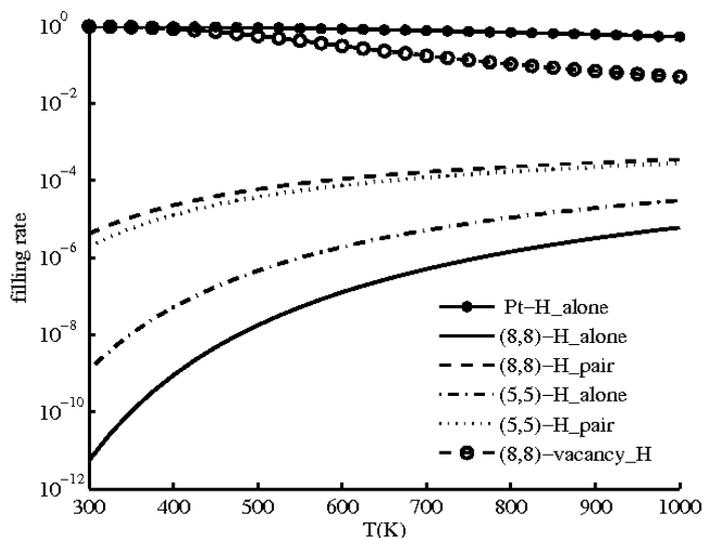
где  $T$  - температура,  $E_{барьер}$  - высота потенциального барьера при перескоке атома, а произведения в числителе и знаменателе определялись для атома водорода в локальных минимумах и на вершине потенциального барьера между соседними минимумами.

Из вычислений были получены следующие данные о величине хим. потенциалов водорода в разных фазах, см. Рис.12.



**Рисунок 12. Сравнение химических потенциалов водорода (в расчете на атом) в газе и на поверхностях Pt и УНТ (8,8) при различных концентрациях и давлении в 500 бар.**

Путем приравнивания хим. потенциала водорода в газе и на контактирующих поверхностях были найдены зависимости плотности заполнения поверхностных узлов поверхности платины, УНТ, а также вакансий в стенках УНТ атомами водорода, см. Рис.13.



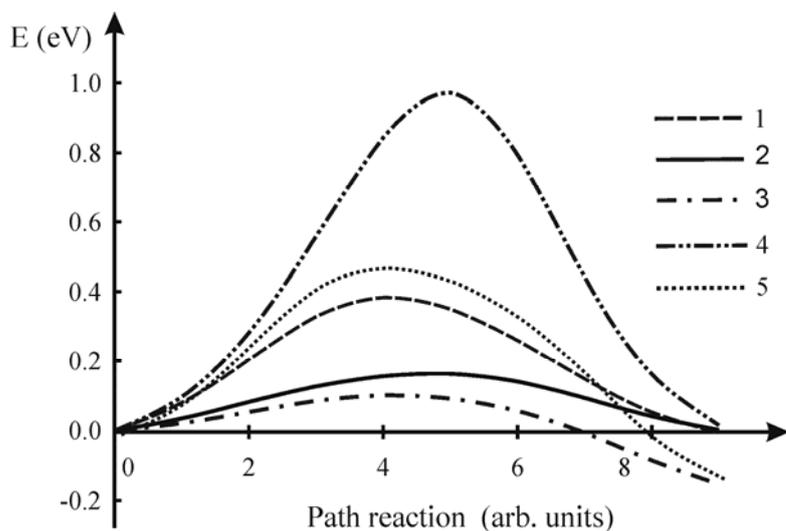
**Рисунок 13. Равновесные плотности адсорбированных одиночных и объединенных в пары атомов H, адсорбированных на поверхности УНТ (8,8) и (5,5), а также на вакансиях УНТ (8,8) при различных температурах и давлении в 500 бар.**

Из полученных зависимостей следует вывод о том, что водород может эффективно адсорбироваться

при рабочих температурах ( $T \sim 500\text{K}$ ), кроме поверхности платины, только на вакансиях УНТ. Следовательно, было доказано, что как физическая, так и химическая адсорбция водорода на поверхности УНТ неперспективна с точки зрения построения эффективных аккумуляторов водорода. Поэтому в **четвертой главе** также была поставлена задача исследования абсорбции водорода наночастицами магния, являющегося одним из перспективных адсорбентов водорода. Известно, что массовое содержание водорода в гидриде  $\text{MgH}_2$  достигает 7,6%(вес.), что удовлетворяет признанным требованиям водородной энергетики (6,5%). Однако низкие скорости реакций гидрирования и дегидрирования магния даже при относительно высокой температуре (300–400С) затрудняют его применение в чистом виде, поэтому целью работы являлось теоретическое исследование с помощью *ab-initio* DFT расчетов процессов абсорбции и диффузии водорода внутри наночастиц, состоящих из магния и его разбавленных растворов с легкими d-металлами (Sc, Ti). Прежде всего, в ходе работы была исследована стабильность наночастиц гидридов магния  $\text{MgH}_x$  ( $x=0.5..2$ ). Было вычислено лапласово давление  $P$  внутри наночастиц различных размеров. Для этого путем вычисления полной энергии связи пластины и вычитания вклада в энергию от атомов в объеме была рассчитана поверхностная удельная энергия  $E_{\text{surf}}$  различных граней Mg в ГПУ фазе. Из этих данных средняя поверхностная энергия  $\langle E_{\text{surf}} \rangle$  определялась с помощью усреднения по различным граням, используя для нахождения соотношения равновесных площадей разных граней вариационное условие минимума поверхностной энергии - правило Вульфа. Предполагая небольшое отклонение формы наночастицы от сферической, была получена

формула, связывающая лапласово давление  $P$  внутри наночастицы и ее радиус  $R$ :  $P=2\langle E_{\text{surf}}\rangle/R$ . Используя вычисленную  $\langle E_{\text{surf}}\rangle$ , было установлено, что при диаметре наночастицы  $D \geq 5$  нм внутреннее давление в наночастице магния становится меньше 3 кбар и поэтому структура наночастиц гидрида должна совпадать со структурой данного гидрида в кристаллической форме ( $\alpha$ -фаза), стабильной при давлениях до 3.9 кбар.

Из расчетов энергии связи было обнаружено, что фазы частично насыщенных гидридов  $\text{MgH}_x$  ( $x < 2$ ) являются термодинамически неустойчивыми и должны распадаться на фазу чистого ГПУ магния и на  $\alpha$ -фазу  $\text{MgH}_2$ . Этим объясняется медленная кинетика абсорбирования водорода в магнии, т.к. при диффузии атомов водорода в решетке образуется слой предельно насыщенной водородом  $\alpha$ -фазы  $\text{MgH}_2$ , затрудняющий поступление новых порций водорода внутрь. Для расчетов скорости диффузии водорода методом NEB были рассчитаны потенциальные барьеры и частоты перескоков атомов водорода внутри чистого ГПУ магния и внутри  $\alpha$ -фазы  $\text{MgH}_2$ . Из полученных данных следует, что причиной медленной



диффузии водорода внутри гидрида магния является большая величина потенциальных барьеров для движения водорода внутри  $\text{MgH}_2$ , см. рис.14.

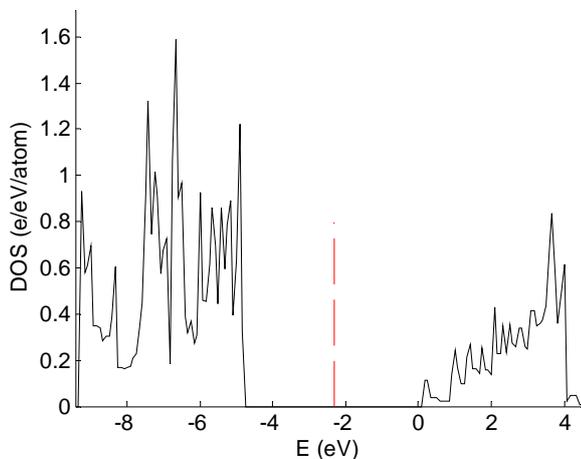
**Рисунок 14. Величины потенциальных барьеров для перескоков атома водорода между позициями: 1 – октаэдр-октаэдр, 2 – октаэдр-тетраэдр, 3 – октаэдр-октаэдр в другой конфигурации, 4 –  $\alpha$ -фаза  $\text{MgH}_2$ , 5 – перескок водорода в  $\alpha$ -фазе  $\text{MgH}_2$  в окрестности атома Ti.**

При этом скорости перескоков водорода при  $T=300\text{K}$  для кривых (1), (2), (3), (4), (5) были равны  $9,21 \cdot 10^8$ ;  $1,41 \cdot 10^9$ ;  $1,63 \cdot 10^{10}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,70 \cdot 10^4$  (сек.<sup>-1</sup>) соответственно. С целью возможности получения высоких скоростей диффузии водорода были рассчитаны электронные и геометрические структуры кристаллов  $\text{Mg}_{53}\text{Sc}$  и  $\text{Mg}_{53}\text{Ti}$ , моделирующие разбавленные твердые растворы замещения, а также их гидриды в  $\alpha$ -фазе  $\text{Mg}_{53}\text{MeH}_{108}$ . В качестве металлов-заместителей были выбраны титан и скандий, так как они включают d-электроны и их ионные радиусы и электроотрицательности близки к данным величинам для магния. Экспериментально известно, что эти элементы действительно образуют твердые растворы с магнием. При расчете скоростей диффузии было обнаружено, что частота перескоков атомов H внутри  $\text{Mg}_{53}\text{ScH}_{108}$  вблизи атомов Sc существенно не изменяется, в то время как частота перескоков внутри  $\text{Mg}_{53}\text{TiH}_{108}$  вблизи атома

титана при температуре  $T=300\text{K}$  в  $\sim 2.5 \cdot 10^6$  раз больше, см. линию (5) на Рис.14. Это означает, что диффузия в гидриде магния с небольшими добавками титана должна быть существенно облегчена. Еще одной причиной медленного насыщения магния водородом является затрудненность диссоциации молекул  $\text{H}_2$  на поверхности магния. Поэтому нами были исследованы процессы химической диссоциации  $\text{H}_2$  как на поверхности (0001) ГПУ магния, на данной поверхности с присоединенными одиночными атомами  $\text{Ti}$ , так и на поверхности однослойных и двухслойных кластеров титана, покрывающих поверхность магния. Путем сравнения энергий связи было установлено, что при эпитаксиальном росте атомам титана выгоднее образовывать двухслойные кластеры, нежели однослойные, т.е. должен преобладать островковый рост кластеров титана на поверхности магния. Также был изучен процесс взаимодействия молекулы водорода с поверхностью чистого магния и с магнием, закрытым кластером из атомов  $\text{Ti}$ . Было установлено, что после оптимизации расстояние  $\text{H}-\text{H}$  над поверхностью магния составило  $0,74 \text{ \AA}$ , что соответствует равновесному расстоянию в молекуле  $\text{H}_2$ . Это говорит о затрудненности процесса диссоциации водорода на поверхности чистого магния. Аналогичное изучение состояния  $\text{H}_2$  на поверхности кластера титана над поверхностью магния показало, что расстояние  $\text{H}-\text{H}$  составило  $0,88 \text{ \AA}$ , а энергия связи  $\text{Ti}-\text{H}$  составила  $-0.53 \text{ эВ}$ . Это свидетельствует о том, что молекулы  $\text{H}_2$  будут существенно легче диссоциировать на поверхности  $\text{Mg}$ , покрытой титаном. Таким образом, нами были проанализированы основные причины медленной кинетики абсорбирования водорода в магнии и предложены способы ее ускорения.

Заключительная часть работы была посвящена моделированию свойств новых неуглеродных нанотрубок. В **пятой главе** были теоретически исследованы с помощью DFT расчеты электронная и геометрическая структура, а также упругие свойства новых неуглеродных НТ составов  $\text{BeO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Известно, что типичной формой существования соединения  $\text{BeO}$  является структура типа вюрцита ( $\text{W4}$ ), где атомы  $\text{Be}$  и  $\text{O}$  соединяются между собой с помощью  $sp^3$ - связей, аналогично структуре алмаза. Поэтому, следуя аналогии с алмазом и графитом, нами была предложена и рассмотрена нанотубулярная форма  $\text{BeO}$ , представляемую в виде свернутой полосы с решеткой чередующихся атомов  $\text{Be}$  и  $\text{O}$ , изоэлектронной графиту. Такие НТ, как и УНТ, удобно описывать в терминах двух числовых индексов  $(n,m)$  развернутой двумерной гексагональной решетки. Поэтому  $\text{BeO}$ -нанотрубы также можно разделить на три класса:  $n=m$  – «кресельные»,  $n \neq 0, m=0$  – «зигзажные» и  $n \neq m$  – хиральные. Нами была исследована структура ряда кресельных и зигзажных нанотрубок различного диаметра. Из расчетов было определено, что энергия связи на одну молекулу в структуре НТ, гораздо ниже энергии одиночной молекулы  $\text{BeO}$ , что говорит о возможности образования НТ из одиночных молекул в процессе плазменно-химического синтеза или синтеза методом CVD. При этом энергия связи нанотрубки остается близкой к энергии плоской графитоподобной структуры  $\text{BeO}$ , (разница в энергиях связи

составляет  $\sim 0.06$  eВ/молекулу ВеО), что аналогично случаю с углеродными нанотрубками и графеном. Также было установлено, что для НТ с диаметрами меньше  $10 \text{ \AA}$  энергетически более выгодными являются зигзажные, а свыше - кресельные нанотрубки. В работе была детально исследована электронная структура (6,6) и (10,0) НТ, см. Рис.15.

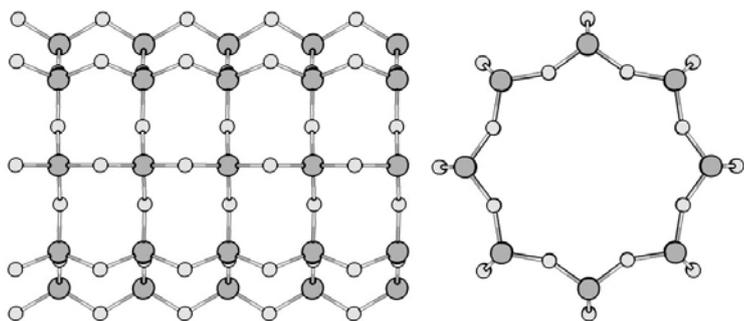


**Рисунок 15. Плотности электронных состояний для ВеО нанотрубок (6,6). Вертикальной линией обозначена энергия Ферми.**

Было установлено, что как кресельные, так и зигзажные нанотрубки являются диэлектриками с шириной диэлектрической щели  $\sim 5.0$  эВ. Было найдено, что диэлектрическая щель является непрямой для кресельной (6,6), а для зигзажной НТ (10,0) – прямой при  $\kappa=0$ . Из анализа распределения электронной плотности следует, что данная структура должна быть полярной и обладать пьезоэлектрическими свойствами, аналогично структуре НТ состава VN. Кроме электронной структуры были исследованы упругие свойства некоторых нанотрубок ВеО. Путем расчета энергии деформированных нанотрубок были рассчитаны модули Юнга  $Y_s$  для НТ (6,6) и (8,0) Величина вычисленных модифицированных модулей Юнга для данных НТ составила соответственно:  $Y_s(6,6)=0.283 \times 10^{12}$  Па·нм,  $Y_s(8,0)=0.319 \times 10^{12}$  Па·нм, что составляет примерно 70% от величины соответствующих модулей для углеродных НТ и говорит о достаточно большой прочности ВеО-нанотрубок.

Также в **пятой** главе были исследованы электронная и геометрическая структура нанотрубок состава  $\text{SiO}_2$ . Хотя существует много экспериментальных работ описывающих получение псевдокристаллических и аморфных нанотрубок и нанопроволок на основе  $\text{SiO}_x$  ( $x=1-2$ ), геометрическая структура  $\text{SiO}_2$  НТ до сих пор не ясна. В недавних теоретических работах была показана возможность существования нового класса энергетически устойчивых нанотрубок из одного слоя диоксида кремния с квадратной решеткой. Однако там расчеты производились или довольно грубыми методами, или рассматривалась структура только очень тонких нанотрубок. Мы исследовали геометрические, энергетические и электронные характеристики широкого набора однослойных  $\text{SiO}_2$  нанотрубок. Подобно дихалькогенидным НТ, однослойные нанотрубки  $\text{SiO}_2$  образуются из трех цилиндров: атомы кислорода  $O(o)$  лежат на внешнем,  $O(i)$  – на внутреннем цилиндре по отношению к срединному цилиндру из атомов кремния. Как и гексагональные нанотрубки, рассматриваемые НТ можно сконструировать путем гипотетической свертки плоской структуры, но уже на основе не гексагональной, а квадратной решетки. При этом, в отличие от гексагональных УНТ, нанотрубки с

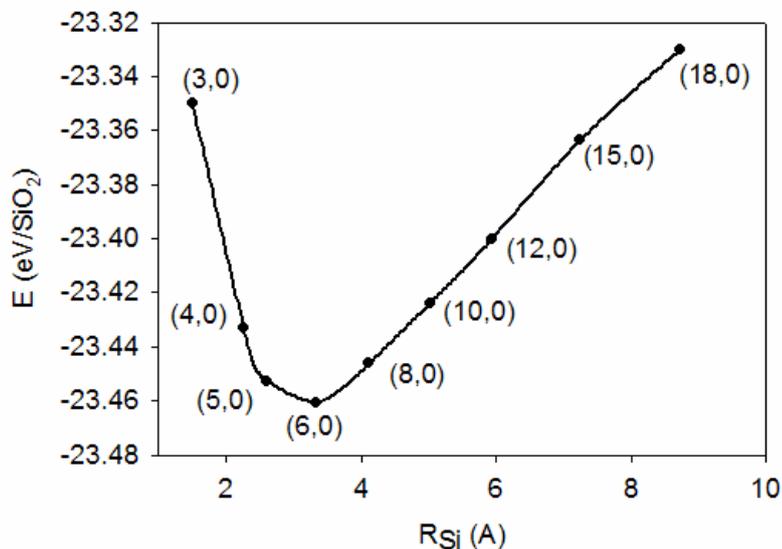
индексами  $(n,0)$  и  $(0,n)$  следует называть не зигзажными, а линейными. По той же причине  $(n,n)$  трубы следует называть зигзажными. В работе был рассчитан ряд линейных  $(n,0)$  ( $n=3,4,5,6,8,10,12,15,18$ ) и зигзажных  $(n,n)$  ( $n=3,4$ ) нанотруб. В качестве примера структуры  $\text{SiO}_2$ -нанотруб на Рис. 16. показана  $(8,0)$  трубка.



**Рисунок 16. Структура линейной  $\text{SiO}_2$ -НТ  $(8,0)$ .**

Нами был проведен расчет зависимости энергии связи ряда линейных  $\text{SiO}_2$ -труб в зависимости от ее радиуса. Из

Рис. 17 видно, что наиболее энергетически выгодной является  $\text{SiO}_2$ -НТ  $(6,0)$ .

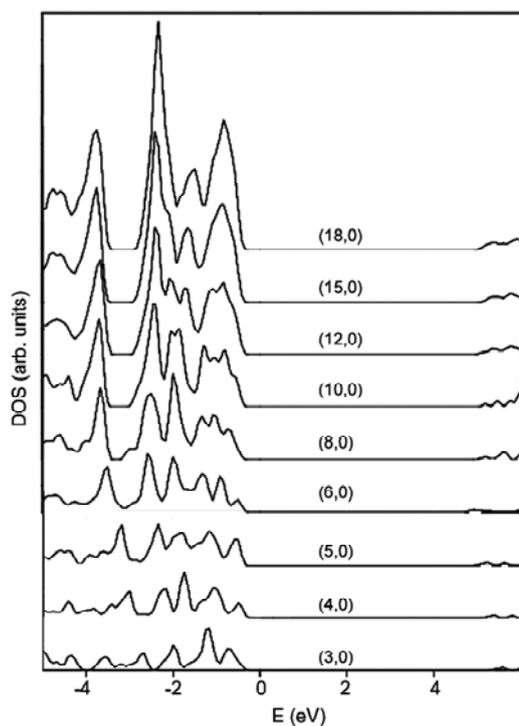


**Рисунок 17. Зависимость энергии на молекулу  $\text{SiO}_2$  линейных НТ от радиуса слоя атомов кремния.**

Расчет зигзажных  $\text{SiO}_2$ -НТ  $(3,3)$  и  $(4,4)$  показал, что данные структуры являются энергетически менее выгодными ( $E = -22.42$  и  $-22.55$  эВ/ $\text{SiO}_2$ ,

соответственно), чем линейные нанотрубы  $(n,0)$  близкого диаметра ( $E = -23.43$  эВ/ $\text{SiO}_2$  для НТ  $(10,0)$ ). Кроме того, был проведен расчет для трубы  $(0,10)$ , показавший, что данная нанотруба также имеет меньшую по абсолютному значению энергию ( $E = -21.58$  эВ/ $\text{SiO}_2$ ), чем соответствующая ей НТ  $(10,0)$ . Таким образом, можно заключить, что в процессе синтеза вероятнее всего будут расти нанотрубы «линейного» типа  $(n,0)$ . Кроме вышеописанных структур были рассмотрены  $\text{SiO}_2$ -нанотрубки квадратного и треугольного поперечного сечения. Расчеты показали, что энергия связи этих нанотруб выше, чем энергия круглых нанотруб и они в процессе оптимизации принимают стандартную круглую форму. Расчет электронной структуры показал, что все рассмотренные трубы из диоксида кремния, независимо от хиральности, являются диэлектриками с широкой запрещенной энергетической зоной ( $>5$ эВ), см. Рис. 18.

**Рисунок 18. Плотность электронных состояний нанотруб линейного типа.**



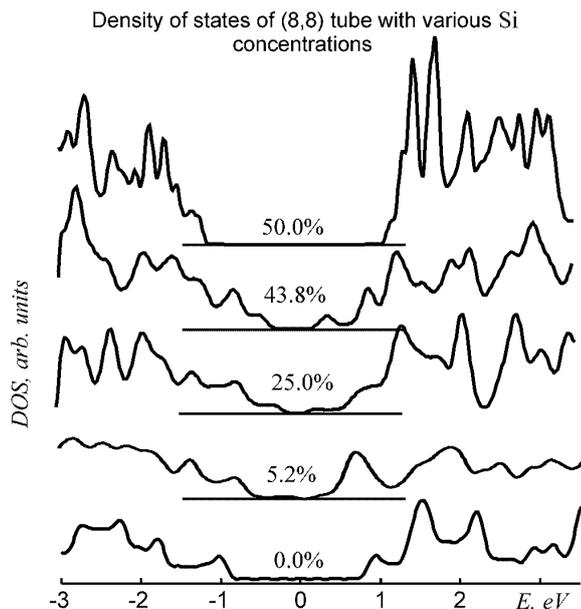
При этом ширина запрещенной зоны линейных труб уменьшается, а зигзажных труб увеличивается с увеличением радиуса НТ и стремится к соответствующему значению для плоской структуры. При исследовании ширины запрещенной зоны от степени продольной деформации для  $\text{SiO}_2$  НТ (6,0) было обнаружено сильное изменение диэлектрической щели от деформации, причем в точке, где угол O-Si-O при сжатии НТ равен углу между теми же атомами в структуре кварце ширина запрещенной зоны максимальна. При изменении продольной деформации от -20% до +7% ширина диэлектрической щели монотонно менялась от 2.3 до 5.6 eV. Таким образом, для  $\text{SiO}_2$  – нанотруб должен наблюдаться эффект

значительного изменения электронных свойств при их продольной деформации.

Еще одной целью исследования в **пятой главе** являлось исследование атомной и электронной структуры нанотрубок  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ . Известно, что все известные аллотропные структуры на основе карбида кремния (SiC) являются ярко выраженными широкозонными (ширина щели ~2.35 эВ) полупроводниками. Большая прочность, свойственная керамике, химическая инертность и большая ширина запрещенной зоны позволяют использовать кристаллы SiC в качестве основы для построения элементов электроники и оптоэлектроники, способных работать при жестких внешних условиях, например- при высокой температуре и химически агрессивной внешней среде. Экспериментально путем замещения атомов углерода на атомы кремния при высокой температуре было уже получено большое число наноструктур на основе SiC: нанотрубки, нановолокна, наноусы. К сожалению, электронная структура частично замещенных кремнием УНТ еще не была достаточно исследована, как теоретически, так и экспериментально. В пятой главе с помощью DFT расчетов методом псевдопотенциала были изучены атомная и электронная структура плоского листа SiC, как первоосновы для структуры нанотрубок, зубчатых нанотрубок SiC вида (4,4), (5,5), (6,6), (8,8), (15,15), зигзагообразных НТ вида (10,0) и хиральных НТ вида (6,4) и (8,2). При этом атомная и электронная структура хиральной НТ (6,4) ввиду большого количества атомов в элементарной ячейке была рассчитана с помощью метода гофрированной поверхности, предложенного во 2й главе диссертации. Детально была изучена электронная структура частично замещенных нанотрубок  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  вида (8,8) при

различных концентрациях кремния  $x=(0, 0.010, 0.052, 0.167, 0.25, 0.438, 0.5)$ , см.

Рис. 19.



**Рис. 19.** Плотность электронных состояний  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -НТ вида (8,8) при различном допировании кремнием.

В ходе исследования было показано, что плоская структура и все рассмотренные  $\text{SiC}$  НТ являются широкозонными полупроводниками с шириной щели  $\sim 2$  эВ. При исследовании зависимости ее величины от концентрации атомов кремния в НТ было установлено, что при постепенном замещении атомов  $\text{C}$  на атомы  $\text{Si}$  при

концентрации  $x=[0.05\dots 0.5]$  ширина щели в металлических углеродных НТ (8,8) монотонно увеличивается. Такое же замещение для полупроводниковой УНТ (10,0) ведет минимуму щели (0.27 эВ) при концентрации кремния 25%, см. рис. 19. Также в работе на примере  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  НТ (10,0) с различным относительным расположением атомов кремния было установлено, что энергетически наиболее выгодной (на  $\sim 1$  эВ на атом) является структура с максимально удаленными друг от друга атомами кремния.

Таким образом, наши расчеты показывают возможность значительного управления шириной запрещенной щели в нанотрубках  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  при изменении степени замещения в них углерода на кремний, что потенциально может быть использовано для построения НТ с требуемой шириной щели для применения в электронике и оптоэлектронике.

## **Основные результаты и выводы**

1. Впервые учтено влияние зарядов углеродных кластеров, буферного газа, а также параметров плазмы (температура, электронная концентрация) на вероятность образования фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов. Продемонстрирована важность учета зарядов кластеров и показано, что ключевыми факторами, влияющими на образование фуллеренов, являются электронная концентрация и температура в плазме. Определена область оптимальных для синтеза фуллеренов данных параметров. На примере образования металлофуллеренов  $\text{Me}@C_{84}$  ( $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Pt}$ ) показано, что на вероятность их образования влияют как потенциал ионизации атома металла, так и время жизни кластера  $\text{Me}-\text{C}_n$  и установлено, что вероятность образования металлофуллеренов в данном ряду металлов уменьшается, в соответствии с экспериментальными данными.

2. Разработан оригинальный метод, облегчающий проведение расчетов однослойных нанотрубок больших диаметров. Метод заключается в изменении геометрии рассчитываемой структуры путем разбиения НТ на секторы и разворачивания их вдоль плоскости. На конкретных расчетах некоторых углеродных нанотрубок и НТ состава BN показано, что предложенный метод позволяет на один-три порядка сократить время расчетов при минимальных вносимых погрешностях.
3. Рассчитана динамика молекул водорода и его изотопов внутри узких углеродных нанотрубок (3,3) и (6,0)). Показано, что учет квантовых свойств молекул водорода является важным фактором, особенно при низких температурах и установлено, что внутри УНТ можно добиться очень значительного (на  $\sim 2$  порядка) отличия средних скоростей перескоков молекул изотопов вдоль трубы. Проведен расчет динамики молекул  $H_2$  внутри УНТ различного диаметра, вызванный термоактивированными прыжками. При этом учтен вклад фононов, влияющих на эффективную величину потенциальных барьеров. Показано, что при наличии градиента температуры вдоль УНТ молекулы водорода будут дрейфовать вдоль трубки в направлении уменьшения температуры, создавая градиент концентрации водорода внутри НТ. При этом равновесная концентрация молекул водорода на обоих концах НТ может различаться в десятки раз, что потенциально может быть использовано для построения молекулярных насосов, действующих благодаря наличию градиента температуры.
4. Получено уравнение состояния адсорбированного на поверхности углеродных нанотрубок молекулярного водорода при различных давлениях и температурах. Найдена зависимость равновесной концентрации адсорбированных молекул от давления и температуры и показано, что она должна испытывать серию фазовых переходов.
5. При различных температурах и давлениях рассчитана равновесная плотность водорода, который химически сорбируется благодаря эффекту перетекания на поверхности связанных между собой кластере платины и углеродной нанотрубки вида (5,5) и (8,8). Рассчитаны скорости перескоков атомов водорода по поверхности платины и УНТ и показано, что для всех рассматриваемых температур в диапазоне  $300\text{ K} < T < 900\text{ K}$  и давлений водорода до 500 бар он химически сорбируется на поверхности платины, а его доля на поверхности присоединенной УНТ весьма мала. Показано, что наличие вакансий в структуре УНТ приводит к достаточно эффективной адсорбции водорода на этих вакансиях. при температурах до 450 K.
6. Исследована химическая абсорбция водорода внутри наночастиц магния, идущая с образованием гидридов  $MgH_x$  ( $x=0.5..2$ ). Обнаружено, что фазы частично насыщенных гидридов  $MgH_x$  ( $x < 2$ ) должны распадаться на фазы ГПУ магния и  $\alpha$ -фазу  $MgH_2$ . Рассчитаны частоты перескоков атомов водорода

внутри ГПУ магния и  $\alpha$ -фазы  $MgH_2$  и установлено, что причиной медленной диффузии водорода внутри магния является большая величина потенциальных барьеров для перескоков атомов водорода. Рассчитаны структуры кристаллов сплавов  $Mg_{53}Sc$  и  $Mg_{53}Ti$ , их гидридов и частоты перескоков водорода в них. Обнаружено, что частота перескоков атомов H внутри  $Mg_{53}TiH_{108}$  вблизи атомов Ti увеличивается в  $\sim 2.5 \cdot 10^6$  раз по сравнению с чистым гидридом магния, что должно приводить к значительному ускорению диффузии в гидриде магния с добавками титана. Исследованы процессы химической диссоциации молекул водорода на чистой поверхности (0001) ГПУ магния, на поверхности с присоединенными одиночными атомами Ti, а также на поверхности, покрытой однослойным кластером титана. Установлено, что как на одиночных атомах Ti, так и на сплошном слое титана диссоциация водорода значительно облегчается по сравнению со случаем поверхности чистого магния, что должно приводить к резкому увеличению скорости адсорбции водорода в магниевых наночастицах с данными примесями.

7. Впервые предложена структура новых нанотрубок состава BeO. С помощью первопринципных расчетов рассчитаны электронная структура и упругие свойства некоторых таких нанотрубок. Показано, что эти трубки являются широкозонными диэлектриками. Установлено, что НТ BeO обладают модулем Юнга, составляющим по величине  $\sim 70\%$  величины такого модуля для углеродных нанотрубок. Для новых нанотрубок состава  $SiO_2$ , не изученных как экспериментально, так и первопринципными теоретическими методами, таким методом были рассчитаны электронная и геометрическая структура нанотрубок, а также их энергетическая стабильность. Определены самые стабильные нанотрубки. Показано, что ширину диэлектрической щели в нанотрубках такого состава можно изменять в широких пределах действием продольной деформации.
8. Исследована атомная и электронная структура нанотрубок  $Si_xC_{1-x}$  ( $x=0\dots 0.5$ ) различных диаметров и хиральностей. Показано, что все рассмотренные  $Si_xC_{1-x}$  нанотрубки, как и плоская структура SiC являются полупроводниками с шириной щели  $\sim 0.25-2$  эВ. Установлено, как при постепенном замещении атомов углерода на атомы кремния при концентрациях в диапазоне  $x=[0.05\dots 0.5]$  в металлических нанотрубках появляется прямая запрещенная зона, увеличивающаяся при росте концентрации атомов кремния. Такое же замещение для полупроводниковых нанотрубок на примере трубки (10,0) ведет минимуму щели (0.27 эВ) при концентрации кремния 25%. На примере НТ (8,8) состава  $Si_{0.25}C_{0.75}$  показано, что энергетически наиболее выгодной (на  $\sim 1$  эВ на атом) является структура с максимально удаленными атомами кремния.

### **Список основных публикаций по теме диссертационной работы:**

1. Fedorov A. S., Novikov P. V. and Churilov G. N. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene Me@C84 formation in a carbon plasma// Chemical Physics.- 2003.- Vol. 293.- N 2.- P. 253-261.
2. Fedorov A.S, Avramov P.V., Ovchinnikov S.G., Kresse G. Isotope velocity differentiation in thin carbon nanotubes through quantum diffusion// Euro Phys. Lett.- 2003.- Vol. 63.- N2.- P. 254.
3. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // Carbon.- 2003.- Vol.41.- N1.- P.173-178.
4. Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. Образование фуллерена C60 в частично ионизованном углеродном паре// Письма в ЖЭТФ.- 2002.- Т. 76.- Вып.8.- С.604-608.
5. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станциц Л.К., Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в плазме // Письма в ЖТФ.- 2003.- Т. 29.- Вып. 22.- С. 10-15.
6. Федоров А.С., Овчинников С.Г. Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного внутри узких углеродных нанотрубок// ФТТ. – 2004. – Т. 46. - Вып. 3. - С. 584–589.
7. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V., Martinez Yu.S. Numerical study of carbon cluster formation in plasmas with regard for cluster charges and buffer gas influence// Ukr. J. Phys.- 2005. -Vol. 50.- N 2.- P. 126-129.
8. Федоров А.С., Сорокин П.Б. Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного внутри однослойных углеродных нанотрубок// ФТТ.- 2006.- Т.48.- Вып.2.- С. 377-382.
9. Федоров А.С., Сорокин П.Б., Чернозатонский Л. А. Структура и свойства нанотрубок BeO// ФТТ.- 2006.- Т. 48.- Вып. 2.- С. 373-376.
10. Федоров А.С., Сорокин П.Б. Оптимизация расчетов электронной структуры углеродных нанотрубок // ФТТ.- 2005.- Т. 47.- Вып. 11.- С. 2106-2111.
11. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Федоров А.С. Энергетические и электронные свойства неуглеродных нанотрубок на основе диоксида кремния// ФТТ.- 2006.- Т.48.- Вып. 10.- С. 1903-1908.
12. Fedorov A.S., Novikov P.V., Martinez Yu.S. and Churilov G. N. Influence of Buffer Gas and Vibration Temperature of Carbon Clusters on Fullerene Formation in a Carbon Plasma// Journal of Nanoscience and Nanotechnology.- 2007.- Vol. 7.- P.1–6.
13. Avramov P.V., Sorokin P.B., Fedorov A.S., Fedorov D.G. and Maeda Y. Band-gap unification of partially Si-substituted single-wall carbon nanotubes// Physical Review B74.- 2006.- P.245417.
14. Fedorov A.S., Kuzubov A.A. New principle of hydrogen adsorption inside nanotubes// Phys. Stat. Sol. (b).- 2007.- Vol. 244.- N. 11.- P.4327-4330.

15. Булина Н.В., Петраковская Э.А., Федоров А.С, Чурилов Г.Н. Синтез и исследование эндодральных фуллеренов с марганцем// ФТТ.- 2007.- Т. 49.- Вып. 3.- С. 569-571.
16. Фёдоров А.С., Сержантова М.В, Кузубов А.А. Исследование адсорбции водорода внутри и на поверхности магниевых наночастиц// ЖЭТФ.- 2008.- Т. 134.- Вып. 1(7).- С. 1-8.
17. Fedorov A. S., Sorokin P. B., Kuzubov A. A. Ab initio study of hydrogen chemical adsorption on platinum surface/carbon nanotube join system// Phys. Stat. Sol. (b).- 2008.- Vol. 245.- N. 8.- P. 1546–1551.
18. Кузубов А.А., Попов М.Н., Федоров А.С. и др. Теоретическое изучение химической диссоциации водорода на поверхности углеродных трубок//Журнал физической химии.- 2008.- Т. 82.- Вып. 12.- С.2117-2121.
19. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. Theoretical studies of fullerene formation in plasma// In: Progress in Fullerene Research, Ed. by Milton Lang, NY: Nova Science Publishers.-2007.- P. 275-303.
20. Fedorov A.S. and Sadreev A.F. Thermoactivated transport of molecules H<sub>2</sub> in narrow single-wall carbon nanotubes// European Physical Journal B.- 2009.- Vol. 69.- P.363–368.
21. Fedorov A.S. and Sadreev A.F. Ab-initio investigation of thermoactivated directional transport of hydrogen molecules inside narrow carbon nanotubes// Phys. Stat. Sol. (b).- 2009.- Vol. 246, N. 11.- P. 2598–2601.
22. Федоров А.С., Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Метод разделения веществ с различными физико-химическими свойствами// Патент России.- 2004.- N 2264619.
23. Фуллерены: Синтез и теория образования: Научное издание/ Г.Н. Чурилов, Н.В. Булина, А.С. Федоров// Под ред. ак. В.Ф. Шабанова.- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. - 227 с.
24. A.S.Fedorov, S.G.Ovchinnikov, G.Kresse.-Theoretical study of hydrogen isotope velocity differentiation in carbon nanotubes and graphite / eds. By H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring et al.// Proceedings of XVIth International Winterschool "STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF MOLECULAR NANOSTRUCTURES". -AIP CONFERENCE PROCEEDINGS.-Melville, New York.- 2002.-Vol. 633.-P. 429-432.
25. A.S.Fedorov, P.B.Sorokin.- New method for the calculation of hydrogen adsorption at nanotube surfaces/ eds. By H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring et al. // Proceedings of XIXth International Winterschool "ELECTRONIC PROPERTIES OF NOVEL NANOSTRUCTURES".-AIP CONFERENCE PROCEEDINGS.-Melville, New York.- 2005.-Vol. 786.-P. 428-431.
26. L.A. Chernozatonskii, P.B.Sorokin, A.S.Fedorov.- New inorganic nanotubes of dioxides MO<sub>2</sub> (M=Si, Ge, Sn)/eds. By H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring et al.// Proceedings of XIXth International interschool "ELECTRONIC PROPERTIES OF

NOVEL NANOSTRUCTURES" -AIP CONFERENCE PROCEEDINGS.-Melville, New York.-2005.-Vol. 786.- P. 357-360.

27. Churilov G.N., Fedorov A.S., Sorokin P.B., Marchenko S.A., Novikov P.V., Bulina N.V., Martinez Yu.S., Gedanken A. Theoretical study and experimental investigation of hydrogen absorption by carbon nanomaterials// Proceedings NATO Security through Science Series, Series A: "Hydrogen material science and chemistry of carbon nanomaterials".- Springer.- 2007.- V.3.- P.127-132.
28. Fedorov A. S., Churilov G.N., Kuzubov A. A., Serjantova M.V. Ab-initio investigation of hydrogen absorption by magnesium nanoparticles/eds. by B. Baranowski, S.Yu. Zaginichenko, D.V. Schur et al.// Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Using Carbon Nanomaterials in Clean-Energy Hydrogen Systems, - Springer Science + Business Media B.V.- 2008.-. 603-610.

---

Подписано в печать 10.02.2010  
Формат 60x84x16. Усл. печ л. 2.25 тираж 80 экз. Заказ № 2  
Отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, ИФ СО РАН