

Федеральное государственное автономное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЗАПОРОЦКОВ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПОЛУПРОВОДЯЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

01.04.10 - Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Белоненко Михаил Борисович

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	17
1.1 Структура углеродных нанотрубок	18
1.2 Виды углеродных нанотрубок	20
1.3 Электронная структура углеродных нанотрубок	23
1.4 Свойства углеродных нанотрубок	25
1.5 Заполненные углеродные тубулены	32
1.6 Сенсорные свойства углеродных нанотрубок и газовые сенсоры на основе УНТ	33
1.7 Полимерные композиты, содержащие углеродные нанотрубки	37
ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	39
2.1 Модель молекулярного кластера	39
2.2 Полуэмпирический расчетный метод MNDO	42
2.3 Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера	44
2.4 Теория функционала плотности	54
ГЛАВА 3. ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	59
3.1 Особенности поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок атомарным водородом. Протонная проводимость УНТ	59
3.2 Поверхностное модифицирование УНТ разновалентными оксидами железа	68
3.2.1 Теоретическое исследование механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с разновалентными оксидами железа	69
3.2.2 Экспериментальное исследование массива ориентированных	75

нанотрубок с помощью атомно-силовой микроскопии	
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	77
4.1 УНТ с замещающими атомами бора: особенности геометрического и электронно-энергетического строения	77
4.2 Сорбционная активность структурно-модифицированных атомами бора УНТ в отношении атомарного водорода	80
4.3 Перенос вакансии как базовый механизм ионной проводимости в УНТ, структурно-модифицированных атомами бора	90
4.3.1 Исследование структурно-модифицированных замещающими атомами бора углеродных нанотруб (6, 0) с вакансией	90
4.3.2 Механизмы миграции вакансии по поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотруб	94
4.4 Механизм взаимодействия структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок с атомами металлов	98
4.4.1 Исследование процесса присоединения атомов щелочных металлов на внешнюю поверхность бороуглеродных нанотрубок	98
4.4.2 Исследование процесса внедрения атомов щелочных металлов в структурно-модифицированные бороуглеродные нанотрубки	101
ГЛАВА 5. ГРАНИЧНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ	104
5.1 Влияние граничной модификации на процессы заполнения углеродных нанотрубок атомарным водородом	105
5.2 Влияние краевых функциональных групп на граничную активность углеродных нанотрубок	114
5.2.1 Сенсорная активность гранично-модифицированной карбоксильной группой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов	114
5.2.2 Сенсорная активность гранично-модифицированной аминогруппой	121

углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов	
5.2.3 Сенсорная активность гранично-модифицированной нитрогруппой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139
БЛАГОДАРНОСТИ	155

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее время невозможно представить без нанотехнологий и наноматериалов. Нанотехнологии, микро- и наноэлектроника, инженерия наноустройств - это области науки и техники, необходимые для устойчивого развития стран с передовой экономикой. Они включают в себя совокупность средств и методов, необходимых для проектирования, разработки и производства электронных и микроэлектронных приборов, устройств и систем, для использования наносистем в вычислительных системах, средствах автоматизации для различных отраслей экономики, для инженерии медицинских наноустройств и новых систем доставки лекарств и т.д.

Одним из наиболее уникальных наноматериалов в настоящее время являются углеродные нанотрубки (УНТ). Поразительные механические, электрические и магнитные свойства углеродных нанотрубок [1-4] сделали их источником идей для сотен различных применений в науке и технике и вдохновили исследователей на поиск новых способов их модифицирования с целью получения новых заранее прогнозируемых свойств и характеристик. Углеродные нанотрубки обладают необычными электронными свойствами: треть из них имеют металлический тип проводимости, а остальные принадлежат к классу полупроводников. Углеродные нанотрубки обладают высокой поверхностной активностью, что позволяет получить различные нанокompозиты на их основе. Благодаря уникальным сорбционным свойствам УНТ являются эффективными адсорбентами различных частиц [5], что, с учетом их проводящего состояния, делает возможным их применение в качестве химических и биологических сенсоров. Создание композитных систем на основе УНТ, полученных путем модифицирования нанотрубок, решит множество технологических проблем в различных областях: электронике, микросистемной технике, энергетике, инженерии, медицине и т.п. Несмотря на широкие исследования в области создания и изучения композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, систематизация и детализация физико-химических свойств композитов по-прежнему **актуальны, имеют научную**

и практическую значимость ввиду широчайших возможностей, которые открываются при использовании различных способов модифицирования нанотубулярных структур.

Для исследования наноструктур в настоящее время используется весь спектр современной техники. Одним из важнейших инструментов нанотехнологии является сканирующая зондовая микроскопия [6-8]. Тем не менее, для описания электронного строения наноструктур и различных процессов в них недостаточно использовать только экспериментальные подходы. Экспериментальные методы исследования требуют параллельного применения последовательных теоретических исследований. Корректные математические модели и квантово-механические расчеты электронной структуры наноструктурированных материалов обеспечивают более полную информацию об особенностях электронного строения вещества, чем экспериментальные методы. Благодаря теоретическим исследованиям можно предсказать свойства и, соответственно, сферы применения моделируемых структур, в том числе, предложить способы модифицирования и выбор модифицирующих групп, использование которых обеспечит появление заранее прогнозируемых свойств наноматериалов.

В диссертационной работе в качестве исследуемых объектов выбраны полупроводниковые нанотубулярные системы - однослойные углеродные нанотрубки, модифицированные функциональными группами и отдельными атомами.

Нанотрубки, или тубулены, - это структуры, представляющие собой трубки диаметром в несколько нанометров и длиной до нескольких микрометров, поверхность которых выполнена углеродными гексагонами. Необычные свойства нанотрубок связаны с их уникальной квазиодномерной (1D) структурой, атомарно однослойной поверхностью, что делает их идеальными элементами для создания электронных устройств, таких как квантовые провода, диоды, полевые транзисторы, сенсоры и холодные катоды полевых эмиттеров.

Мы предполагаем, что модифицирование углеродных нанотрубок может производиться несколькими способами: путем насыщения внешней поверхности различными атомами, путем изменения состава и структуры поверхности, путем присоединения функционализирующих групп к границе тубулена. Соответственно, в зависимости от способа модифицирования мы предлагаем выделить несколько классов модифицированных углеродных нанотрубок: 1 – поверхностно-модифицированные УНТ, 2 – структурно-модифицированные УНТ, 3 – гранично-модифицированные УНТ.

В настоящей диссертационной работе исследованы некоторые способы модифицирования углеродных нанотрубок, относящиеся к названным классам, и выполнено сравнение свойств и электронно-энергетических характеристик полученных модифицированных систем с характеристиками немодифицированных («чистых») полупроводящих углеродных нанотрубок. Изучен способ насыщения поверхности однослойных УНТ атомарным водородом и исследован механизм протонной проводимости полученной модифицированной водородом системы; исследованы особенности поверхностного взаимодействия углеродных нанотрубок с разновалентными оксидами железа и доказана возможность создания массива ориентированных УНТ в магнитной жидкости для создания высокоэффективных холодных катодов; изучены структурно-модифицированные углеродные нанотрубки, полученные путем замещения части атомов углерода поверхности атомами бора и исследован механизм образования и миграции вакансионного дефекта в них, являющегося базовым механизмом возникновения ионной проводимости тубулена; изучены способы граничного модифицирования однослойных углеродных нанотрубок атомами кислорода, гидроксильной, карбоксильной, аминной и нитрильной группами и определено их влияние на процессы капиллярного заполнения УНТ атомарным водородом, на сенсорную активность гранично-модифицированных систем в отношении атомов щелочных металлов.

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей строения, электронно-энергетических характеристик и

свойств полупроводящих нанотубулярных систем, полученных способами поверхностного, структурного и граничного модифицирования углеродных нанотрубок, путем анализа механизмов взаимодействия тубуленов с отдельными атомами и модифицирующими группами, выявлением зависимости свойств полупроводящих модифицированных углеродных наносистем от геометрической структуры, наличия дефектов и функционализирующих групп в рамках моделей молекулярного (МК) и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров (ИВ-КЦК) с использованием расчетных методов MNDO и DFT, а также предсказание на основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований и сравнений со свойствами чистых углеродных нанотрубок новых свойств модифицированных нанотубулярных систем, полезных с точки зрения практических приложений.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

- 1) исследовать возможность образования поверхностно-модифицированной нанотубулярной системы на основе однослойной углеродной нанотрубки путем насыщения внешней поверхности УНТ атомарным водородом и изучить механизмы миграции протона в такой системе, путем сравнения с характеристиками проводимости борных нанотрубок определить нанотубулярный материал, обладающий лучшей протонной проводимостью;
- 2) исследовать взаимодействие однослойных углеродных нанотрубок со структурными единицами разновалентных оксидов железа для доказательства возможности создания массивов ориентированных углеродных нанотрубок в магнитной жидкости при наложении магнитных полей;
- 3) исследовать возможность структурного модифицирования однослойных углеродных нанотрубок путем замещения части атомов углерода поверхности на атомы бора с образованием структуры типа BC_3 , и исследовать сорбционную активность такой системы в отношении атомарного водорода;
- 4) изучить механизм образования и миграции вакансионного дефекта на поверхности структурно-модифицированной атомами бора углеродной нанотрубки и определить его влияние на пространственные и энергетические ха-

рактические характеристики изучаемого объекта;

5) изучить особенности взаимодействия структурно-модифицированных боросодержащих углеродных нанотрубок с атомами щелочных металлов, поверхностно насыщающих и интеркалирующих модифицированные наносистемы;

6) изучить влияние гранично-модифицирующих атомов кислорода, гидроксильных и аминных групп на процессы капиллярного заполнения углеродных нанотрубок;

7) исследовать особенности взаимодействия гранично-модифицированных карбоксильной, аминной и нитрильной функциональными группами однослойных углеродных нанотрубок, которые могут выступать в качестве зондов сенсорного устройства, с атомами и ионами некоторых щелочных металлов (калия, натрия и лития) и определить основные характеристики этих процессов;

Научная новизна. В настоящей работе в рамках моделей МК и ИВ-КЦК на основе расчетной схемы MNDO и метода DFT изучено электронно-энергетическое строение и некоторые свойства поверхностно-модифицированных, структурно-модифицированных и гранично-модифицированных нанотубулярных систем. **Впервые** получены следующие результаты:

1) Установлено, что в углеродной нанотрубной системе, поверхностно-модифицированной атомарным водородом, возможен процесс миграции протона, полученного в результате поверхностного насыщения УНТ атомарным водородом, происходящий путем реализации «эстафетного» или «прыжкового» механизма. Выполнена оценка подвижности протона и сделан вывод о том, что его подвижность на поверхности углеродных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

2) Теоретически доказана и экспериментально подтверждена возможность поверхностного модифицирования однослойных углеродных нанотрубок путем адсорбционного взаимодействия с фрагментами оксида железа (II, III)

двух- и трехвалентного FeO, Fe₂O₃ и комплексом этих оксидов Fe₃O₄, обеспечивающего создание упорядоченной структуры нанотрубок в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля определенной направленности.

3) Доказана возможность структурного модифицирования углеродных нанотрубок путем замещения части атомов углерода поверхности атомами бора; созданные таким способом структурно-модифицированные бороуглеродные нанотрубки двух типов (А и Б) взаимной ориентации атомов бора и углерода относятся к узкощелевым полупроводникам.

4) Исследована возможность адсорбции атомарного водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора вариантов А и Б и на основе выполненного анализа сделан вывод, что более эффективным адсорбентом атомарного водорода являются немодифицированные углеродные нанотрубки, т.е. наличие замещающих атомов бора в структуре УНТ уменьшают активность структурно-модифицированных систем в отношении атома Н.

5) Изучены механизмы образования и миграции вакансии на поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок и установлено, что атомы бора и углерода, локализованные вблизи вакансии, приобретают положительный и отрицательный заряд, поэтому движение дефекта можно трактовать как перемещение ионов бора или углерода по поверхности ВС₃-нанотрубки.

6) Исследован процесс присоединения к внешней поверхности и внедрения в полость бороуглеродных нанотрубок атомов щелочных металлов и доказано, что поверхностное и внутреннее насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами металлов приводит к внешней и внутренней «металлизации» трубки и возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом бороуглеродном трубулене.

7) Доказано, что граничное модифицирование углеродных нанотрубок функциональными группами O, OH и NH₂ положительно влияет на процесс капиллярного внедрения H в полость трубок, т.к. в этих случаях внедрение происходит безбарьерно, в отличие от случая немодифицированных УНТ, для проникновения в полость которых атому H необходимо преодолевать потенциальные барьеры.

8) Изучены механизмы создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок, гранично-модифицированных карбоксильной, аминной и нитро- группами, и доказана активность таких зондовых наносистем в отношении атомов и ионов щелочных металлов калия, натрия и лития. Анализ характеристик взаимодействия между атомами функциональных групп и выбранными атомами металлов доказал возможность многократного использования сенсорного зонда на основе гранично-модифицированной УНТ без его разрушения из-за имеющего место слабого вандерваальсового взаимодействия.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректных математических моделей молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров, полуэмпирической квантово-химической схемой MNDO, параметры которой получены из эксперимента, и неэмпирического метода функционала плотности DFT.

Научно-практическое значение работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят большой вклад в фундаментальные исследования полупроводящих нанотубулярных систем и могут быть использованы для стимуляции экспериментальных исследований по сделанным теоретическим прогнозам, а установленные особенности строения и свойств нанотрубок могут служить предпосылкой для направленного синтеза новых полупроводниковых модифицированных материалов, используемых в приборах электронной техники, и определения их роли в решении народно-хозяйственных задач.

На защиту выносятся следующие **основные положения:**

1. Поверхностно-модифицированные атомарным водородом углеродные нанотрубки могут быть отнесены к классу материалов с протонной проводимостью, причем подвижность протонов на поверхности УНТ сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.
2. Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок фрагментами разновалентных оксидов железа обеспечивает создание упорядоченной структуры нанотрубок в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля определенной направленности.
3. Наличие замещающих атомов бора в структурно-модифицированных углеродных нанотрубках уменьшает активность таких модифицированных систем в отношении атомарного водорода.
4. Образование вакансионного дефекта на поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок приводит к появлению зарядов на атомах, локализованных вблизи вакансии, что позволяет трактовать возможное движение дефекта как перемещение ионов бора или углерода по поверхности BC_3 -нанотрубки, т.е. говорить об ионной проводимости структурно-модифицированных бороуглеродных тубуленов.
5. Поверхностное и внутреннее насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами щелочных металлов приводит к внешней и внутренней «металлизации» трубки и возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом бороуглеродном тубулоне.
6. Граничное модифицирование углеродных нанотрубок функциональными группами O, OH и NH_2 активизирует процесс капиллярного внедрения атомарного водорода в полость трубок по сравнению с немодифицированными УНТ.
7. Возможно создание сенсорных зондов многократного использования на основе углеродных нанотрубок, гранично-модифицированных карбоксильной, аминной или нитрогруппами, обладающих активностью в отношении атомов и ионов щелочных металлов, причем присутствие металлов может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе и

величина падения потенциала будет соответствовать энергии взаимодействия между гранично-модифицированной системой и атомами (ионами), подлежащими инициализации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 162 наименования, содержит 142 страницы основного текста, 40 рисунков и 9 таблиц.

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию строения и свойств углеродных нанотрубок. Обсуждаются некоторые основные свойства углеродных нанотрубок, особенности их электронного строения и проводящего состояния. Обсуждаются известные способы создания композитных структур на основе углеродных нанотрубок. Рассматриваются вопросы использования углеродных нанотрубок в качестве устройств электронной техники. Выявляются основные проблемы, не получившие разрешения до настоящего времени, что и определяет целесообразность дальнейшего изучения нанотрубулярных систем и способов прогнозируемого изменения их свойств и характеристик.

Во второй главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в работе для описания протяженных модифицированных нанотрубулярных систем, изучения их структуры и свойств. Обосновывается целесообразность выбора модели молекулярного кластера для изучения локальных явлений, к которым относится, в частности, адсорбционная взаимодействие и одиночные дефекты структуры. Представлено описание модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) в рамках полуэмпирической расчетной схемы MNDO [9,10], позволяющей корректно

учитывать кривизну поверхности и протяженность нанотрубок, и расчетный метод теории функционала плотности DFT [11].

В третьей главе представлены результаты исследования поверхностно-модифицированных углеродных нанотрубок типов (n, n) и $(n, 0)$. Рассматриваются способы насыщения внешней поверхности УНТ атомарным водородом, в результате которого происходит перераспределение электронной плотности в системе и на поверхности появляется свободный носитель положительного заряда – протон. Изучаются возможные механизмы миграции протона. Обсуждаются особенности этого процесса для углеродных и борных нанотрубок. Здесь же изучаются процессы взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с фрагментами оксида железа (II, III) двух- и трехвалентного FeO, Fe₂O₃ и комплексом этих оксидов Fe₃O₄, обеспечивающего создание упорядоченной структуры нанотруб в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля определенной направленности. Приводятся результаты исследования топологии образцов магнитной пленки с ориентированными нанотрубками с использованием атомно-силового микроскопа.

Четвертая глава посвящена теоретическому исследованию структурно-модифицированных углеродных нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода поверхности атомами бора. Изучаются особенности адсорбции атомарного водорода на поверхности такой модифицированной системы. Особое внимание уделено изучению процесса возникновения вакансионного дефекта на поверхности боросодержащих углеродных нанотрубок и механизмам миграции вакансии. Проводится сравнительный анализ характеристик, описывающих движение вакансии в структурно-модифицированный и немодифицированных углеродных нанотрубках.

В главе 5 диссертации представлены результаты исследования механизмов создания гранично-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок, заключающихся в насыщении открытой границы тубулена отдельными атомами (например, кислородом) и функциональными группами –

гидроксильной, карбоксильной, аминной или нитрогруппой. Обсуждается влияние граничной модификации на процесс капиллярного заполнения углеродных нанотрубок атомарным водородом. Исследуется активность зондовых систем на основе УНТ, гранично-модифицированных группами COOH, NH₂ и NO₂, в отношении атомов и ионов щелочных металлов. На основе анализа особенностей процессов взаимодействия зондовых наносистем с выбранными элементами делается вывод о возможности многократного использования такой системы.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в построении геометрических моделей нанотрубок, проведении теоретических исследований, написании статей. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Белоненко М.Б. и членами научного коллектива Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Волгоградского государственного университета.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» («Fullerenes and Atomic Clusters») (2005, 2007, 2009, 2011, С.-Петербург); Международной конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» (2008, Волгоград); V Российско-японском семинаре «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники» (2007, Саратов), Международной конференции по наноструктурам самосборки (International Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» (Nanoscience & Nanotechnology) (2012, 2015, Фраскати, Италия); Международной конференции «Европейский полимерный конгресс» (European Polymer Congress) (2012, Пиза, Италия); Международной конференции «Перспективные

углеродные наноструктуры» (Advanced Carbon Nanostructures) (2013, 2015, С.-Петербург); Международной конференции «Международный Вакуумный Конгресс» (International Vacuum Congress) (2013, Париж, Франция); X Международной Конференции «Перспективные технологии, приборы и аналитические системы для науки материалов и наноматериалов» (Advanced technologies equipment and analytical systems for material science and nanomaterials) (2013, Алматы, Республика Казахстан, 2015, Усть-Каменогорск, Казахстан, 2016, Курск), 31-ой Европейской конференции по поверхностной науке (31st European Conference on Surface Science ECOS-31) (2015, Барселона, Испания), XXV Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (2015, Туапсе), 2-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов» (2015, Курск), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Материалы работы использовались при выполнении проектов: Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009 – 2011); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» (2012-2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств наноструктур» (2012-2014), Государственный заказ Министерства образования и науки № 252 «Исследование строения физико-химических

свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе, полимерных наносистем».

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 40 научных работ, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи в зарубежных журналах, включенных в базы SCOPUS и Web of Science, и 1 статья в российском журнале, входящем в российскую базу цитирования WoS.

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

1.1 Структура углеродных нанотрубок

В процессе синтеза фуллеренов из графита образуются различные структуры, составленные, как и в случае графита, из шестичленных колец углерода. Среди них выделяются нанотрубки, или тубулены [1-4]. Углеродные нанотрубки были открыты и описаны в 1991 году японским исследователем С. Ииджимой. Нанотрубки – это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и обычно заканчивающиеся полусферической головкой. Их поверхность выполнена правильными шестичленными углеродными циклами (гексагонами).

В зависимости от условий получения образуются однослойные или многослойные тубулены, имеющие открытые или закрытые концы. Однослойные нанотрубки ОСНТ (single-walled nanotubes - SWNT) состоят из одной оболочки атомов углерода, а многослойные МСНТ (multi-walled nanotubes – MWNT) состоят из множества сгруппированных углеродных трубок. Принятая в настоящее время классификация [1-4] опирается именно на этот принцип подразделения тубулярных структур. Наиболее распространенные формы нанотрубок – протяженные многослойные структуры с закрытыми концами: протяженные поверхности образованы гексагонами, а повороты, приводящие к закруглению концов трубок и их закрытию, – пятичленными графитовыми кольцами (пентагонами).

Структуру тубуленов обычно описывают в терминах бесконечных цилиндрических поверхностей, на которых расположены атомы углерода, связанные в единую сеть с гексагональными ячейками – sp^2 -сетку. Взаимная ориентация гексагональной сетки и продольной оси нанотрубки определяет

очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность нанотрубки характеризуется двумя целыми числами (n,m) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом Θ (угол ориентации), образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\Theta = 0$ и $\Theta = 30^\circ$, что соответствует хиральности $(n,0)$ и (n,n) .

На рис. 1.1 представлена идеализированная модель однослойной нанотрубки. Такая трубка заканчивается полусферическими вершинами, содержащими наряду с правильными шестиугольниками также по шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает их диаметр.

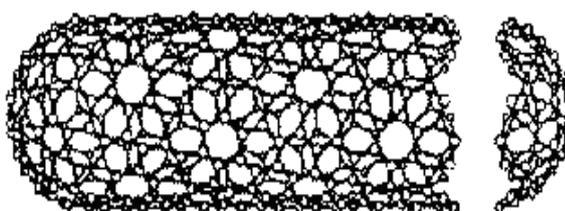


Рис. 1.1. Атомная структура замкнутых однослойных углеродных нанотрубок.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 1.2. Структура типа «русской матрешки» представляет собой совокупность коаксиально вложен-

ных друг в друга однослойных нанотрубок (рис. 1.2, а). Другая разновидность этой структуры, показанная на рис. 1.2, б, представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведённых структур (рис. 1.2, в), напоминает свиток. Для всех приведённых структур расстояния между соседними графитовыми слоями близко к величине 0,34 нм, т.е. расстоянию между соседними плоскостями графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

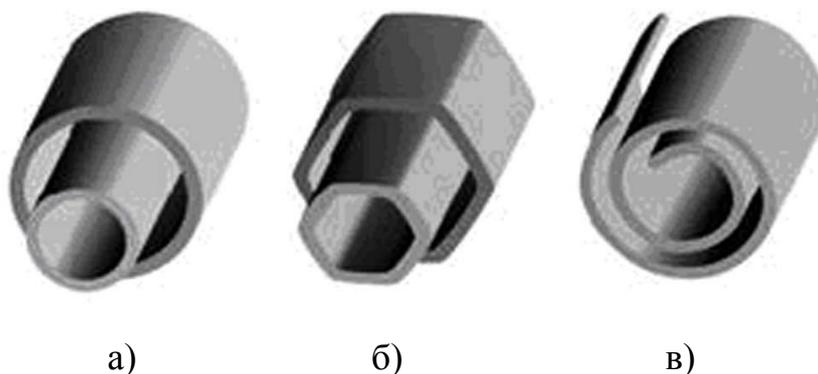


Рис. 1.2. Возможные структуры многослойных НТ: а) «русская матрешка»; б) шестигранная призма; в) свиток.

1.2 Виды углеродных нанотрубок

Все нанотрубки можно разделить на два вида – ахиральные и хиральные (n,m) , где $n > m$. Пользуясь определением хиральности, можно сказать, что хиральные тубулены имеют винтовую симметрию, ахиральные – цилиндрическую и разделяются на два типа: в первом из них два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра – это так называемые «zig-zag» нанотрубки; во втором – два ребра каждого гексагона перпендикулярны оси цилиндра – это «arm-chair» трубки. Структуры нанотрубок, отвечающие конфигурациям «zig-zag» и «arm-chair», показаны на рис. 1.3.

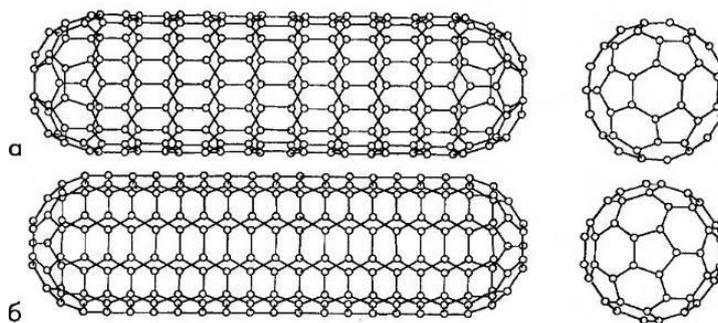


Рис. 1.3. Идеализированные модели однослойных нанотрубок: а) типа «zig-zag», б) типа «arm-chair».

В общем случае углеродные нанотрубки могут быть описаны заданием хирального вектора C_h :

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1.1)$$

диаметра трубки d_t , хирального угла Θ и основного вектора трансляции T (рис. 1.4). Вектор C_h связывает два кристаллографически эквивалентных состояния O и A на двумерной (2D) графеновой плоскости, в которых расположены атомы углерода [40]. На рис. 1.4 показан хиральный угол Θ нанотрубки типа «zig-zag» ($\Theta = 0$) и единичные векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 гексагональной решетки. Тубулену «arm-chair» соответствует угол $\Theta = 30^\circ$. Ансамбль возможных хиральных векторов может быть задан уравнением (1.1). Каждая пара символов (n,m) определяет различный способ скручивания графеновой поверхности в углеродную нанотрубку. Различия в хиральном угле Θ и в диаметре тубулена d_t приводят к различиям в свойствах углеродных нанотрубок. В символике (n,m) , используемой для точного определения хирального вектора C_h в (1.1), обозначение (n,m) относится к тубуленам, обладающим хиральной симметрией, $(n,0)$ обозначает «zig-zag» тубулены, а (n,n) – «arm-chair» тубулены, причем чем больше величина n , тем больше диаметр. Как $(n,0)$, так и (n,n) трубки обладают исключительно высокой симметрией, и плоскость зеркальной симметрии перпендикулярна оси тубулена [12].

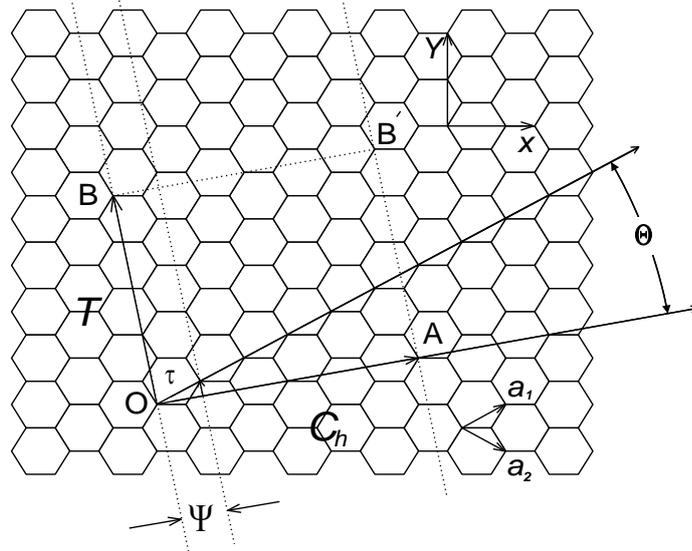


Рис. 1.4. Основные параметры решетки нанотрубуленов: C_h – хиральный вектор, определенный единичными векторами a_1 и a_2 ; Θ – хиральный угол; T – вектор решетки одномерной элементарной ячейки; Ψ – угол вращения; τ – вектор трансляции, задающий операцию симметрии $R = (\Psi|\tau)$.

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (n,m) однозначным образом определяют ее диаметр d . Эта связь имеет следующий вид:

$$d_t = C_h / \pi = a_{c-c} \sqrt{3} (n^2 + mn + m^2)^{1/2} / \pi, \quad (1.2)$$

где a_{c-c} – расстояние между ближайшими атомами углерода (1.421 Å в графите), C_h – длина хирального вектора. Хиральный угол Θ задается выражением:

$$\Theta = \tan^{-1}[-\sqrt{3}m/(m+2n)] \quad (1.3)$$

Электронные и колебательные свойства УНТ существенным образом зависят от типа трубок. Чтобы изучить свойства углеродных нанотрубок как одномерных (1D) систем, необходимо определить вектор решетки T , направленный вдоль оси тубулена нормально хиральному вектору C_h (см. рис. 1.4). Вектор T хирального тубулена, как функция n и m , может быть записан в виде:

$$\mathbf{T} = [(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2] / d_k, \quad (1.4)$$

$|\mathbf{T}| = \sqrt{3} C_h / d_k$, C_h дается уравнением (1.2), а для величины d_k справедливо:

$$d_k = \begin{cases} d, & \text{если } n - m \text{ не кратно } 3d \\ 3d, & \text{если } n = m \text{ кратно } 3d \end{cases}, \quad (1.5)$$

где d - наибольший общий делитель (n,m) .

1.3 Электронная структура углеродных нанотрубок

Свойства углеродных нанотрубок, прежде всего, зависят от природы химической связи между атомами углерода. Поскольку углеродная нанотрубка может быть представлена как свернутый в цилиндр графитовый лист, очевидно, что типы связей этих структур подобны. Конфигурация электронных оболочек атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. В графите происходит sp^2 -гибридизация электронных оболочек, т. е. объединение одной s -орбитали и двух p -орбиталей, дающее в результате три sp^2 -гибридизованные орбитали, повернутые друг относительно друга на 120° в плоскости (рис. 1.5). Лежащие в плоскости σ -связи отвечают за сильное ковалентное связывание между атомами, в то время как π -связи, расположенные нормально, за слабое взаимодействие между слоями графита [13].

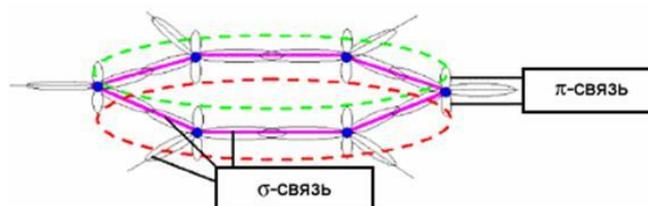


Рис. 1.5. Схематическое представление химической связи между атомами углерода в графитовом слое.

Расчеты [14-16] показывают, что все «arm-chair» тубулены имеют металлическую проводимость. Что же касается тубуленов $(n,0)$, то только у трети наблюдается металлическая проводимость. Другие две трети тубуленов типа «zig-zag» имеют полупроводниковую проводимость. Удивителен факт, что рассчитанные структуры нанотрубок $(n,0)$ могут быть как металлически-

ми, так и полупроводящими в зависимости от выбора n , хотя нет различия в локальной химической связи между атомами углерода в тубуленах и нет допирующих примесей, обеспечивающих полупроводимость.

Металлическая проводимость в тубуленах появляется при выполнении следующего условия:

$$2n + m = 3q, \quad (1.6)$$

где n и m – пары чисел (n,m) , определяющие диаметр тубулена и хиральный угол через уравнения (1.2) и (1.3), q – целое число. Если уравнение (1.6) не выполняется или $2m - n \neq 3q$, то тубулен является полупроводником.

Используя сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), можно определить электрические свойства нанотрубок. С помощью острия СТМ удается подцепить одну трубку и вытянуть ее из массива (рис. 1.6). Нанотрубка при этом удерживается на острие за счет сил Ван-дер-Ваальса. Теперь к острию микроскопа и массиву нанотрубок, расположенному на проводящей подложке, можно приложить напряжение и измерить ток в цепи. Вопрос о зависимости между геометрической и электронной структурой нанотрубок был решен методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [17]. Для индивидуальных трубок удалось определить атомную структуру (геометрию – по топографическим изображениям) и электропроводность (по зависимости тока через нанотрубку от напряжения смещения). В ряде работ также сообщается о возможности определить хиральный угол углеродного тубулена [18,19]. В полупроводниковых нанотрубках ширина запрещенной зоны оказалась обратно пропорциональна диаметру трубки. Некоторые работы посвящены исследованию свойств нанотрубок в магнитных полях [20]. Определены магнетосопротивления нанотруб и пучков нанотруб, магнитная восприимчивость образцов, содержащих множество пучков тубуленов, помещенных в магнитные поля различной ориентации при различных температурах. Эти измерения показали, что величина χ для углеродных нанотруб большая и характеризует тубулен как диамагнетик.

1.4 Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела. Результаты исследований углеродных нанотрубок указывают на их необычные свойства. Некоторые свойства однослойных нанотрубок приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые свойства однослойных нанотрубок.

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение с известными данными
<i>Характерный размер</i>	Диаметр от 0,6 до 1,8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
<i>Плотность</i>	1,33-1,4 г/см ³	Плотность алюминия 2,7 г/см ³
<i>Прочность на разрыв</i>	45 ГПа	Самый прочный сплав стали разламывается при 2 ГПа
<i>Упругость</i>	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен
<i>Плотность тока</i>	Оценки дают до 1Г А/см ²	Медные провода выгорают при 1 МА/см ²
<i>Автоэмиссия</i>	Активируются при 1-3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50 - 100 В и недолговечны
<i>Теплопроводность</i>	Предсказывают до 6000 Вт/мК	Чистый алмаз имеет 3320 Вт/мК
<i>Стабильность по температуре</i>	До 2800 °С в вакууме и 750 °С на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600 – 1000 °С

Проводящие свойства нанотрубок

Малый диаметр и большая длина углеродных нанотрубок указывают на то, что они наиболее близки по своей структуре к идеальным одномерным

системам. Поэтому углеродные тубулены - идеальные объекты для проверки теории квантовых явлений, в частности, квантового транспорта в низкоразмерных твердотельных системах. Следует отметить, что проводимость нанотрубок является одним из основных свойств, определяющих функциональное использование этих объектов, и, бесспорно, занимает лидирующую позицию по числу теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованиям этого явления. Теоретические и экспериментальные исследования электрических и магнитных свойств нанотрубок обнаружили ряд эффектов, которые указывают на квантовую природу переноса заряда в этих молекулярных проводниках и могут быть использованы в электронных устройствах [1-4, 21-25].

Экспериментально был установлен баллистический перенос электронов в нанотрубках, т.е. перенос без рассеяния электронов и потерь энергии. Попытка измерения сопротивления индивидуальной нанотрубки и контактных сопротивлений на границе с тоководами предпринята в работах [24,25]. В качестве локального вольтметра использовался наконечник атомного силового микроскопа. Наконечник, к которому прикладывалось напряжение, сканировал поверхность нанотрубки, при этом измерялась сила, возникающая между наконечником и образцом. Определенное таким методом удельное сопротивление многослойной трубки диаметром 9 нм оказалось равным $10 \text{ кОм} \cdot \text{мкм}^{-1}$. Аналогичные измерения, выполненные для однослойной углеродной нанотрубки с металлической проводимостью, дают оценку ее сопротивления 3 кОм. Полученное значение проводимости такой нанотрубки указывает на баллистический механизм переноса заряда. Значительно более высокое сопротивление ($\sim 60 \text{ МОм}$) имеет полупроводниковая однослойная трубка. Анализ результатов измерений показал, что сопротивление полупроводниковых тубуленов определяется наличием барьеров, расположенных примерно через каждые 100 нм вдоль длины нанотрубки.

Широкие перспективы использования нанотрубок в материаловедении открываются при капсулировании внутрь углеродных нанотрубок сверхпро-

водящих кристаллов (например, TaC). Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов показали, что капсулированные нанокристаллы переходят в сверхпроводящее состояние при $T = 10$ К. Возможность получения сверхпроводящих кристаллов, капсулированных в нанотрубки, позволяет изолировать их от вредного воздействия внешней среды, например, от окисления, открывая тем самым путь к более эффективному развитию соответствующих нанотехнологий.

Большая отрицательная магнитная восприимчивость нанотрубок указывает на их диамагнитные свойства. Предполагают, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по их окружности. Величина магнитной восприимчивости не зависит от ориентации образца, что связано с его неупорядоченной структурой. Отличие температурной зависимости магнитной восприимчивости нанотрубок от данных для других форм углерода указывает на то, что углеродные нанотрубки являются отдельной самостоятельной формой углерода, свойства которой принципиально отличаются от свойств углерода в других состояниях.

Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

Эмиссионные свойства нанотрубок

Углеродные нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками, что определяется в первую очередь тем, что благодаря высокому аспектному отношению L/R электрическое поле в окрестности нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему значение отношения падения напряжения к величине межэлектродного промежутка. В результате эмиссионные свойства нанотрубок проявляются при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических острий [26]. Холодные эмиттеры на нанотрубках – ключевой элемент плоского телевизора будущего; они заменят горячие эмиттеры со-

временных электронно-лучевых трубок и позволят избавиться от гигантских и небезопасных разгонных напряжений 20 - 30 кВ.

Результаты изучения автоэмиссионных свойств материала, где нанотрубки были ориентированы перпендикулярно подложке, оказались весьма интересными для практического использования. Достигнутые значения плотности тока эмиссии составляют порядка 0,5 мА/мм². Высокие значения тока эмиссии были получены, когда однослойные нанотрубки диаметром 0,8 - 1 нм скручивали в жгуты диаметром 10 - 30 нм (в процессе роста) и наносили на кремниевую подложку. В качестве анода использовали молибденовый стержень, отстоящий от поверхности пленки на расстоянии 15 мкм. Автоэлектронная эмиссия наблюдалась при напряженности электрического поля E , равной $1,6 \cdot 10^4$ В/см. Полученные данные позволяют рассматривать углеродные нанотрубки как лучший материал для автоэмиссионных катодов.

Эмиссионные свойства зависят не только от геометрии индивидуальной нанотрубки, но также и от того, в каком окружении она находится. При тесном расположении большого числа одинаковым образом ориентированных нанотрубок коэффициент усиления электрического поля значительно меньше, чем в случае индивидуальной трубки, которая имеет вид острой неровности над плоской поверхностью подложки [27]. Существует оптимальное среднее расстояние между трубками (около 2 мкм), при котором достигается максимальное значение плотности тока эмиссии. Исследования электронной эмиссии индивидуальной нанотрубки свидетельствуют о возможности создания электронных микроскопов нового поколения.

Капиллярные эффекты в нанотрубках

Чтобы наблюдать капиллярные эффекты, необходимо открыть нанотрубки, то есть удалить верхнюю часть - крышечки. Один из способов удаления крышечек заключается в отжиге нанотрубок при температуре 850 °С в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь разрушения закрытых концов нанотрубок - выдержка в концентрированной азотной

кислоте в течение 4,5 ч при температуре 240 °С. В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми [28,29].

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в полость нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Затем проводят отжиг при 400 °С в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом, были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо.

Возможность заполнения пустот углеродных нанотрубок различными металлами открывает новые интересные перспективы в физике магнетизма, электропроводности и сверхпроводимости. Наряду с металлами углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами [30,31].

Сорбционные свойства углеродных нанотрубок

Замечательная особенность углеродных нанотрубок связана с их уникальными сорбционными характеристиками. Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик [32]. Высокая сорбционная способность графитовой поверхности и возможность заполнения углеродных нанотрубок различными веществами позволяют, с одной стороны, влиять на их физико-химические свойства, а с другой стороны, создавать устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления или в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графит-

товая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать углеродные нанотрубки как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени. В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе тубуленов. Это приведет к созданию нового типа автомобильных двигателей, использующих в качестве топлива водород и отличающихся высокой степенью экологической безопасности [30], использованию в качестве экологически чистого топлива в силовых установках на топливных элементах (согласно требованиям Международного энергетического агентства системы хранения должны содержать не менее 5 масс. % водорода и выделять его при температуре не выше 373 К).

Исключительная сорбционная активность УНТ позволяет использовать их и как уникальные сорбенты. Так, нами предложен способ создания фильтров на основе нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей от нежелательных примесей и тяжелых спиртов [118].

Нанотрубки значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатой температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с графитом. Более того, при получении однослойных трубок образуются «связки», представляющие собой плотно упакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет $3,4 \text{ \AA}$, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная укладка нанотрубок увеличивает аккумулялирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных углеродных нанотрубок обеспечивает аккумулялирование в количестве 3,3 вес. %. Объемы пустот добавляет к этой величине еще 0,7 вес. %, что доводит полную долю аккумулялирования до 4 вес. %. Эта теоретическая оценка была подтверждена экспериментальными данными [33].

Интерес к сорбционным свойствам углеродных нанотрубок обусловлен тремя важными обстоятельствами. Во-первых, углеродная нанотрубка выполнена из графитовой поверхности, высокие сорбционные характеристики которой были известны еще задолго до открытия тубуленов. Во-вторых, материал, составленный из углеродных нанотрубок, благодаря своей структуре обладает высокой удельной поверхностью, что делает его привлекательным объектом для проведения гетерогенных электрохимических процессов. Наконец, третьей, и наиболее важной особенностью, отличающей углеродные тубулены от других известных материалов, является наличие в нанотрубке внутренней полости, поперечный размер которой обычно превышает размер молекулы. Указанное свойство нанотрубок открывает возможности создания нового класса объектов, представляющих собой нанотрубки, заполненные газообразным, жидким или твердым веществом [34]. Подобные объекты по своим свойствам отличаются как от полых нанотрубок, так и от заполняющих их веществ, поэтому здесь можно говорить о значительном расширении класса наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами. Так, нанотрубка, заполненная проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, может рассматриваться как наиболее миниатюрный из всех известных в настоящее время соединительных элементов микроэлектроники.

Высокая чувствительность электронных характеристик углеродных нанотрубок к наличию на их поверхности сорбированных молекул или радикалов наводит на мысль о возможности создания на этой основе высокочувствительного сверхминиатюрного сенсора, позволяющего регистрировать присутствие в атмосфере малейших примесей. Такая возможность была, в частности, исследована экспериментально в работе [35]. В качестве индикатора присутствия сорбированных на поверхности тубуленов молекул использовалось значение термоЭДС образца. Значительные различия в зависимостях термоЭДС от концентрации сорбируемых молекул, наблюдаемые для молекул различного типа, открывают возможность создания достаточно про-

стого и высокоэффективного сенсора на основе углеродных нанотрубок. Приборы такого типа нашли бы свое применение при поиске полезных ископаемых, в системах аварийной защиты больших предприятий и, в частности, атомных электростанций от газовых выбросов, в системах контроля выхлопа автомобилей и многих других.

1.5 Заполненные углеродные тубулены

В работе [10] были проведены исследования электронной структуры тубуленов, заполненных атомами щелочных и щелочно-земельных металлов. Обнаружен эффект «металлизации» полученной структуры (исчезновение полупроводящей щели, имеющейся у чистых углеродных нанотрубок). Справедливость полученных выводов была подтверждена экспериментально [36,37].

Заполнение нанотрубок различными веществами стало возможным после разработки метода раскрытия одного из концов нанотрубки, основанного на воздействии сильного окислителя [29]. При этом проникновение внутрь многослойной нанотрубки с раскрытым концом жидкого легкоплавкого металла (например, свинца) происходит за счет эффекта капиллярного втягивания. Наличие свинца внутри нанотрубок устанавливалось методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии. Как показали измерения, диаметр самой тонкой свинцовой проволоочки, образованной внутри нанотрубки в результате эффекта капиллярного втягивания, составил 1,5 нм.

Наряду с жидкими материалами, углеродные нанотрубки могут быть заполнены, как было сказано ранее, газообразными веществами.

В работе [38] описан способ капсулирования металлов в нанотрубках простым введением этих элементов в электроды в течение синтеза тубулена. В [88; 89] представлены результаты заполнения нанотрубок целым рядом металлов (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, Sn, Ta, W, Gd, Dy, Yt) способом, предложенным в [36,37]. Следует отметить, что свойства металла внутри нанотрубки из-за малости её размера отличаются от свойств макроскопиче-

ского металла, а взаимодействие с углеродом ведет к дополнительному изменению его свойств. Методом дифракции электронов показано, что возможно заполнение не только чистыми металлами, но и их карбидами [38]. В некоторых случаях карбидная фаза может быть идентифицирована (Fe_3C , Ni_3C , TiC и др.).

Наиболее универсальным методом получения нанотубулярных композитов в настоящее время остаётся их каталитический синтез, когда образование тубуленов и их заполнение происходят одновременно. В результате удаётся избежать ограничений, присущих способу капиллярного наполнения труб, и получать нанотрубчатые системы, заполненные как металлами, так и их соединениями – карбидами, оксидами и т.д.

1.6 Сенсорные свойства углеродных нанотрубок и газовые сенсоры на основе УНТ

Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [39]. Основным принципом их действия является адсорбция, при которой адсорбирующаяся молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки, что приводит к изменениям электрических свойств УНТ, которые могут регистрироваться. Существуют газовые сенсоры на основе чистых УНТ, включая однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, а также на основе нанотрубок, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов.

Во многих работах описывается, что однослойные УНТ чувствительны к газам NO_2 , NH_3 и некоторым летучим органическим соединениям за счет изменения проводящих свойств нанотрубок при адсорбции молекул газа на их поверхности [40,41]. Так, Ли и соавт. создали сенсор для обнаружения газов и органических паров при комнатной температуре, который обладает пределом обнаружения, равным 44 части на миллиард для NO_2 и 262 части на миллиард для нитротолуола. Время восстановления датчика составляло примерно 10 часов из-за большой энергии связи между УНТ и определяемыми

газами. Это время сокращали до 10 минут при воздействии ультрафиолетового излучения, которое облегчало десорбцию молекул газа [42].

Эти же газы определялись и с помощью описанного в [43] газового сенсора на основе полевого транзистора, в котором использовалась одна полупроводящая однослойная углеродная нанотрубка в качестве канала проводимости. Время срабатывания устройства составляло несколько секунд, а отклик, определяемый как соотношение между сопротивлением до и после воздействия газа, был равен примерно 100-1000 частей на миллион для NO_2 . Для объяснения действия такого датчика были предложены три модели: 1 - перенос заряда между нанотрубкой и молекулой, адсорбированной на ее поверхности, 2 - молекулярное стробирование неполярных молекул, таких как NO_2 , которое приводит к сдвигу порога проводимости УНТ, 3 - изменение барьера Шоттки между нанотрубкой и электродами [44,45]. В сенсорах на транзисторе энергетический барьер, который надо преодолеть при адсорбции на УНТ молекулам NH_3 [46] или NO_x [47], может быть уменьшен при задании положительных значений напряжения на затворе, что приводит к туннелированию электрона через узкий барьер.

Для уменьшения времени восстановления датчика после регистрации газа в результате сорбции учеными предпринимались попытки по ускорению десорбции газа путем нагревания сенсорных датчиков. Так в [48] описывается работа датчика на основе однослойной углеродной нанотрубки для определения NH_3 . При воздействии газа происходит перенос электронов от NH_3 к трубке, в результате чего образуется область пространственного заряда на поверхности полупроводниковой УНТ, что увеличивает электрическое сопротивление. Состояние насыщения устанавливается при концентрации около 40 частей на миллион. Датчик полностью восстанавливается до исходного состояния при 80 °С.

Обсуждаются возможности создания сенсоров на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [49]. Были зафиксированы изменения сопротивления, связанные с проводимостью р-типа в полупроводниковых

МУНТ и формированием барьеров Шоттки между металлическими и полупроводящими нанотрубками при адсорбции газов. В работе [50] описывается сенсор на основе ультратонких пленок УНТ, который использовался для определения NO_2 и NH_3 при комнатной температуре. Авторы предложили способ создания пленок толщиной ~ 5 нм с высокой плотностью нанотрубок, что и обеспечивало высокую чувствительность и воспроизводимость датчика: 1 часть на миллион для NO_2 и 7 частей - для NH_3 . Десорбция газов ускорялась при воздействии ультрафиолетового излучения.

Модификация УНТ функциональными группами, металлическими наночастицами, оксидами и полимерами изменяет электронные свойства нанотрубок и повышает селективность и ответ на конкретные газы при том, что взаимодействие молекул-мишеней с функциональными группами или добавками очень разные. Во многих работах для модифицирования УНТ используют карбоксильную $-\text{COOH}$ группу, которая создает реакционноспособные участки на концах и боковых стенках УНТ, на которых происходит активное взаимодействие с различными соединениями. Фу и соавт. [51] показали, что датчики, изготовленные из карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок, чувствительны к CO с пределом обнаружения 1 части на миллион, в то время как чистые однослойные УНТ на этот газ не реагировали. В [52] исследовали чувствительность однослойных углеродных нанотрубок, функционализированных аминогруппой $-\text{NH}_2$, к газу NO_2 . Аминогруппа играет роль переносчика заряда полупроводящей УНТ, благодаря которому количество электронов, переносимых от нанотрубки к молекуле NO_2 , увеличивается.

Существуют также газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами, которые хорошо работают при комнатной температуре [53,54]. Они могут быть использованы как кондуктометрические, потенциометрические, амперометрические и вольтамперометрические преобразователи для обнаружения широкого спектра газов. Дж. Им [55] описал работу интегрированной системы на основе однослойной углеродной нанотрубки и по-

лимерной целлюлозы, слой которой располагался на поверхности проводящей УНТ, которая выступала в качестве газового сенсора для определения паров бензола, толуола и ксилола.

Существуют газовые сенсоры на основе УНТ, модифицированных металлическими наночастицами [56]. В работе [57] описывают два метода функционализации ОУНТ палладием для изготовления датчиков водорода. Нанотрубки могут быть либо химически функционализированы Pd, либо покрываться распыленным металлом. Для создания газовых сенсоров на основе УНТ могут быть использованы и другие металлы. Кумар и др. [58,59] изготовили датчики на основе многослойных нанотрубок, функционализированных Pt или Pd. Они показали высокую чувствительность к H₂ и обратимость при комнатной температуре. Время отклика и время восстановления - 10 минут для функционализированных Pd и 15 минут для Pt, соответственно. Еще один сенсор для детектирования водорода был изготовлен на основе однослойной углеродной нанотрубки, декорированной золотыми частицами, о чем сообщается в работе [60]. В [61] сообщается о газовых датчиках на основе однослойных нанотрубок, модифицированных Au, Pt, Pd, Rh. Разница в каталитической активности наночастиц металла определяет селективность сенсоров при обнаружении H₂, CH₄, CO, H₂S, NH₃ и NO₂. В работе [62] описана работа высокоэффективного газового сенсора на основе композиционного материала состава «МУНТ – Pt», чувствительного к толуолу C₇H₈. Были получены ответы датчика при концентрации 1 часть на миллион при температуре 150°C. Эффективность этого датчика существенно превышает эффективность сенсоров, описанных в более ранних работах, например, в [63].

Сообщается также о создании газовых сенсоров на основе УНТ и наноструктурированных оксидов металлов [64-66]. Сенсоры, модифицированные SnO₂ или TiO₂, могут обнаружить такие газы, как NO₂, CO, NH₃ и пары этанола при низких рабочих температурах. Нанотрубки в матрице оксидов металлов обеспечивают основные проводящие каналы, которые эффективно

изменяют проводимость композита при адсорбции газа. Время восстановления зависит от силы связи газовых молекул с поверхностью УНТ.

В ряде работ рассматриваются газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок, содержащих различные дефекты поверхности. Например, в работе [67] описываются сенсоры на основе углеродных нанотрубок, допированных бором и азотом, которые были использованы для определения малых концентраций NO_2 , CO , C_2H_4 и H_2O при комнатной температуре и при 150°C . Обнаружено, что допированные азотом УНТ более чувствительны к диоксиду азота и оксиду углерода, а допированные бором трубки – к этилену. Все нанотрубки высокочувствительны к изменению влажности. Ким и соавт. [68] создали датчики на основе однослойных углеродных нанотрубок, содержащих вакансионные дефекты поверхности, которые образовывались в результате действия высоких температур в диапазоне $300\text{--}800^\circ\text{C}$. Была измерена активность таких сенсоров в отношении NO_2 , NH_3 и H_2 и доказана более высокая чувствительность датчиков с дефектами по сравнению с бездефектными при комнатной температуре. Авторы предполагают, что некоторые газовые молекулы адсорбируются на поверхности нанотрубки, а некоторые – в отверстиях на стенках нанотрубок, созданных при тепловом воздействии.

Несмотря на имеющиеся эксперименты по созданию газовых сенсоров на основе модифицированных УНТ последовательного изучения механизмов их действия до настоящего времени не выполнено.

1.7 Полимерные композиты, содержащие углеродные нанотрубки

Полимерные материалы обладают рядом характеристик, благодаря которым находят широчайшее применение практически во всех областях, во многих технологических процессах и инженерных конструкциях. Одним из способов улучшения их характеристик является добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок, которые придают полученному материалу новые свойства, обусловленные уникальными характеристиками УНТ. Подробный обзор, посвященный описанию свойств полимеров, допированных

углеродными нанотрубками, представлен в работе [69]. Поскольку нанотрубки обладают выдающимися механическими характеристиками (например, модуль Юнга однослойной УНТ достигает значений порядка ТПа [70]), то создавая композитные материалы на основе полимеров с присадками УНТ, можно получать системы, обладающие улучшенными механическими характеристиками.

Помимо уникальных механических характеристик УНТ обладают хорошей электропроводностью, поэтому их введение в полимеры придает композитному материалу проводящие свойства, что обеспечивает новые возможности применения таких материалов. Удельная электропроводность углеродных нанотрубок достигает значений 10^6 Ом.м⁻¹[71], что на 15-20 порядков превышает значения, характерные для полимеров. Поэтому достаточно небольшого количества УНТ, добавленных в полимерную матрицу, чтобы полимер стал проводящим. При малом количестве нанотрубок перенос заряда в композите осуществляется по проводящим каналам, образующимся при контакте УНТ в полимерной матрице.

Для создания таких композитов необходимо добиться хорошего сопряжения между поверхностью нанотрубок и материалом полимерной матрицы. Необходимо обеспечить химическую связь между поверхностью УНТ и полимером, что требует поверхностной функционализации нанотрубок. На решение этой проблемы направлены сейчас усилия множества научных коллективов мира. Поэтому необходимы исследования способов модифицирования УНТ и изучения характеристик модифицированных систем на основе углеродных нанотрубок, что и было сделано в процессе выполнения данной работы.

Итак, углеродные нанотрубки – это богатейший материал, применение которого возможно во многих областях науки, техники и технологии [124,127,134].

ГЛАВА 2

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В данной главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в настоящей работе для описания модифицированных нанотубулярных систем.

2.1 Модель молекулярного кластера

При расчете электронной структуры твердых тел широко используются различные квазимолекулярные модели. С их помощью получают основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в твердом теле, исходя из его небольшого фрагмента – молекулярного кластера. Принципиальная возможность применения квазимолекулярных моделей для твердых тел обусловлена тем, что при расчете электронной структуры как молекул, так и твердых тел рассматривают систему электронов и ядер, взаимодействие которых между собой определяет ее свойства [72-76].

Модель молекулярного кластера связана с выделением в твердом теле фрагмента и расчетом его электронной структуры на основе методов, разработанных в теории молекул. На линии оборванных связей помещают фиктивные атомы (псевдоатомы), стремясь учесть влияние ближайших соседей граничных атомов кластера [77].

Молекулярные системы содержат меньше атомов, чем реальные твердые тела, их группа симметрии беднее. Поэтому применение молекулярных моделей в теории электронной структуры твердых тел должно быть обусловлено физической сущностью рассматриваемой задачи. Применение квазимолекулярных моделей целесообразно прежде всего при исследовании тех явлений в твердых телах, которые не поддаются описанию в рамках зонной теории. К таким явлениям относятся адсорбция и катализ, связанные с процессами на поверхности кристаллов, существенные для практических

применений эффектов в твердых телах, обусловленные наличием примесей или дефектов структуры и др. [78-81]. В рамках квазимолекулярных моделей удается описать многие локальные свойства твердых тел такие, как перераспределение электронной плотности вокруг отдельного атома, характер его взаимодействия с ближайшими соседями. Эти свойства оказываются существенными для описания твердых тел с физически выделенным отдельным атомом или группой атомов (локальный центр, адсорбируемая молекула или атом и др.).

Выбор квазимолекулы, моделирующей кристалл, оказывается достаточно сложной задачей, решение которой невозможно в отрыве от учета симметрии рассматриваемых систем [82,83]. Обычно предполагается, что кластер, моделирующий кристалл, должен обладать точечной симметрией последнего. В соответствии с этим используется приближение «сфер взаимодействия»: в твердом теле выделяются центральный атом и несколько окружающих его координационных сфер.

Для достаточно больших кластеров одноэлектронные уровни образуют группы, которые можно отнести к валентной зоне кристалла и зоне проводимости. Получающаяся энергетическая щель между этими группами уровней сопоставляется с шириной запрещенной зоны.

Выбор способа задания граничных условий, как правило, определяется рассчитываемой системой и поставленной задачей. Часто применяется методика граничных атомов, которыми насыщаются оборванные внешние валентные связи кластера [84]. Для этого обычно используются одновалентные атомы, имеющие примерно ту же электроотрицательность, что и атомы кристалла. Такой подход с успехом применялся, например, в расчетах молекулярных кластеров алмаза и графита, в которых атомы водорода заменяли отсутствующие атомы кристалла. Подбор параметров для псевдоатомов проводится таким образом, чтобы были выполнены следующие условия: а) энергии молекулярных орбиталей (МО) кластера должны качественно правильно передавать характер энергетических зон кристалла; б)

должно правильно передаваться соотношение между зарядами на атомах, обусловленное стехиометрией кристалла; в) решение должно быть устойчиво при расширении кластера. Подобный подход приемлем, когда граничный атом кластера имеет одну разорванную связь. В случае, если граничный атом имеет две и более разорванные связи, применение метода замыкания их псевдоатомами становится затруднительным.

Итак, в пользу молекулярного кластерного метода можно привести следующие доводы: 1) задача расчета электронных состояний бесконечного твердого тела сводится к квазимолекулярной задаче; 2) кластерные подходы легко моделируют дефектные центры твердых тел и их поверхности; 3) рассматривая кластер как квазимолекулу, принципиально возможно учесть электростатическое взаимодействие выделенного фрагмента (кластера) с остатком твердого тела.

Недостатки молекулярных моделей: 1) если не принимать дополнительных мер, то в выделенном из твердого тела кластере существуют оборванные связи (нескомпенсированные валентности), что создает неэквивалентность идентичных атомов внутри и на границе кластера; 2) в энергетическом спектре кластера из-за существования границы возникают поверхностные состояния, не присущие объемной фазе твердого тела (эти состояния локализованы в запрещенной зоне и не имеют физического смысла); 3) при насыщении нескомпенсированных валентностей необходимым числом электронов кластер оказывается сильно заряженным, что приводит к искажению распределения электронной плотности; 4) применение кластерной модели для совершенного кристалла связано с принципиальными трудностями, обусловленными различием симметрии кристалла и кластера. Кластер имеет симметрию более низкую, чем симметрия кристалла, что затрудняет использование данного подхода в задачах, в которых существенное значение имеет симметрия выделенного центра и ближний порядок.

2.2 Полуэмпирический расчетный метод MNDO

Одним их расчетных методов, используемом в данной работе при расчете нанотубулярных систем, является полуэмпирический квантово-химический метод MNDO. Несмотря на то, что в настоящее время существуют более современные, в том числе неэмпирические методы расчета, схема MNDO по-прежнему востребована ввиду доказанной высокой точности расчетов для множества высокомолекулярных систем.

Метод **MNDO** (Modified Neglecting of Diatomic Overlap), или МПДП – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием, является полуэмпирическим методом расчета, в котором условие нулевого дифференциального перекрывания, предложенное Паризером, Парром, Поплом в 60-х г.г. [84,85], справедливо для всех атомных орбиталей (АО) χ_μ и χ_λ , принадлежащих разным атомам. Полагаются равными нулю все трех- и четырехцентровые интегралы, а остаются двухцентровые интегралы различных типов.

Пусть χ_μ и χ_ν – АО, принадлежащие атому А, а χ_σ и χ_λ – атому В, тогда матричные элементы гамильтониана будут иметь вид:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu', \nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu'\nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(P \text{ ЭЯ})} \left[\sum_{\lambda, \sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] \quad (2.2.1)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2.3.2)$$

Матричные элементы включают в себя следующие члены:

- одноцентровые энергии $U_{\mu\mu}$, которые представляют собой сумму кинетической энергии электрона на АО χ_μ атома А и потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром атома А;
- одноцентровые двухэлектронные кулоновские и обменные интегралы:

$$\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = g_{\mu\nu}, \quad \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = h_{\mu\nu}; \quad (2.2.3)$$

– двухцентровые одноэлектронные остовные резонансные интегралы:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2}(\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B) \cdot S_{\mu\lambda};$$

– потенциал $V_{\mu\nu,B} = -Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle$, который выражает взаимодействие между электроном, распределенным по $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$ атома А и остовом атома В;

– двухцентровые двухэлектронные интегралы отталкивания ($\mu\nu | \lambda\sigma$).

Полная энергия многоэлектронной системы:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} E_{AB}^N. \quad (2.2.4)$$

где E_{AB}^N – энергия отталкивания между остовами атомов А и В:

$$E_{AB}^N(\text{MNDO}) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \times \\ \times [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})], \quad (2.2.5)$$

где α_A и α_B – эмпирические параметры, зависящие от сорта атомов; s_A, s_B – s-функции на атоме А и В соответственно.

В (2.2.4) $H_{\mu\nu}$ – матричные элементы остовного гамильтониана, которые в схеме MNDO имеют вид:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} [-Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle], \quad (2.2.6)$$

$$H_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda}^{\alpha(AB)} \cdot S_{\mu\lambda}^B, \quad (2.2.7)$$

Одноцентровые члены $U_{\mu\nu}$, $g_{\mu\nu}$ и $h_{\mu\nu}$ вычисляются из спектроскопических данных.

Двухцентровые интегралы отталкивания ($\mu\nu | \lambda\sigma$) представляют энергию взаимодействия между зарядовыми распределениями $e\chi_{\mu}\chi_{\nu}$ на атоме А и $e\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}$ на атоме В. Они равны сумме всех взаимодействий между мультипольными моментами M_{lm} этих двух распределений зарядов, l – порядок мультипольного момента, а m – его ориентация. Основываясь на классической концепции, интегралы отталкивания выражаются в терминах операторов мультиполь-мультипольных взаимодействий $[M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B]$:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A M_{l_2 m}^B], \quad (2.2.8)$$

$$[M_{l_1 m}^A M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f(R_{ij}), \quad (2.2.9)$$

где i, j - точечные заряды взаимодействующих конфигураций атомов А и В, R_{ij} – расстояния между ними. Функция $f(R_{ij})$ выбирается на основании аппроксимации Дьюара-Сабелли-Клопмана [86,87]:

$$\boxed{\phantom{f(R_{ij}) = \left[R_{ij} + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^{-1} \right]^{-1}}} \quad (2.2.10)$$

или аппроксимации Матага-Нишимото:

$$f(R_{ij}) = \left[R_{ij} + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^{-1} \right]^{-1}, \quad (2.2.11)$$

где ρ_l для каждого элемента является характеристикой монополя, диполя и квадруполья ($l = 0, 1, 2$).

2.3 Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера

Характерной особенностью кристаллических твердых тел является периодичность их структуры, то есть структуру кристалла можно воспроизвести путем периодического повторения в пространстве соответствующих групп атомов. В основе периодической структуры любого кристалла лежит одна из кристаллических решеток Браве, которую можно определить как бесконечный набор точек (узлов), расположенных таким образом, что каждый ее узел имеет одинаковое и одинаковым образом ориентированное окружение. Такая эквивалентность узлов возможна лишь в бесконечно протяженной решетке, так как наличие границ обязательно приводит к различиям в окружении для узлов в объеме решетки и на ее границе. Трехмерную решетку Браве можно определить и как дискретное множество векторов, не лежащих в одной плоскости, три из которых являются основными. С помощью основных векторов трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ можно получить дискретный набор векторов кристаллической решетки:

$$\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа. Вектора \mathbf{a}_n называются векторами трансляции. При переносе решетки на вектор \mathbf{a}_n она переводится в неотличимое от исходного положение. Набор операций трансляции образует бесконечную дискретную группу симметрии бесконечного идеального кристалла – группу трансляции T_a . Основные векторы решетки определяют примитивную ячейку – параллелепипед с объемом $V_a = a_1 [a_2 a_3]$, поэтому в параллелепипеде с ребрами $N_i a_i$ ($i = 1, 2, 3$) содержится N примитивных ячеек, образующих так называемую основную область кристалла. Трансляция на любой из N векторов переводит эквивалентные точки кристалла из одной примитивной ячейки в другую в пределах основной области.

Возможно и другое понимание условия цикличности. Его выполнение означает, что противоположные грани основного параллелепипеда формально тождественны. При N_i последовательных трансляциях в направлении вектора \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) все точки основной области, проделав «полный оборот», переходят сами в себя. В теории твердого тела циклические граничные условия понимают, прежде всего, как математический прием, который оказывается удобным, если не изучаются поверхностные эффекты как таковые.

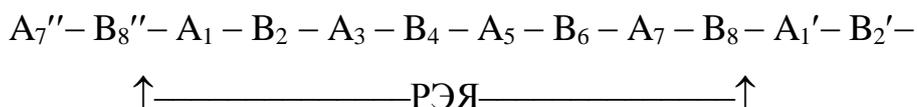
В зонной теории твердых тел вместо бесконечного кристалла обычно рассматривают циклическую систему достаточно больших размеров (основная область кристалла). Для каждой из циклических систем, содержащих конечное число атомов, можно указать свой «радиус взаимодействия» R_0 такой, что при построении матрицы гамильтониана учитываются для каждого атома лишь взаимодействия с атомами, попадающими в сферу с радиусом R_0 . Циклические системы строятся из целого числа примитивных (минимальных) ячеек, для каждой такой системы можно указать определенный R_0 , зависящий от размеров циклической системы и числа атомов в ячейке.

В расчетах регулярных (периодически повторяющихся) структур и взаимодействий молекул с поверхностью твердого тела наиболее последовательны модели с циклическими граничными условиями (ЦГУ), допускающие отнесе-

ние квазимолекулярных (кластерных) состояний к зонным состояниям твердого тела. На практике в методе циклического кластера (ЦКЛ) в качестве рассчитываемой системы выбирается расширенная элементарная ячейка (РЭЯ), на молекулярные орбитали φ_i (МО) которой накладываются ЦГУ:

$$\varphi_i(r + a_n) = \varphi_i(r) \quad (2.3.1)$$

В данной работе ЦКЛ-подход осуществлен на базе квантовохимической полуэмпирической расчетной схемы MNDO-PM/3 [9,10], причем последовательно проводится учет электростатического взаимодействия ЦКЛ-РЭЯ с остатком (вокруг РЭЯ): по ионной составляющей РЭЯ «встраивается» в периодическую систему. Получается модель циклического кластера, «встроенного в твердое тело». Проводится расчет в базисе системы, представляющей собой РЭЯ, на которую накладываются ЦГУ. В качестве примера рассмотрим одномерную периодическую структуру: линейную цепочку, в которой чередуются атомы А и В:



В качестве РЭЯ рассмотрим четыре элементарные ячейки (в каждую ЭЯ входят два атома А и В). В состав РЭЯ входят 8 атомов. Вектор трансляции переводит исходную РЭЯ в РЭЯ, атомы которых отмечены штрихами.

В модели кластера, «встроенного в твердое тело», учитываются ионные взаимодействия РЭЯ со всеми атомами остатка твердого тела. С этой целью снимаются циклические граничные условия по ионной составляющей взаимодействия и непосредственно вычисляются электростатические взаимодействия каждого атома $A \in \text{РЭЯ}$ со всеми атомами В бесконечной системы (то есть как с $B \in \text{РЭЯ}$, так и с $B \notin \text{РЭЯ}$).

Теория ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) позволяет получить основные энергетические характеристики зонной структуры твердых тел. Ширина валентной зоны ΔE_v определяется как разность между

энергиями верхнего заполненного одноэлектронного уровня $\varepsilon(\text{ВЗМО})$ и нижнего вакантного уровня ε_1 , соответствующего дну зоны проводимости:

$$\Delta E_v = \varepsilon(\text{ВЗМО}) - \varepsilon_1 \quad (2.3.2)$$

Предлагаемая модель предназначена для расчетов периодических систем и особенно хороша для исследования зонного строения и проводящих свойств протяженных систем.

Остановимся на некоторых основных моментах реализации модели ИВ-КЦК в рамках метода MNDO.

В рамках модели циклического кластера проводится MNDO-расчет в базисе системы, представляющей собой РЭЯ, на которую накладываются ЦГУ. Наложение ЦГУ на МО РЭЯ сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа $S_{\mu\lambda}$ (интегралы перекрытия) и $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ (обозначим их $\Theta(A, B)$) вычисляются для каждой пары атомов A и B в пределах заданного радиуса взаимодействия R_0 , то есть на расстоянии $R_{AB} \leq R_0$; если для пары атомов $A \in \text{РЭЯ}$ и $B \in \text{РЭЯ}$ значение $R_{AB} > R_0$, а вектор трансляции РЭЯ переводит атом $B \in \text{РЭЯ}$ в атом $B' \notin \text{РЭЯ}$ такой, что $R_{AB'} \leq R_0$ то в качестве интеграла $\Theta(A, B)$ рассчитывается $\Theta(A, B')$.

Радиус взаимодействия зависит от размеров РЭЯ: минимальное значение R_0 соответствует учету взаимодействий атома A с ближайшими соседями; максимальное R_0 должно быть не больше половины длины вектора трансляции. В нашей работе выбор размера РЭЯ углеродных нанотрубок (вдоль оси трубки $L(\text{РЭЯ}) = 8,4 \text{ \AA}$) позволял выбирать R_0 до третьей сферы соседей включительно, следовательно, позволял учесть кривизну поверхности нанотрубки довольно точно.

Для учета ионных взаимодействий РЭЯ со всеми атомами остатка твердого тела снимаются циклические граничные условия по ионной составляющей взаимодействия и непосредственно вычисляются электростатические взаимодействия каждого атома $A \in \text{РЭЯ}$ со всеми атомами B бесконечной системы (то есть как с $B \in \text{РЭЯ}$, так и с $B \notin \text{РЭЯ}$). Тогда матричные эле-

менты одноэлектронного гамильтониана (оператора Хартри-Фока-Рутана F) для РЭЯ в приближении MNDO и модели ИВ-КЦК в базисе канонических АО примут вид:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] \quad (2.3.3)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_\sigma^{(B)} P_{v\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.3.4)$$

Здесь μ, μ', ν, ν' - канонические АО s-, p-, d-типа на атоме A; λ, σ - АО на атоме B ($\neq A$); Z_B - заряд остова атома B; $\delta_{\mu\nu}$ - символ Кронекера; s_B - АО s-типа на атоме B; P - элементы матрицы плотности, например, $P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot C_{\mu i}^* \cdot C_{\nu i}$, где n_i - заселенность i-ой МО (сумма по занятым

МО); $U_{\mu\mu}$ - остовный диагональный матричный элемент, который представляет собой сумму кинетической энергии электрона на μ -АО атома A и потенциальную энергию притяжения к остову атома A (величины $U_{\mu\mu}$ подбираются на основе данных атомной спектроскопии); величина $\beta_{\mu\lambda}$ представляет собой двухцентровой одноэлектронный остовный резонансный интеграл, который в методе MNDO задается в виде:

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

где $S_{\mu\lambda}$ - интегралы перекрытия между μ -АО атома A и λ -АО атома B, $\beta_\mu^{(A)}$ и $\beta_\lambda^{(B)}$ - одноцентровые параметры; $\langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle$ и $\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle$ - одноцентровые интегралы электронного отталкивания, из которых отличны от нуля только кулоновские и обменные интегралы $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ и $\langle \mu\nu | \mu \nu \rangle$ соответственно; $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ - двухцентровые интегралы электронного отталкивания. Интегралы электронного отталкивания $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ в базисе канонических ор-

биталей представляют собой энергию кулоновского взаимодействия между зарядовыми распределениями χ_μ χ_ν на атоме А и χ_λ χ_σ на атоме В:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_\mu(1)\chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2)\chi_\sigma(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 ,$$

r_1 и r_2 - совокупность пространственных координат первого и второго электронов соответственно.

Для того, чтобы осуществить суммирование по бесконечному кристаллу в (2.3.3), пространство вокруг каждого атома А разбивается на две области (I и II), независимо от того, где А находится - внутри или на границе РЭЯ. Область I вокруг атома А включает только те атомы В, расстояние до которых от А меньше R_0 (т.е. $R_{AB} \leq R_0$) - радиуса взаимодействия атома А с окружающими его атомами В ($\neq A$). Величина R_0 зависит от размеров РЭЯ. Минимальная область I должна включать атомы ближайших к А соседей. Другими словами область I представляет собой сферу радиуса R_0 , в центре которой находится атом А. Область II включает все остальные атомы бесконечного твердого тела, для которых $R_{AB} > R_0$.

В результате сумма по бесконечному кристаллу в матричном элементе $F_{\mu\nu}^{AA}$, обозначенная через $W_{\mu\nu}^A$, будет состоять из двух частей $W_{\mu\nu}^A$ (I) и $W_{\mu\nu}^A$

(II), которые содержат суммирование по области I и II:

$$\begin{aligned} W_{\mu\nu}^A &= \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] = \\ &= W_{\mu\nu}^A(I) + W_{\mu\nu}^A(II) = \\ &= \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

В пределах области I - сферы радиуса R_0 - вокруг каждого атома A (включая граничные) все интегралы в сумме $W_{\mu\nu}^A$ (I) вычисляются в соответствии со схемой MNDO. Это так называемое приближение «точного» учета всех взаимодействий в пределах сферы радиуса R_0 .

В сумме $W_{\mu\nu}^A$ (II) вида (2.3.5) сохраняются только те интегралы двухатомного электронного отталкивания, которые убывают не быстрее, чем R_{AB}^{-1} . К таковым относятся кулоновские интегралы типа $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$, поэтому только они учитываются в сумме $W_{\mu\nu}^A$ (II). Деля в (2.3.5) для членов в $W_{\mu\nu}^A$ (II) подстановку $(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{\lambda\sigma}$, можно получить выражение для суммы $W_{\mu\nu}^A$ (II) в приближении кулоновского взаимодействия:

$$W_{\mu\nu}^A(\text{II}) = \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \left[\sum_{\lambda, \sigma}^{(\text{B})} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\lambda\sigma} - Z_B \cdot \langle \mu\mu | S_B S_B \rangle \right]. \quad (2.3.6)$$

Для $R_{AB} > R_0$ интегралы двухатомного кулоновского отталкивания между атомом $A \in \text{PЭЯ}$ и атомом $B \in \text{II}$ в (2.3.6) заменяются асимптотической формулой:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \approx R_{AB}^{-1} \quad \text{и} \quad \langle \mu\mu | S_B S_B \rangle \approx R_{AB}^{-1}. \quad (2.3.7)$$

После подстановки (2.3.7) в (2.3.6) и сворачивания суммы по λ и σ , получается приближенная формула для вычисления $W_{\mu\nu}^A$ (II):

$$W_{\mu\nu}^A(\text{II}) \approx \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \left(\frac{1}{R_{AB}} \left[\sum_{\lambda}^{(\text{B})} P_{\lambda\lambda} - Z_B \right] \right) = -\delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \frac{q_B}{R_{AB}}, \quad (2.3.8)$$

где $q_B = Z_B - P_B$ - заряд на атоме B, $P_B = \sum_{\lambda\lambda}^{(\text{B})} P_{\lambda\lambda}$ - полная заселенность на атоме

B. Таким образом, бесконечная сумма по всем двухцентровым электрон-электронным взаимодействиям сводится к бесконечной сумме по решетке кулоновских взаимодействий между атомами в приближении точечных зарядов. Причем в рассматриваемом приближении $W_{\mu\nu}^A(\text{II}) = 0$, если $\mu \neq \nu$, то есть

отличны от нуля только члены $W_{\mu\mu}^A$ (II) в диагональных матричных элементах $F_{\mu\mu}^{AA}$.

Для расчета $W_{\mu\mu}^A$ (II) в виде (2.3.8) используется следующий прием. К бесконечной сумме по области II добавляется и вычитается сумма $V_A^{(I)}$ по области I точечных кулоновских взаимодействий:

$$V_A^{(I)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}} \quad (2.3.9)$$

В результате получается выражение для суммы по области II в виде:

$$\begin{aligned} W_{\mu\mu}^A \text{ (II)} &= \left[- \sum_B^{(II)} \frac{q_B}{R_{AB}} - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}} \right] - V_A^{(I)} = \\ &= - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} - V_A^{(I)} = V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)}, \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

$$\text{где} \quad V_A^{(\infty)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} \quad (2.3.11)$$

представляет собой потенциал Маделунга в точке A, создаваемый всеми атомами бесконечного кристалла, $V_A^{(I)}$ - маделунговский потенциал в точке A, создаваемый только теми атомами, которые находятся в области I. Потенциал $V_A^{(I)}$ вычисляется суммированием в явном виде по формуле (2.3.10). Методы вычисления потенциала $V_A^{(\infty)}$ детально разработаны в теории твердого тела.

Таким образом, задача учета электростатического взаимодействия РЭЯ с кристаллическим окружением сводится к задаче вычисления молекулярных интегралов между атомами в области I, вычисления суммы $V_A^{(I)}$ и I классической задаче расчета потенциала Маделунга.

Для расчета потенциала Маделунга (2.3.11) используется эмпирическая формула Браунгтона для бинарных кристаллов:

$$V_A^{(\infty)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} \cong \frac{q_A}{R_{AB}^0} \left(1.89 - \frac{1}{k_B} \right), \quad (2.3.12)$$

где R_{AB}^0 - минимальное расстояние между атомами А и В, k_B - координационное число атома В (ближайшего к А), q_A - заряд на атоме А.

Окончательно матричные элементы оператора Хартри-Фока-Рутана для модели встроенного ЦКЛ с учетом потенциала Маделунга будут иметь вид:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{AA} = & \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \\ & + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \\ & + \delta_{\mu\nu} \left[V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right], \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.3.14)$$

Полная энергия ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера имеет следующий вид [80]:

$$E = \frac{1}{2} Sp[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} \sum_A^{(PЭЯ)} \left[\sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{ion} + q_A \cdot (-V_A^{(\infty)} + V_A^{(I)}) \right], \quad (2.3.15)$$

где $E_{AB}^{ion} = E_{AB}^V + E_{AB}^J + E_{AB}^N$.

Здесь E_{AB}^V - вклад в E_{AB}^{ion} энергии притяжения электронов к остову:

$$\begin{aligned} E_{AB}^V = & \sum_{\mu}^{(A)} \sum_{\nu}^{(A)} P_{\mu\nu} \cdot [-Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle] + \\ & + \sum_{\lambda}^{(B)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot [-Z_A \cdot \langle \lambda\sigma | s_A s_A \rangle], \end{aligned} \quad (2.3.16)$$

E_{AB}^J - вклад в E_{AB}^{ion} энергии отталкивания между электронами:

$$E_{AB}^J = \sum_{\mu,\nu}^{(A)} \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\mu\nu} \cdot P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2.3.17)$$

E_{AB}^N - вклад в E_{AB}^{ion} энергии отталкивания между атомными остовами.

Величина E_{AB}^N представляет собой энергию остов-остовного взаимодействия и в приближении схем MNDO и PM/3 имеет вид:

$$E_{AB}^N(\text{MNDO}) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \cdot [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})], \quad (2.3.18)$$

$$E_{AB}^N(\text{PM/3}) = E_{AB}^N(\text{MNDO}) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \cdot \left(\sum_{i=1}^2 a_i^A \exp[b_i^A \cdot (R_{AB} - c_i^A)^2] + \sum_{i=1}^2 a_i^B \exp[b_i^B \cdot (R_{AB} - c_i^B)^2] \right), \quad (2.3.19)$$

где α_A , α_B , a_i , b_i , c_i ; - эмпирические параметры, зависящие от типа атомов, \mathbf{F}_0 - часть фокиана, в одноатомных матричных элементах которого отсутствуют члены двухатомного ионного взаимодействия:

$$(F_0)_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu', \nu'}^{(A)} P_{\mu', \nu'} \cdot \left[\langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] \quad (2.3.20)$$

$$(F_0)_{\mu\lambda}^{AB} = F_{\mu\lambda}^{AB} \quad (2.3.21)$$

Матрица \mathbf{H}_0 содержит одноцентровые взаимодействия остовного гамильтониана и двухцентровые ковалентные взаимодействия:

$$(H_0)_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu}, \quad (2.3.22)$$

$$(H_0)_{\mu\lambda}^{AB} = H_{\mu\lambda}^{AB}, \quad (2.3.23)$$

Это выражение для энергии ИВ-КЦК как функции геометрических параметров системы используется для оптимизации геометрии моделируемого объекта, построения поверхности потенциальной энергии, отвечающей различным элементарным процессам, для вычисления энергетических профилей элементарных процессов, вычисления барьеров переходов между стационарными состояниями и т.п.

2.4 Теория функционала плотности

Наиболее удобным с квантовомеханической точки зрения является такой метод расчета структуры и свойств молекул, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему.

В последнее время все большее распространение в физике твёрдого тела приобретают методы расчётов, основанные на использовании *теории функционала плотности* (ТФП, или англ. DFT - Density Functional Theory) [11]. Согласно этой теории, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности без знания волновых функций. Применяют два типа ТФП: приближение локальной плотности и приближение локальной спиновой плотности. Электронная плотность – мера «плотности» электронного облака в данном месте, плотность вероятности присутствия электронов.

Функция определена во всем пространстве. Интеграл от электронной плотности по всему пространству дает полное число электронов. Кинетическая энергия электронов описывается явно в приближении независимых частиц, классическая часть потенциальной энергии описывается по закону Кулона. Обмен и электронная корреляция учитываются приближенно.

Электронная корреляция – эффект, обусловленный мгновенным кулоновским отталкиванием между электронами. Учет электронной корреляции особенно важен при исследовании эффектов, зависящих от возбужденных состояний. Расчеты по ТФП требуют меньше компьютерного времени, чем вычисления другими неэмпирическими методами, позволяя рассчитывать характеристики молекулярных систем с большим количеством атомов.

Основное отличие ТФП от методов *ab initio* состоит в том, что система описывается не волновой функцией (ВФ), а электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, определяемой как:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\Phi_e|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N \quad (2.4.1)$$

Здесь Φ_e - многоэлектронная ВФ системы, σ_i - совокупность спиновых и пространственных координат электронов, N - число электронов. Таким образом, $\rho(\mathbf{r})$ есть функция только трех пространственных координат \mathbf{r} точки, в которой $\rho(\mathbf{r})$ дает вероятность обнаружения какого-либо из электронов молекулы. Ее можно рассматривать как плотность «электронного газа», образующего «электронное облако» молекулы.

Практическое применение ТФП - это две теоремы, доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 г. и обобщенные затем несколькими авторами. Первая теорема (теорема Хоэнберга-Кона) утверждает, что любое свойство основного состояния данной системы описывается только электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ и, таким образом, не требует знания волновой функции. Важно подчеркнуть, что эта теорема доказана только для основного состояния молекулы и, строго говоря, ТФП не является точной теорией для возбужденных состояний. Вторая теорема устанавливает вариационный принцип в ТФП: если E_0 – точная энергия основного состояния, то для любой другой электронной плотности ρ , которая может быть и приближением к истинной электронной плотности основного состояния, выполняется соотношение $E[\rho] \geq E_0$. Это утверждение, как и в методах, основанных на волновой функции, дает метод нахождения E_0 и соответствующей плотности.

Если любое свойство основного состояния молекулы может быть выражено через ρ , то электронная энергия в ТФП есть:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.4.2)$$

здесь $T[\rho]$ - кинетическая энергия, $V_{en}[\rho]$ - потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий, $V_{ee}[\rho]$ - энергия межэлектронных взаимодействий, которую можно записать в виде:

$$V_{ee}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (2.4.3)$$

здесь $V_{Coul}[\rho]$ - энергия кулоновского взаимодействия электронов, а $V_{xc}[\rho]$ – так называемая обменно-корреляционная энергия, т.е. та часть потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой, которая учитывает обменный член в методе Хартри-Фока и корреляционную энергию.

Функционалы $T[\rho]$, $V_{en}[\rho]$ и $V_{Coul}[\rho]$ могут быть найдены точно, аналогично методу Хартри-Фока. Наиболее простой способ этого представляет собой так называемый *метод Кона-Шэма*. В этом методе ρ представляется как сумма вкладов отдельных электронов, описывающихся некими вспомогательными самосогласованными орбиталями (орбиталями Кона-Шэма):

$$\rho[r] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} |\psi_i(r_i)|^2 \quad (2.4.4)$$

Подчеркнем, что хотя орбитали Кона-Шэма ψ_i аналогичны орбиталям Хартри-Фока, они не тождественны им, поскольку оператор энергии для их нахождения включает другие компоненты энергии, в том числе корреляционную энергию. Компоненты энергии есть:

$$T[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{N_{orb}} \left(\int \psi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i \right) dr \right) \quad (2.4.5)$$

$$V_{en}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} \left(\int \psi_i \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i \right) dr \right) \quad (2.4.6)$$

$$V_{Coul}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} \sum_{j>1}^{N_{orb}} \int \int \psi_i(r_1) \psi_i(r_2) \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.4.7)$$

Для обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}[\rho]$, однако, точное представление неизвестно и требуется введение дополнительных приближений. Наиболее простое из них, как говорилось выше, - приближение локальной плотности (*Local density approximation, LDA*). Его основная идея состоит в том, что $V_{xc}[\rho]$ есть энергия, зависящая от локальных свойств однородного электронного газа. Под локальностью какого-то свойства в данной точке понимается его зависимость от ρ только в данной точке. Например, кулоновская энергия локальна, т.к. ее величина зависит только от координат электронов в данной точке, а обменная энергия в методе Хартри-Фока - нелокальная, т.к. зависит от плотности электронов не во всем пространстве. В приближении локальной плотности:

$$V_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.4.8)$$

Обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа $E_{xc}[\rho(r)]$ известна в достаточно хорошем приближении благодаря работам в области атомной физики. В большинстве случаев используются ее численные приближения в виде таблиц или приближенные формулы. С учетом этого обменно-корреляционный член может быть рассчитан для любой плотности ρ , что делает возможным проведение процедуры минимизации (самосогласования) энергии и нахождения орбиталей Кона-Шэма.

Существует большое число моделей для описания обменно-корреляционной энергии, что приводит к различным вариантам ТФП. Говорят, что ТФП используется с различными функционалами. Наиболее известные и широко используемые среди них функционалы Бекке-Пердью (BP), Пердью-Ванга (PW91), Бекке-Ли-Янга-Парра (BLYP) и Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (PBE).

Во многих случаях нелокальная обменная энергия описывается локальным обменным функционалом. Такое упрощение не может не привести к погрешностям. Для того чтобы бороться с ними, было предложено включать в V_{xc} точный хартрифовский обменный оператор, рассматривая его как одну из моделей для описания обменной энергии. Оказалось, что такой способ дает значительный выигрыш в точности, особенно, если комбинировать его с некоторыми другими обменными функционалами. В результате появилось семейство так называемых параметрических функционалов, среди которых наиболее известен B3LYP - функционал, включающий три компонента обменного функционала (точный хартрифовский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера, а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско-Вилка-Нусара (VWN).

Особенностью этого подхода является то, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами, подобранными на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход приобретает черты полупериодического метода, за что часто подвергается критике. Несмотря на это оказывается, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в

случае методологически «чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям. Включение же хартрифоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Платой за лучшую точность является увеличение времени расчета (которое требуется для расчета обменных интегралов), в результате чего по времени расчета функционал ВЗLYP уступает большинству других функционалов.

В настоящее время появилось большое число новых функционалов, точность которых приближается к точности ВЗLYP, а в ряде случаев и превосходит его. Следует упомянуть функционал OLYP (комбинация обменного функционала OPTX и корреляционного LYP), функционал Хампрехта-Коэна-Тозера-Хэнди (НСТН) и уже упоминавшийся функционал PBE.

Как только обменно-корреляционный потенциал задан, решение методом ТФП проводится путем решения уравнений Кона-Шэма:

$$\hat{E}_{KS}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.4.9)$$

где оператор Кона-Шэма \hat{E}_{KS} определяется в соответствии с вариационным принципом:

$$\hat{E}_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_m \frac{Z_m}{|r - r_m|} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.4.10)$$

Как только система (2.4.9) задана, процедура ее решения полностью аналогична процедуре самосогласования Хартри-Фока. Разлагая ψ_i по орбиталам атомного базиса, можно записать уравнения для коэффициентов МО C_{ij} , т.е. уравнения, аналогичные уравнениям Рутана.

По вычислительной эффективности ТФП становится одним из наиболее предпочтительных методов. Использование ТФП позволяет рассчитывать большие молекулярные системы (включающих десятки и сотни, а иногда и тысячи атомов) с затратами, сравнимыми с методом Хартри-Фока, а по точности значительно превосходящей его.

Важный недостаток ТФП при расчетах основного состояния состоит в том, что эта теория учитывает энергию корреляции только для небольшого диа-

пазона возбуждений. Этого достаточно для описания свойств свободных молекул. Можно утверждать, что ТФП значительно недооценивает дисперсионные взаимодействия на больших расстояниях и не может применяться для описания слабосвязанных систем. В целом, ТФП имеет превосходное соотношение точности и вычислительных затрат, что делает этот метод исключительно полезным средством квантовохимического исследования [88].

Для расчётов физических задач наиболее часто применяется обменная модель PBE, однако известно, что она приводит к ошибкам в калориметрических параметрах, будучи приложенной к расчётам молекул в газовой фазе. В расчётах квантовой химии одним из распространённых является обменный функционал BLYP. Ещё более широко распространено приближение B3LYP, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока.

В целом, текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов.

ГЛАВА 3

ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНО- ТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В данной главе рассмотрены некоторые способы поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок, приводящие к появлению новых композитных структур, обладающих отличными от чистых УНТ свойствами, обусловленными изменением электронно-энергетического строения и проводящего состояния созданных модифицированных наносистем. Выполнено сравнение свойств данных систем со свойствами немодифицированных нанотрубок.

3.1 Особенности поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок атомарным водородом. Протонная проводимость УНТ

Известно, что углеродные нанотрубки, являясь поверхностной структурой, обладают уникальными сорбционными свойствами [10,32]. Одним из способов создания поверхностно-модифицированных нанотрубок (так называемых газофазных композитов на основе УНТ) является способ насыщения внешней поверхности нанотрубок атомарным водородом. В [89,90] подробно описан механизм адсорбции атомов Н на внешней поверхности полупроводящих однослойных углеродных нанотрубок. Рассмотрен процесс присоединения атомарного водорода к поверхности однослойного углеродного тубулена (n, n) и (n, 0) типов. Анализ результатов показал, что при адсорбции происходит перенос электронной плотности с атома Н на поверхность. Это может трактоваться, как процесс образования протона Н⁺. В свою очередь, этот протон при создании необходимых условий (например, разности потенциалов на концах трубки) может мигрировать по поверхности УНТ. Такой процесс может быть назван протонной проводимостью нанотрубок.

Для исследования процесса протонной проводимости на поверхности углеродных нанотрубок типа «arm-chair» нами был рассмотрен тубулен (6, 6),

молекулярный кластер которого с мигрирующим протоном H^+ представлен на рис. 3.1.1 [108,109]. Рассмотрены два варианта миграции одиночного протона H^+ вдоль поверхности нанотрубки:

1) так называемый «прыжковый» механизм, когда протон H^+ движется от одного атома углерода поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (путь I на рис. 3.1.2, а);

2) «эстафетный» механизм, когда протон H^+ перемещается от одного атома углерода до другого вдоль соединяющей их связи (путь II на рис. 3.1.2, а).

В результате выполненных расчетов были построены кривые потенциальных энергий процессов миграции протона для обоих вариантов (рис. 3.1.7). Расстояния между протоном H^+ и поверхностью трубки в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами углерода поверхности нанотрубки) были выбраны равными $1,1 \text{ \AA}$, что соответствует оптимальному расстоянию адсорбции атомарного водорода на поверхности тубулена (см. п. 3.1.1). В качестве координаты реакции выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей конечному стационарному состоянию частицы на поверхности трубки. Движение H^+ моделировалось пошаговым приближением с изменением координаты реакции на величину $\Delta R = 0,01 \text{ \AA}$ (шаг процесса). В процессе миграции H^+ геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге.

Установлено, что в обоих вариантах на потенциальной кривой (рис. 3.1.7, а) имеется максимум, который отождествляется с энергией активации (E_a). За нуль энергии принималась энергия начального стационарного состояния комплекса «нанотрубка – ион H^+ ». Величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_a(I) = 1,4 \text{ эВ}$. Для миграции по пути II $E_a(II) = 1,34 \text{ эВ}$. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II более предпочтителен по сравнению с вариантом I. Однако, по-

скольку разность энергий активации невелика ($\Delta E_a = 0,06$ эВ), то возможно осуществление обоих вариантов миграции.

Для исследования протонной проводимости углеродных $(n, 0)$ тубуленов рассмотрены трубки $(6, 0)$ и $(8, 0)$. Рассмотрены два варианта миграции протона H^+ вдоль поверхности:

1) «прыжковый» механизм - перенос H^+ осуществляется от одного атома углерода поверхности до другого через центр гексагона (путь I на рис. 3.1.6, б),

2) «эстафетный» механизм – перенос H^+ происходит от одного атома углерода до другого вдоль C-C связи (путь II на рис. 3.1.6, б).

Для трубок $(6, 0)$ и $(8, 0)$ для обоих вариантов миграции построены кривые потенциальных энергий (рис. 3.1.3). Для трубки $(6, 0)$ величина потенциального барьера на пути I оказалась равной $E_a(I) = 3,44$ эВ. Для пути II эта величина составила $E_a(II) = 0,48$ эВ. Таким образом, процесс миграции H^+ по пути II энергетически более предпочтителен по сравнению с вариантом I (разность высот энергетических барьеров $\Delta E_a = 2,96$ эВ). Для трубки $(8, 0)$ величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону при миграции по пути I, равна $E_a(I) = 3,34$ эВ, а по пути II $E_a(II) = 0,83$ эВ. Следовательно, процесс миграции H^+ на поверхности тубулена $(8, 0)$ по пути II также более предпочтителен ($\Delta E_a = 2,51$ эВ).

Проведенное сравнение высот энергетических барьеров на пути миграции протона для углеродных нанотрубок обоих типов позволило установить, что для «zig-zag» трубок более вероятной является миграция протона по пути II («эстафетный» механизм), а для «arm-chair» тубулена наиболее вероятным является движение H^+ по пути I («прыжковый» механизм проводимости).

Итак, выполненные исследования доказали, что в результате поверхностной модификации углеродных нанотрубок атомарным водородом может быть создана композитная гидридная структура, обладающая протонной проводимостью.

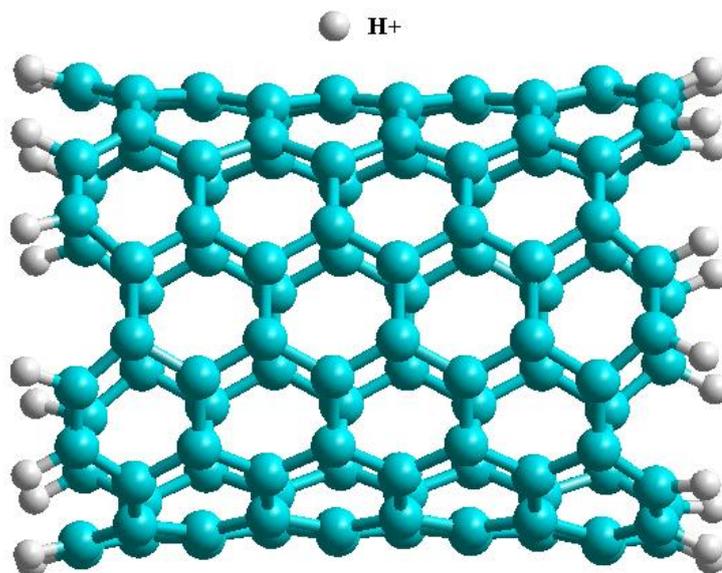


Рис. 3.1.1. Расширенная элементарная ячейка (6, 6) нанотрубки с мигрирующим по ее поверхности протоном.

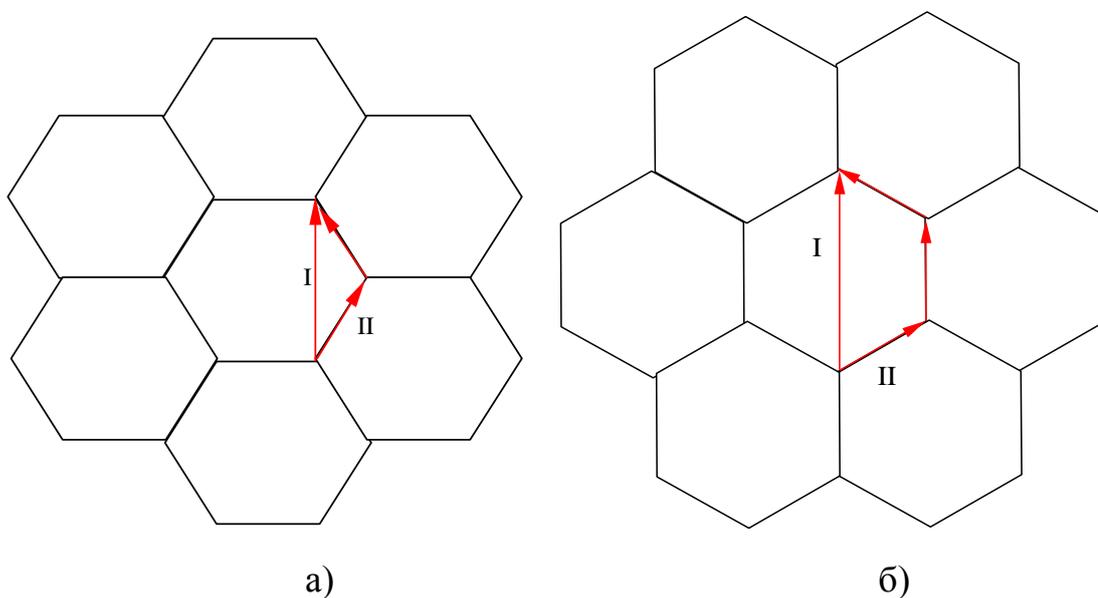
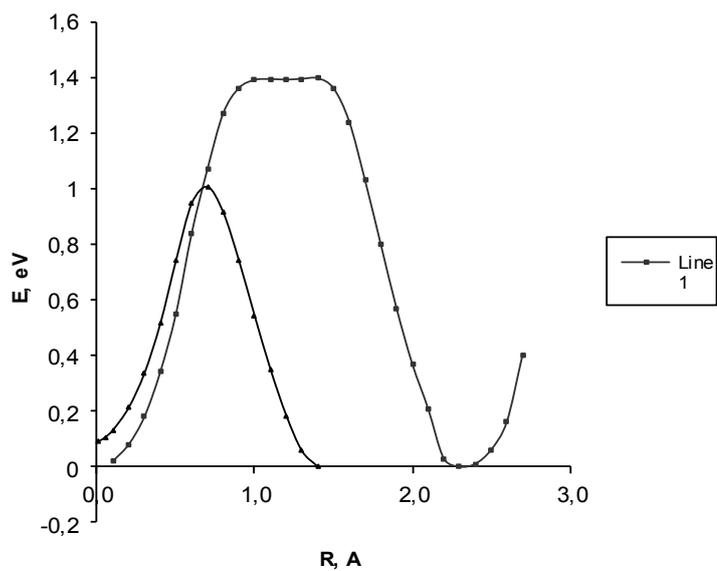
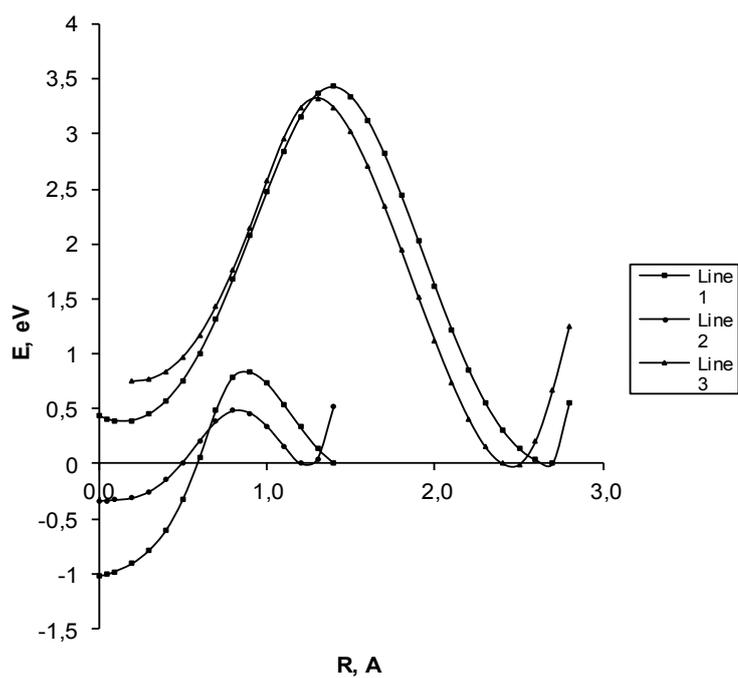


Рис. 3.1.2. Пути миграции протона по поверхности нанотруб: а - типа «arm-chair», б – типа «zig-zag»; варианты 1 и 2.



a)



б)

Рис. 3.1.3. Профили поверхности потенциальной энергии миграции протона по поверхности нанотрубки: а) (6, 6), 1 - путь I; 2 - путь II; б) 1 - путь I, трубка (6, 0); 2 - путь II, трубка (6, 0); 3 - путь I, трубка (8, 0); 4 - путь II, трубка (8, 0).

Используя полученные значения величин потенциальных барьеров, преодолеваемых протоном при миграции вдоль поверхности, можно оценить подвижность носителей поверхностного положительного заряда. Для оценки скорости поверхностной миграции протона воспользуемся выражением [91]:

$$v_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha, \quad (3.1.1)$$

где n – концентрация протонов, масса протона $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, α – доля частиц, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера классическим способом. Для начала произведем оценку величины α по формуле:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right), \quad (3.1.2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для определенности считаем, что газ атомов водорода обладает температурой $T = 1000$ К. Классический способ преодоления потенциального барьера предполагает увеличение энергии частиц до тех пор, пока она не превысит максимальную точку на потенциальной поверхности. Используя квазиклассическое приближение, можно оценить долю протонов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера $E_{акт}$ при распределении частиц по максвелловскому закону при температуре T . Расчеты величины α для выбранных нанотрубок представлены в таблице 3.1.1.

Используя экспериментальные значения давления молекулярного водорода (300 торр), представленные в работе [88], можно оценить концентрацию атомарного водорода, который образуется в экспериментальных установках, с помощью формулы давления идеального газа $n = p/kT$. Она оказывается равной $n \sim 10^{19}\beta \text{ см}^{-3}$, где β – доля атомов водорода, полученных при

диссоциации молекулярного водорода. Энергия связи молекулы H_2 составляет 4,75 эВ [88]. Используя формулу (3.1.2), получаем величину $\beta \sim 10^{-24}$. В результате концентрация атомарного водорода, а в нашем случае и концентрация протонов $n \sim 10^{-5} \text{ см}^{-3}$. Используя эти данные, можно оценить и скорость поверхностной миграции протона v_s , значения которых представлены в таблице 3.1.1. В нашем случае скорость поверхностной миграции протона, отнесенная к значению концентрации протонов n , может считаться дрейфовой и использоваться для оценки подвижности протона, являющегося внешним носителем положительного заряда по формуле:

$$\mu = \frac{v_{др}}{E}, \quad (3.1.3)$$

где E – напряженность электрического поля. Значения подвижности протонов для рассматриваемых нанотрубок представлены в таблице 3.1.1. Для сравнения подвижность электронов в кремнии по различным данным составляет (0,14...0,19) $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а в арсениде галлия – (0,93...1,1) $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Подвижность дырок в кремнии и арсениде галлия составляет (0,04...0,05) $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и 0,045 $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, соответственно. Таким образом, подвижность протона на поверхности углеродных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

Таблица 3.1.1. Основные характеристики процесса миграции протона по поверхности углеродных нанотрубок типов (6, 6), (6, 0) и (8, 0): v_s - скорость поверхностной миграции протона, μ - подвижность протона.

УНТ	(6, 6)		(6, 0)		(8, 0)	
	I	II	I	II	I	II
$v_s, \text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$\mu, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$

В работе [92] подробно исследован механизм протонной проводимости в борных нанотрубках (БНТ). Изучена адсорбция атома водорода как способ создания носителя заряда на поверхности борного тубулена [114,115]. Было обнаружено, что также, как и в случае углеродной нанотрубки, присоединение атома водорода к поверхности борного тубулена приводит к созданию внешнего носителя положительного заряда – протона, что позволяет предположить возможность использования поверхностно-модифицированных атомом водорода нанотрубок на основе бора в качестве элементов наноэлектроники с поверхностной протонной проводимостью. По характеру проводимости борная трубка, модифицированная атомом H, оказалась полупроводником, независимо от места расположения атома H: значение ширины запрещенной зоны БНТ с присоединенным атомом H не изменилось по сравнению с чистой БНТ. Была обнаружена интересная особенность, обращающая на себя внимание при анализе энергетических кривых, характеризующих процесс миграции протона по поверхности борных нанотрубок (рис. 3.1.4) в отличие от миграции H^+ по поверхности углеродных тубуленов. Все кривые содержат минимумы на пути, которые располагаются в области середины связи В – В для движения по «эстафетному» механизму и в области середины двух последовательно расположенных связей В – В при миграции протона по «прыжковому» механизму. Этот факт может быть объяснен возможностью адсорбции атома водорода над серединой связи и центром борного гексагона [93]. Очевидно, это и вызывает энергетическое возмущение, которое выражается в возникновении стабильного промежуточного состояния при миграции протона.

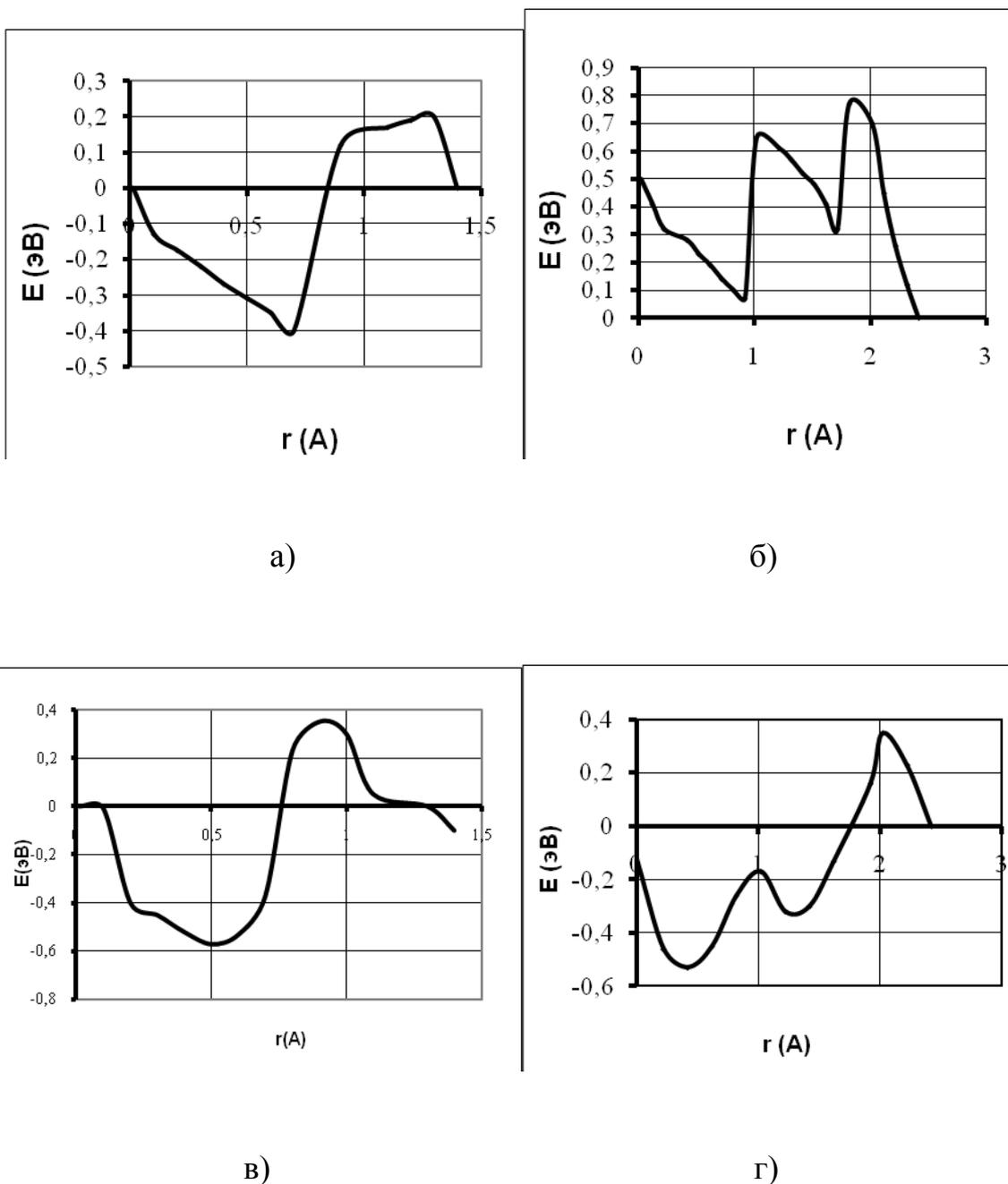


Рис. 3.1.4. Профили потенциальной энергии миграции протона по поверхности борной нанотрубки: а) (6, 6) - путь II; б) (6, 6) - путь I, в) (8, 8) - путь II; г) (8, 8) - путь I.

Итак, выполненные исследования доказали, что модифицирование поверхности углеродных нанотрубок атомарным водородом не только приводит к созданию композитных гидридных систем, но и обеспечивает возмож-

ность миграции протона по поверхности нанотрубок, что позволяет использовать модифицированные УНТ в качестве материалов с протонной проводимостью.

3.2 Поверхностное модифицирование УНТ разновалентными оксидами железа

Экспериментально показано, что возможно получение пленки с ориентированными перпендикулярно плоскости пленки углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа трех- и двухвалентного. Подобные ориентированные системы могут быть использованы в качестве элементов холодных катодов. Эмиссионные свойства нанотрубок проявляются при более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами. Согласно экспериментальным данным, достигнутые значения плотности тока эмиссии составляют порядка $0,5 \text{ мА/мм}^2$. Предложен следующий способ создания такой пленки. Углеродные нанотрубки помещаются в магнитную жидкость – керосин с размешанными в нем наноразмерными зернами Fe_2O_3 . Магнитная жидкость является устойчивой коллоидной суспензией однодоменных магнитных частиц в жидкости-носителе. При таких размерах зерен в магнитном поле жидкость принимает форму, описываемую магнитными силовыми линиями (в свободном пространстве), или изменяет заполнение разных сложных по форме сосудов, причем становится не жидким, а твердым веществом. Это используется, например, в ракетной технике в магнитоуправляемых клапанах. Если высушить магнитную жидкость в магнитном поле, то получится пленка с анизотропией магнитной проницаемости. Это придает пленке свойство поляризатора электромагнитных волн СВЧ-диапазона. Итак, можно предположить, что при помещении углеродных нанотрубок в магнитную жидкость происходит взаимодействие УНТ с частицами оксидов железа, которые при наложении магнитного поля и обеспечивают упорядоченную ориентацию нанотру-

бок. Таким образом, можно сказать, что происходит модифицирование поверхности УНТ оксидами металлов.

3.2.1 Теоретическое исследование механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с разновалентными оксидами железа

Нами были выполнены исследования механизмов взаимодействия фрагментов оксидов железа (II, III) с однослойными углеродными нанотрубками [111-113].

Как известно, углеродные нанотрубки обладают исключительными сорбционными свойствами. Следовательно, возможно их взаимодействие с оксидами железа, являющимися компонентами магнитной жидкости, которое приведет к созданию заданной ориентации углеродных нанотрубок в магнитном поле. Нами были выполнены расчеты взаимодействия нанотрубок типов «arm-chair» и «zig-zag» с оксидами разновалентного железа. Проведены исследования с использованием расчетной схемы MNDO в рамках модели молекулярного кластера и с использованием более строгого метода DFT.

Были изучены процессы взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок со структурными единицами (элементарными фрагментами) оксидов FeO, Fe₂O₃ и их объединением Fe₃O₄ (рис. 3.2.1).

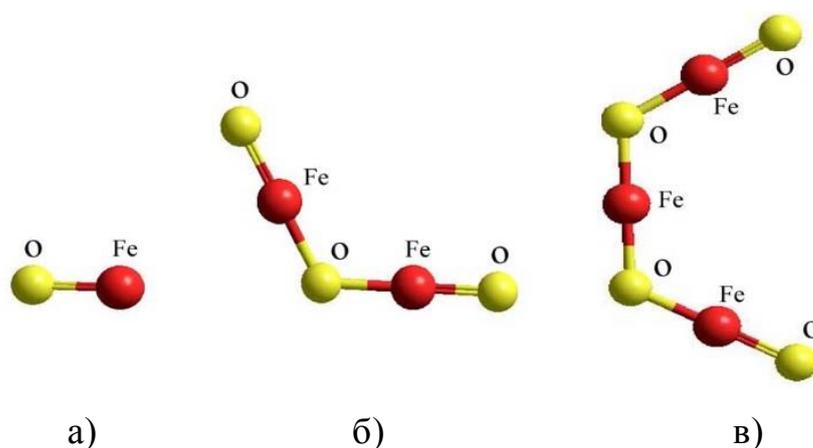


Рис. 3.2.1. Модели структурных единиц оксидов железа: а) FeO; б) Fe₂O₃; в) Fe₃O₄

Процесс моделировался пошаговым приближением выбранного оксида железа к поверхности углеродного тубулена. Рассмотрен способ присоединения с использованием одного из активных центров структурной единицы: либо атом Fe, либо атом O.

Были исследованы углеродные нанотрубки (n,n) и (n,0), где $n = 6, 8, 10, 12, 18$. Оборванные связи на границах насыщались псевдоатомами водорода. В процессе расчетов геометрия адсорбционного комплекса оптимизировалась. Примеры молекулярных кластеров нанотрубок с адсорбирующимися на их поверхности оксидами железа представлены на рис. 3.2.2.

В результате выполненных расчетов построены профили потенциальных энергий взаимодействий нанотрубок с элементарными фрагментами оксидов железа, анализ которых позволил определить основные адсорбционные характеристики процессов.

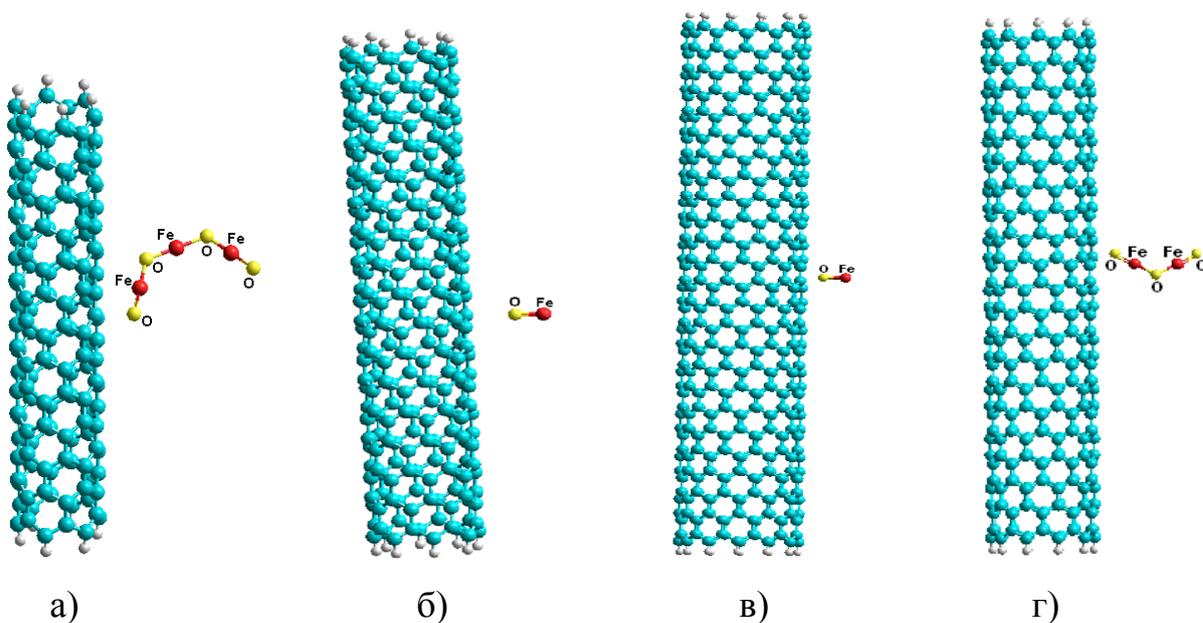


Рис. 3.2.2. Молекулярные кластеры однослойных углеродных нанотрубок, взаимодействующих с элементарными фрагментами разновалентных оксидов железа: а) (6,0) с Fe_3O_4 ; б) (8,0) с FeO ; в) (12,0) с FeO ; г) (10,0) с Fe_2O_3 .

Установлено, что фрагмент окиси железа FeO активно адсорбируется на поверхности тубулена (10,10) с образованием «кислородного мо-

стика». Расстояние между атомом углерода поверхности трубки и атомом кислорода (расстояние адсорбции) $r_{\text{адс}} = 1,5 \text{ \AA}$, что указывает на факт образования химической связи между атомом О и атомом С нанотрубки (так называемая химическая адсорбция). Энергия адсорбции для такого варианта $E_{\text{адс}} = 2,6 \text{ эВ}$ (рис. 3.2.3, а).

Изучено взаимодействие оксида железа Fe_2O_3 с нанотрубкой (10,10). Анализ результатов расчетов установил факт адсорбции при этом взаимодействии, причем из всех возможных вариантов ориентации структурной единицы относительно поверхности тубулена единственно возможной оказалась реализация варианта взаимодействия через краевые атомы кислорода. Расстояния адсорбции составили в среднем $1,6 \text{ \AA}$, энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 2,5 \text{ эВ}$ (рис. 3.2.3, б). Аналогичная картина наблюдалась и при взаимодействии оксида Fe_3O_4 с тубуленом (10,10) (рис. 3.2.3, в)

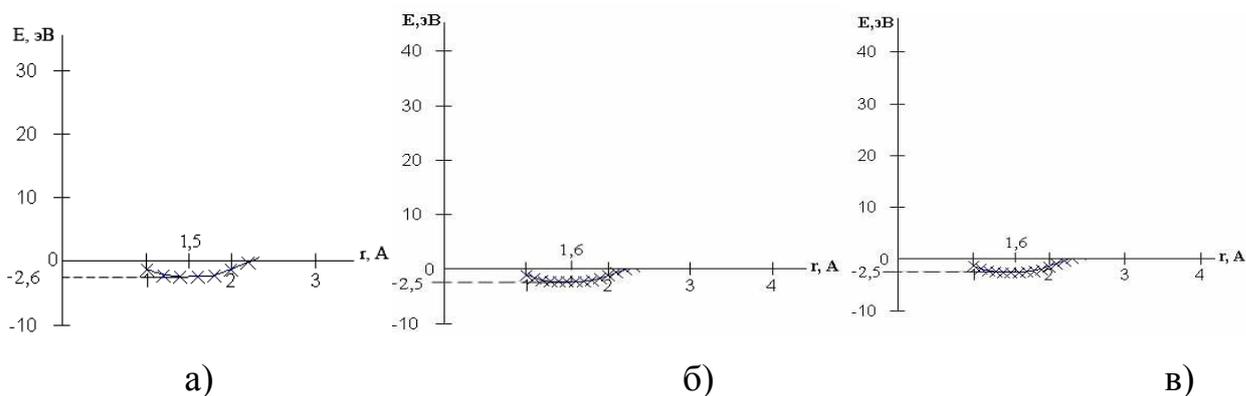


Рис. 3.2.3. Профили поверхностей потенциальных энергий адсорбционного взаимодействия нанотрубки (10,10) с элементарными фрагментами: а) FeO ; б) Fe_2O_3 ; в) Fe_3O_4 .

Профили поверхностей адсорбционного взаимодействия тубулена (12,12) с FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 представлены на рис. 3.2.4. Расстояние адсорбции ($1,5 \text{ \AA}$) указывает на факт химической адсорбции. Аналогичные результаты получены и при расчетах взаимодействия оксидов железа с нанотрубкой (18, 0), диаметр которой сравним с диаметром трубки (12,12) ($d_{(18,0)} = 19,6 \text{ \AA}$, $d_{(12,12)} = 16,5 \text{ \AA}$). Кривые взаимодействия представлены на рис. 3.2.5.

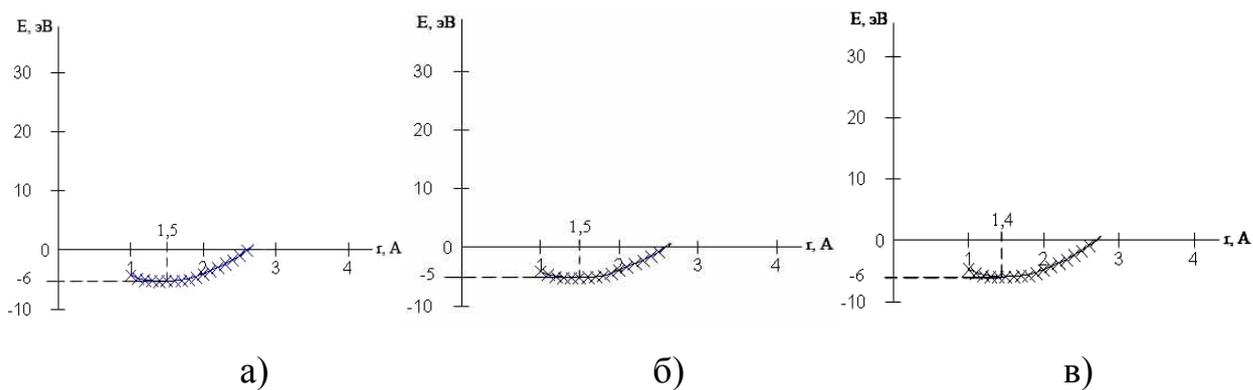


Рис. 3.2.4. Профили поверхностей потенциальных энергий адсорбционного взаимодействия нанотрубки (12,12) с элементарными фрагментами: а) FeO, б) Fe₂O₃, в) Fe₃O₄.

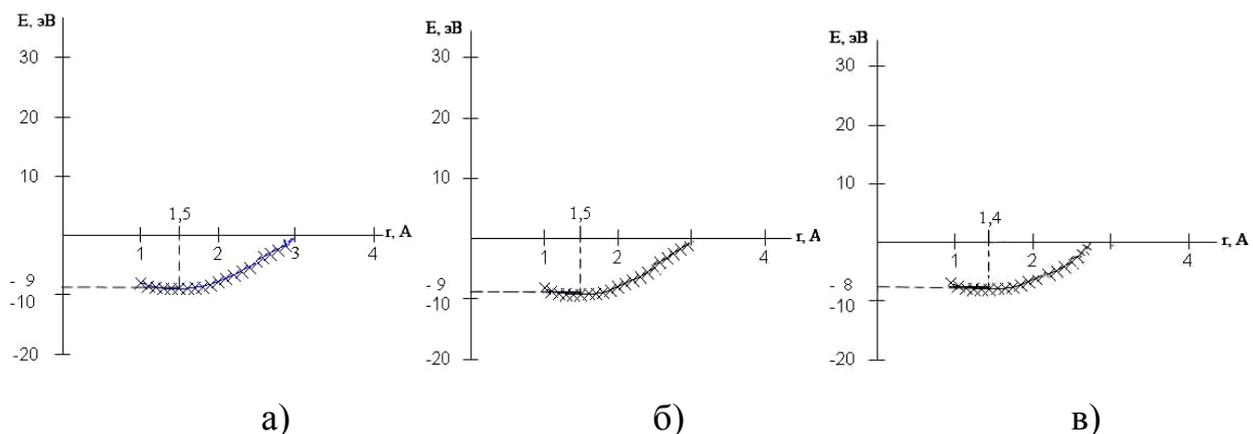


Рис. 3.2.5. Профили поверхностей потенциальных энергий адсорбционного взаимодействия нанотрубки (18,0) с элементарными фрагментами: а) FeO, б) Fe₂O₃, в) Fe₃O₄.

Результаты исследования взаимодействия нанотрубок малого диаметра (6,6), (8,8), (6,0), (8,0), (10,0) и (12,0) с выбранными оксидами обнаружили, что получающиеся комплексы метастабильны, т.к. кривые находятся в области положительных значений энергии. На рис. 3.2.6 в качестве примера приведены профили потенциальных энергий взаимодействия нанотрубки (6, 6) с фрагментами оксидов железа.

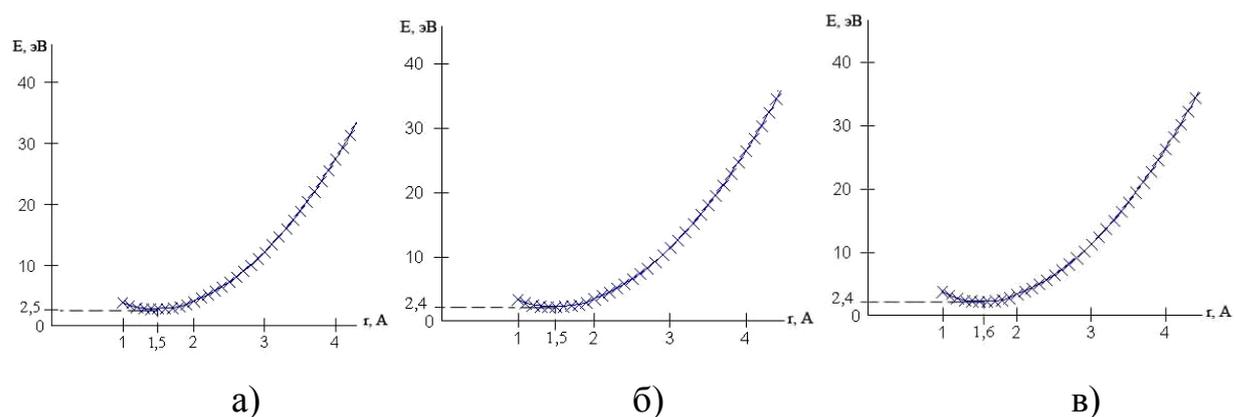


Рис. 3.2.6. Профили поверхностей потенциальных энергий адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6,6) с элементарными фрагментами: а) FeO, б) Fe₂O₃, в) Fe₃O₄.

Результаты исследования взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с фрагментами оксидов железа, приводящего к образованию стабильных комплексов, представлены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1. Основные характеристики взаимодействия углеродных нанотрубок с разновалентными оксидами железа: d , Å - диаметр нанотрубки, $r_{\text{адс}}$, Å - расстояние адсорбции, $E_{\text{адс}}$, эВ - энергия адсорбции.

Тип нанотрубки	d , Å	оксид	$r_{\text{адс}}$, Å	$E_{\text{адс}}$, эВ
(10,10)	13,8	FeO	1,5	2,6
(10,10)	13,8	Fe ₂ O ₃	1,6	2,5
(10,10)	13,8	Fe ₃ O ₄	1,6	2,5
(12,12)	16,5	FeO	1,5	60
(12,12)	16,5	Fe ₂ O ₃	1,5	5,0
(12,12)	16,5	Fe ₃ O ₄	1,4	6,0
(18,0)	19,6	FeO	1,5	9,0
(18,0)	19,6	Fe ₂ O ₃	1,5	9,0
(18,0)	19,6	Fe ₃ O ₄	1,4	8,0

Для проверки правильности полученных результатов были выполнены расчеты описанных взаимодействий с использованием более точного метода DFT. Были произведены расчеты локальных минимумов энергий адсорбции на поверхностях потенциальной энергии исследуемых комплексов при полной оптимизации геометрии изучаемых объектов с применением обменно-корреляционного потенциала Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE). Построенные в результате расчетов профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия представлены на рис. 3.2.7. Анализ кривых показал, стабилен комплекс только при взаимодействии нанотрубки (10, 10) и структурной единицы Fe_3O_4 : $r_{\text{адс}} = 1,6$ эВ и $E_{\text{адс}} = 2,0$ эВ.

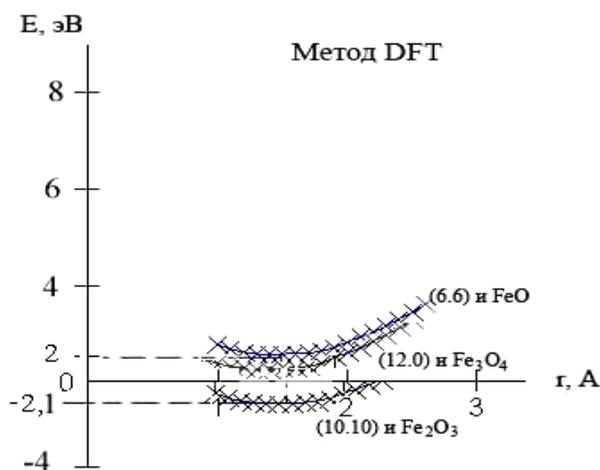


Рис. 3.2.7. Исследование адсорбционного взаимодействия нанотрубок (6,6), (12,0) и (10,10) с некоторыми оксидами Fe методом DFT.

Таким образом, результаты, полученные методом MNDO, хорошо согласуются с результатами, полученными при расчетах более строгим методом DFT, что доказывает возможность и эффективность использования расчетной схемы MNDO, требующей гораздо меньшего расчетного времени.

Итак, выполненные исследования позволили сделать вывод, что поверхностная модификация углеродных нанотрубок оксидами разновалентного железа возможна только для тубуленов достаточно большого диаметра (не меньше 13,8 Å). Чем больше диаметр трубки, тем активнее взаимодействие.

Доказанный факт возможности адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с оксидами железа, входящими в состав магнитной жидкости, позволяет утверждать, что именно оксиды железа играют одну из ключевых ролей при создании массивов ориентированных в магнитных полях нанотрубок, не являющихся по своей природе магнитными.

3.2.2 Экспериментальное исследование массива ориентированных нанотрубок с помощью атомно-силовой микроскопии

Первостепенное значение для понимания свойств любого твердотельного объекта имеет изучение особенностей его поверхности, поэтому топографические исследования чрезвычайно важны. Для получения изображения рельефа поверхности объекта, а также пространственного распределения его физико-химических свойств используются прецизионные системы механического сканирования зондом поверхности образца.

Были выполнены исследования образцов магнитной жидкости с углеродными нанотрубками с помощью атомно-силового микроскопа SolverPro. Для того, чтобы идентифицировать полученные массивы нанотрубок от собственно магнитной жидкости, было получено изображение чистой магнитной жидкости (рис. 3.2.8). На СЗМ-изображении отчетливо видно, что в магнитная жидкости присутствуют зерна оксидов железа эллиптической формы.

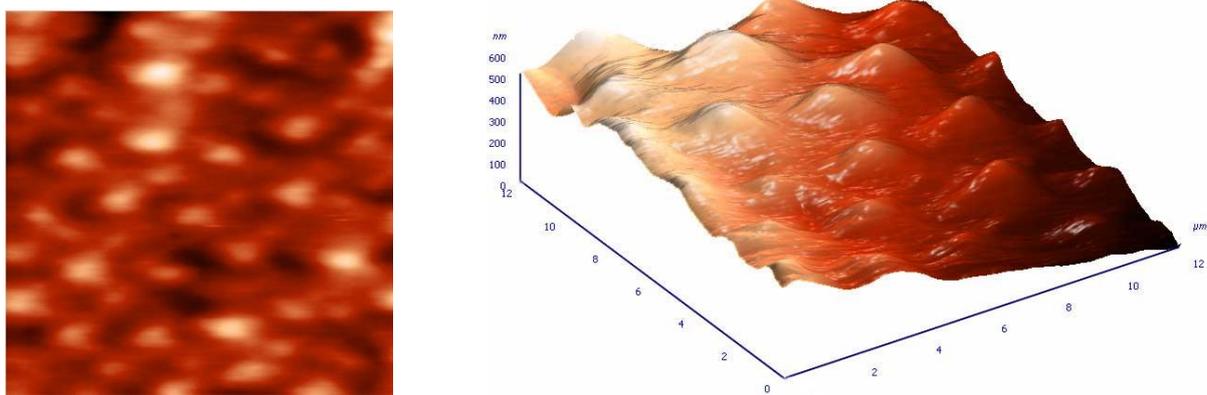


Рис. 3.2.8. СЗМ-изображение магнитной жидкости: 2D и 3D.

Далее была изучена топология пленок, представляющих собой комплексы углеродных нанотрубок в магнитной жидкости, на которые было ока-

зано воздействие постоянного магнитного поля различной направленности. Обнаружена явная ориентация массива нанотрубок относительно подложки для различных направлений магнитного поля (рис. 3.2.9, 3.2.10). Сечение нанотрубок, перпендикулярно ориентированных в магнитной жидкости, оказалось равным 50 нм (рис. 3.2.9, б). Анализ СЗМ-изображений отчетливо обнаруживает наличие ориентированных нанотрубок на зернах магнитной жидкости, расположенных перпендикулярно или параллельно подложке.

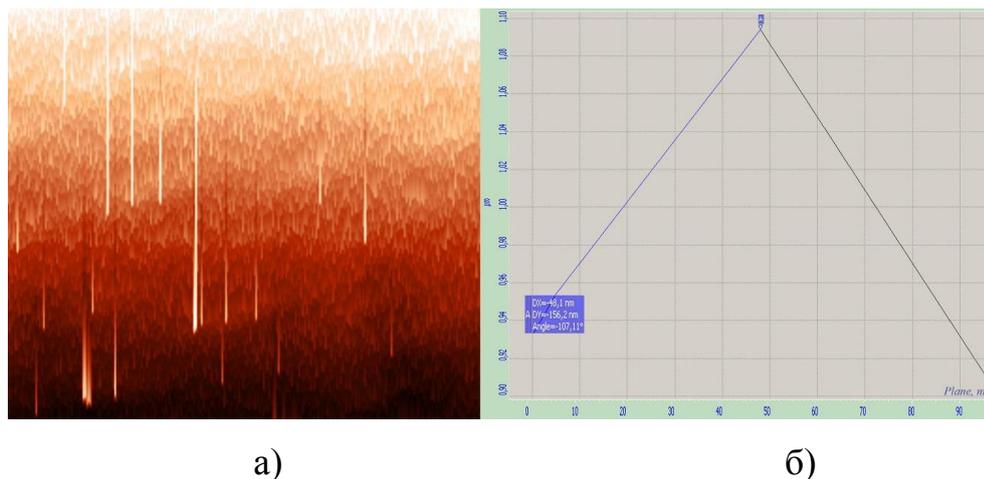


Рис. 3.2.9. Перпендикулярное ориентирование нанотрубок относительно подложки в магнитной жидкости: а) топографическое изображение; б) график сечения нанотрубки.

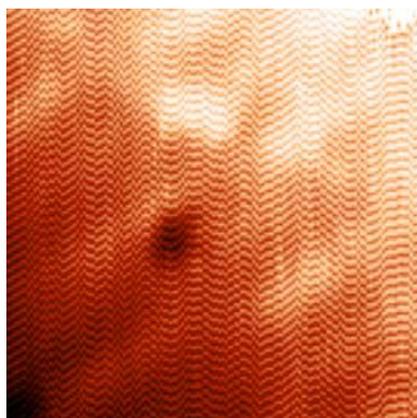


Рис. 3.2.10. Параллельное ориентирование нанотрубок относительно подложки в магнитной жидкости.

Таким образом, была экспериментально подтверждена возможность создания массивов ориентированных нанотрубок в магнитных полях при их взаимодействии с оксидами железа, являющихся компонентами магнитных жидкостей.

ГЛАВА 4

СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

4.1 УНТ с замещающими атомами бора: особенности геометрического и электронно-энергетического строения

Одним из способов структурного модифицирования углеродных нанотрубок можно считать способ замещения части атомов углерода поверхности УНТ атомами других элементов. Нами было рассмотрено замещение атомов С близкими им по строению атомами бора [125]. Рассмотрена структура, которую можно назвать нанотубулярной структурой типа BC_3 . Возможны два варианта расположения замещающих атомов бора на поверхности нанотрубки – так называемые варианты А и Б. На рис. 4.1.1. представлены кластеры углеродных нанотрубок (6,0) с замещающими атомами бора вариантов А и Б.

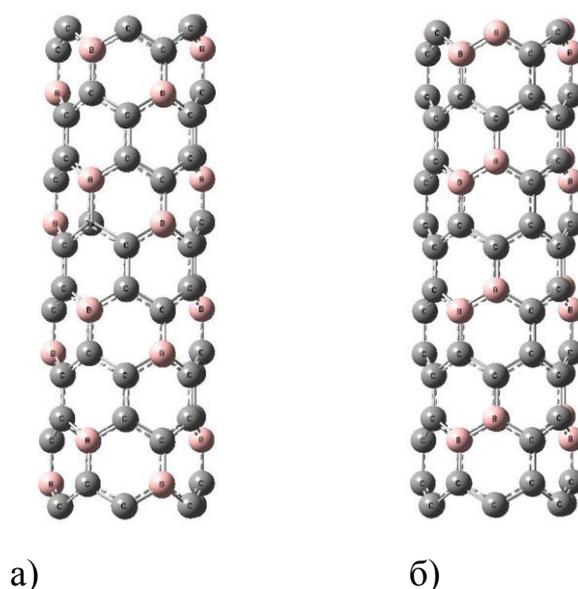


Рис. 4.1.1. Кластеры углеродных нанотрубок (6,0) с замещающими атомами бора: а) вариант А взаимной ориентации атомов С и В; б) вариант Б взаимной ориентации атомов С и В.

Рассмотрены фрагменты однослойных трубок $(n, 0)$, где $n = 4, 6, 8, 10, 12$. В качестве геометрических моделей изучаемых тубуленов выбраны кластеры, содержащие n шестиатомных бороуглеродных циклов по периметру трубки и два и более элементарных слоев вдоль ее оси. На выбранные РЭЯ накладывались циклические граничные условия вдоль оси трубок. Расчёты выполнялись с использованием методов MNDO и DFT. Длины связи между соседними атомами бора и углерода полагались равными $1,4\text{\AA}$ для всех рассмотренных фрагментов нанотрубок. Результаты расчетов основных характеристик структурно-модифицированных атомами бора нанотруб приведены в таблице 4.1.1. Анализ зарядового состояния УНТ с замещающими атомами бора обнаружил, что произошло перераспределение электронной плотности, в результате которого на атомах бора появился положительный заряд $Q = 0,13$, а на атомах углерода - отрицательный заряд $Q = -0,07$.

Выполнен анализ электронно-энергетического строения модифицированных нанотрубок, позволивший определить ширину запрещенной зоны ΔE_g . Анализ значений ΔE_g для нанотрубок варианта А взаимного расположения атомов В и С показал, что данные структуры по характеру проводимости относятся к полупроводникам, при этом с увеличением диаметра нанотруб ширина запрещенной зоны уменьшается. Тубулены варианта Б взаимной ориентации атомов В и С на поверхности нанотрубки оказались узкощелевыми полупроводниками независимо от диаметра рассматриваемых тубуленов. Установлено, что основной вклад в валентную зону дают s-орбитали атомов бора и s- и p-орбитали атомов углерода. В зону проводимости вклад вносят 2p-атомные орбитали бора и углерода. Графики зависимости ΔE_g от диаметра структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок двух вариантов А и Б представлены на рисунке 4.1.2. Значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 4.1.1. Сравнение с величинами ΔE_g чисто углеродных нанотрубок [10] показало, что введение замещающих атомов бора приводит к изменению проводящего состояния наносистем за счет изменения ширины щели, причем все структурно-модифицированные нано-

трубки являются полупроводниками, независимо от их типов и диаметров, что отличает их от УНТ, проявляющих как полупроводящие, так и металлические свойства [1-4]. На рис. 4.1.2 представлены одноэлектронные спектры структурно-модифицированных нанотрубок вариантов А и Б.

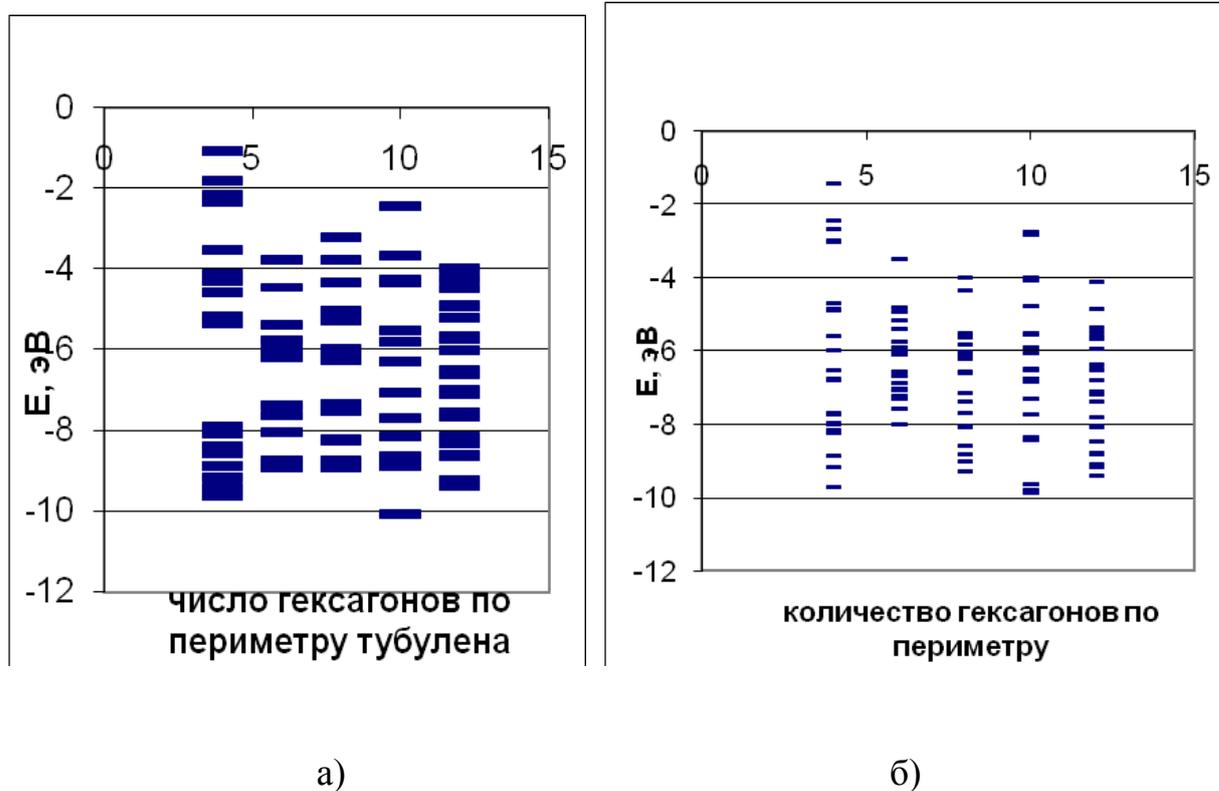


Рис. 4.1.2 Одноэлектронные энергетические спектры структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок (6, 0) для двух вариантов ориентации атомов В и С: а) вариант А; б) вариант Б (расчет методом MNDO в рамках модели ИВ-КЦК)

Таблица 4.1.1. Значения ширины запрещенной зоны структурно-модифицированных углеродных нанотрубок (n, 0) двух вариантов расположения замещающих атомов бора на поверхности (расчеты методом MNDO в рамках модели ИВ-КЦК) и чисто углеродных нанотрубок.

Тип нанотрубки (n, 0)	D, Å	ΔE_g , эВ		
		Вариант А	Вариант Б	Чистая УНТ
(4, 0)	3,03	2,54	0,27	
(6, 0)	4,77	1,21	0,07	
(8, 0)	6,35	1,07	0,35	
(10, 0)	7,72	0,77	0,03	
(12, 0)	9,57	0,12	0,29	

4.2 Сорбционная активность структурно-модифицированных атомами бора УНТ в отношении атомарного водорода

Исследована возможность адсорбции атомарного водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных однослойных (6,0) углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора вариантов А и Б [125] и проведено сравнение полученных результатов с результатами изучения процесса адсорбции атома Н на поверхности немодифицированных углеродных тубуленов. Поскольку исследовались локальные явления, то возможно использование модели молекулярного кластера для выполнения расчетов.

Рассмотрены четыре способа расположения атома водорода над поверхностью рассмотренных типов нанотрубок (рис. 4.2.1): I) над атомами бора или углерода, II) над центром связи между атомами, находящейся под углом к продольной оси нанотрубки, III) над центром связи между атомами, лежащей

параллельно продольной оси нанотрубки IV) над центром гексагона поверхности тубулена. В исследованиях других авторов [10,93,94] рассматривались аналогичные положения атома водорода, что обеспечивает корректность проведения сравнительного исследования.

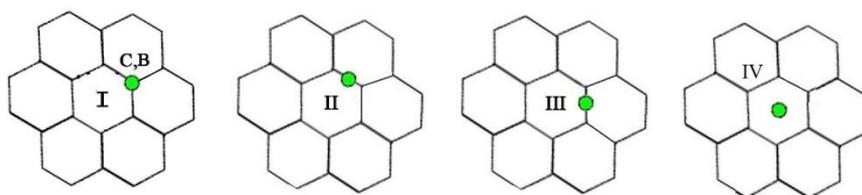
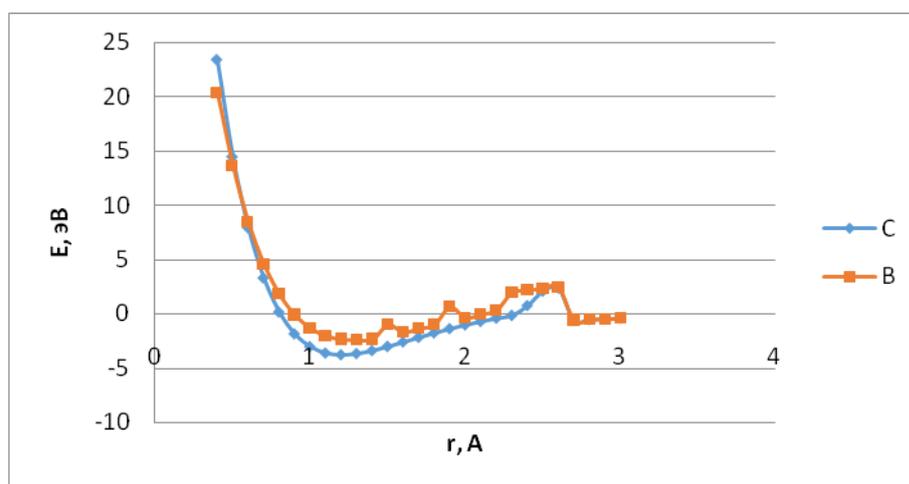
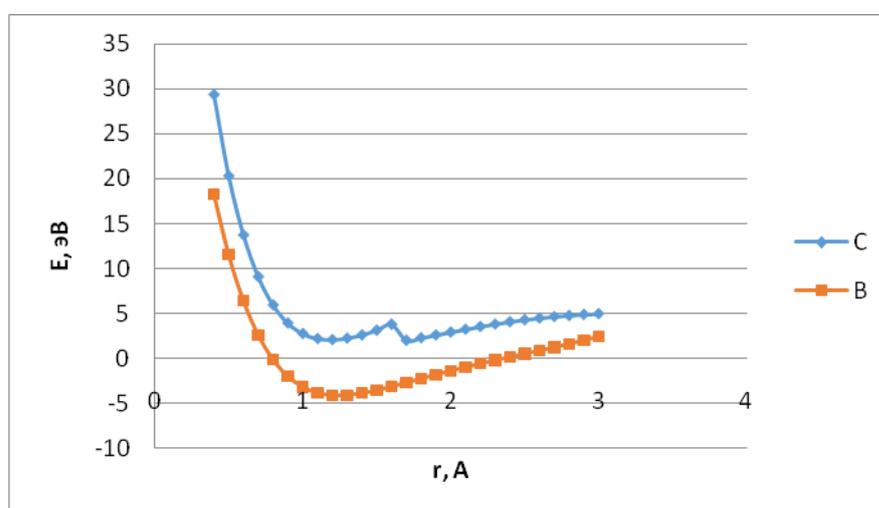


Рис. 4.2.1. Способы ориентации атома водорода относительно поверхности структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок.

Для положения I процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (с шагом $0,1 \text{ \AA}$) атома H к атому B или C поверхности нанотрубок вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси тубулена. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии данных процессов, которые приведены на рисунке 4.2.2. Анализ кривых показал, что адсорбция атомарного водорода возможна на поверхности структурно-модифицированных нанотрубок обоих вариантов расположения замещающих атомов бора, кроме случая, когда атом H присоединялся к атому бора нанотрубки варианта Б (получившийся в этом случае комплекс метастабилен, рис. 4.1.2, б). При этом происходит перенос электронной плотности от атома водорода на атомы B или C поверхности тубулена. Присоединение H происходит безбарьерно, в отличие от адсорбции водорода на поверхность углеродных тубуленов (см. рис. 3.1.3, когда атом H преодолевает потенциальный барьер при приближении к атомам поверхности, на которых происходит адсорбция).



а)



б)

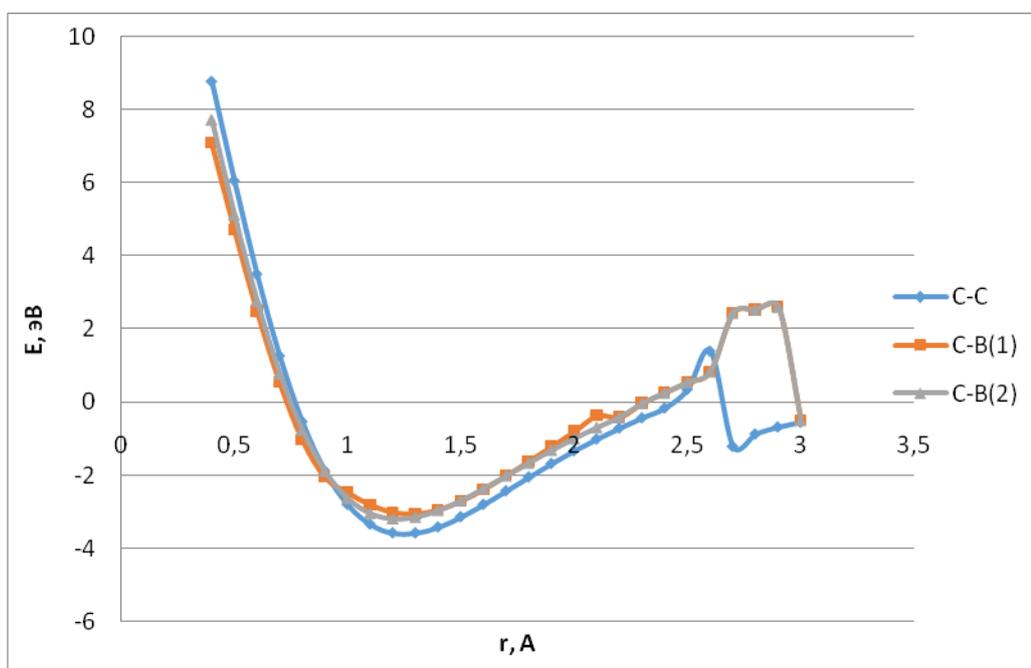
Рис. 4.2.2. Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных нанотрубок для положения I: а) нанотрубки варианта А; б) нанотрубки варианта Б (расчеты выполнены методом MNDO).

Процессы адсорбции водорода для положений II и III моделировались аналогично: атом Н пошагово приближался к центру связей между атомами поверхности структурно-модифицированных нанотрубок. В силу особенности геометрического строения рассматриваемых тубуленов атом водорода приближался либо к связям между различными атомами (С-С, С-В, В-В), либо к связям, лежащим под углом к продольной оси нанотрубки (связь С-В(1)) или параллельно ей (С-В(2)). Выполненные расчеты позволили построить энерге-

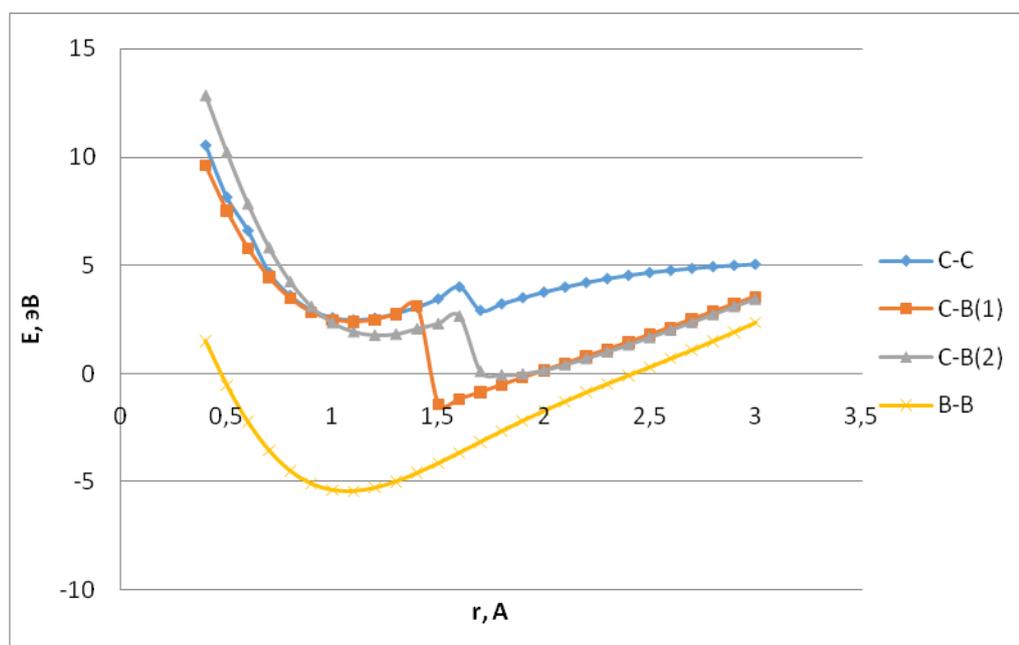
тические кривые процессов адсорбции, представленные на рис. 4.2.3. Анализ кривых показал, что для нанотрубки варианта А возможна адсорбция водорода для положений II и III. Это иллюстрируется наличием минимумов на энергетических кривых, соответствующих случаю химической адсорбции атома Н (расстояния адсорбции $r_{ад} = 1,3 \text{ \AA}$ и $r_{ад} = 1,2 \text{ \AA}$ для связей С-В(1) и С-В(2), соответственно).

Адсорбция водорода на поверхности тубуленов варианта Б взаимного расположения атомов бора и углерода также возможна для обоих положений (II и III). При этом энергия адсорбции для положения атома Н над центром связи С-С является наименьшей (таблицу 4.2.1) и увеличивается для случая адсорбции над связями, содержащими бор (С-В). Наибольшее значение энергии адсорбции соответствует случаю присоединения атома водорода к центру В-В связи структурно-модифицированной нанотрубки варианта Б.

Процессы адсорбции атома водорода на поверхности выбранных типов нанотрубок для положения IV моделировались пошаговым приближением (с шагом $0,1 \text{ \AA}$) к центру гексагона. Для нанотрубки варианта А было обнаружено, что атом Н адсорбируется над центром гексагона с образованием стабильного адсорбционного комплекса, но для достижения энергетического минимума атому водорода необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой $2,71 \text{ эВ}$.



а)

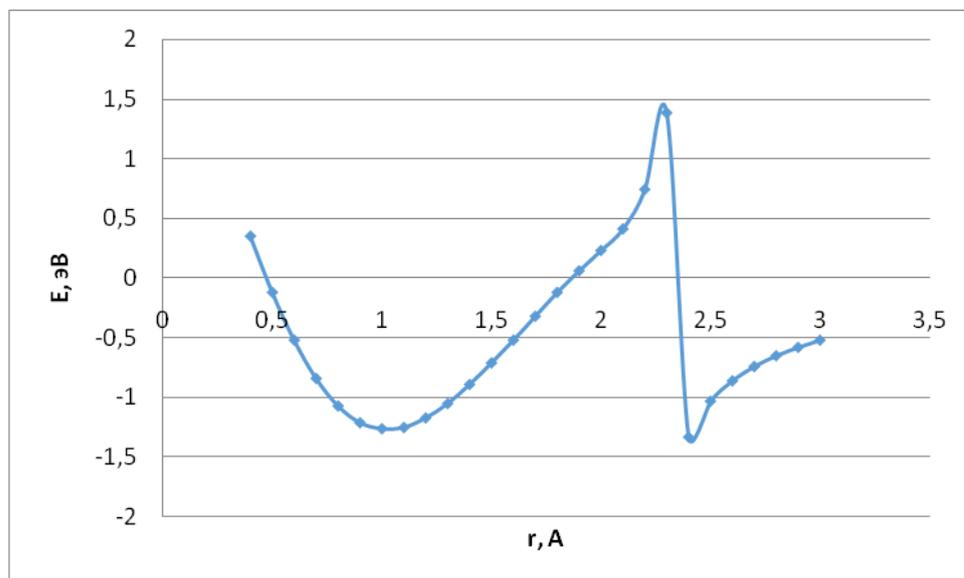


б)

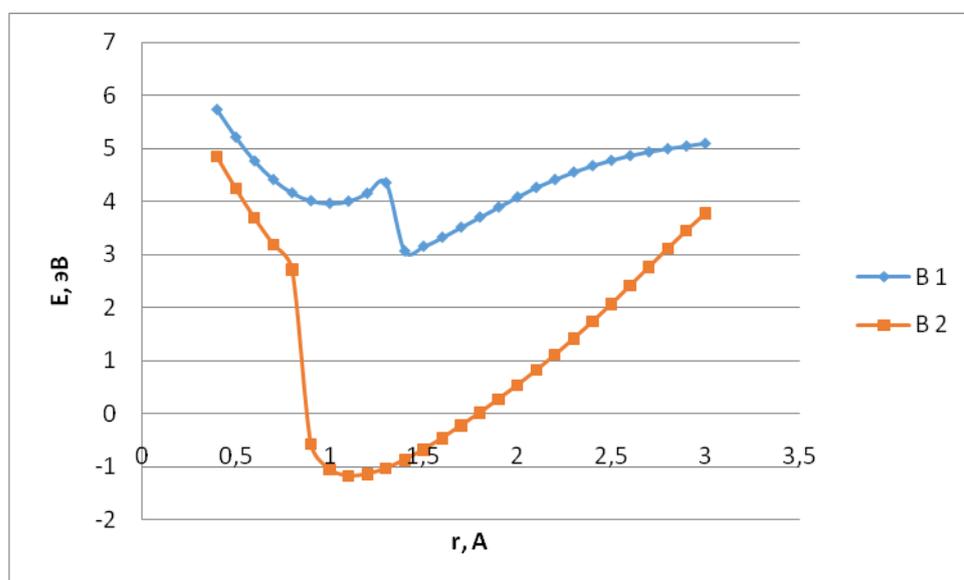
Рис. 4.2.3. Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок для положения II – над центром связи: а) нанотрубки варианта А; б) нанотрубки варианта Б (расчеты выполнены методом MNDO).

Для нанотруб варианта Б адсорбция Н также возможна. Однако анализ энергетических кривых процесса выявил некоторые различия в механизмах адсорбции над центрами гексагонов, содержащих различное число атомов бора (рис. 4.2.4, б). Адсорбционный комплекс «атом водорода – структурно-модифицированная нанотрубка» при ориентации атома Н над гексагоном, содержащим один атом бора, является метастабильным, что иллюстрируется наличием минимума на кривой, расположенного в области положительных значений энергии. Для адсорбции в положении III на поверхности нанотрубок вариантов А и Б (на центр гексагона, содержащего два атома В) реализуется взаимодействие на расстояниях $r_{ад} = 1,0 \text{ \AA}$ и $r_{ад} = 1,1 \text{ \AA}$, соответственно, что отвечает случаю химической адсорбции. Энергия адсорбции $E_{ад} = 1,26 \text{ эВ}$ для нанотрубки варианта А и $E_{ад} = 1,18 \text{ эВ}$ для нанотрубки варианта Б. Причем для трубки варианта Б этот процесс происходит безбарьерно. Для нанотрубки варианта А картина более сложная: первый минимум на энергетической кривой находится в точке, соответствующей расстоянию $r_{ад} = 2,5 \text{ \AA}$, что отвечает случаю физической адсорбции, затем атом водорода должен преодолеть небольшой потенциальный барьер высотой 1,4 эВ, чтобы оказаться в точке второго минимума на расстоянии $r_{ад} = 1,0 \text{ \AA}$ (случай химической адсорбции).

Основные рассчитанные энергетические характеристики процессов адсорбции и геометрические параметры адсорбционных комплексов представлены в таблицах 4.2.1 и 4.2.2.



а)



б)

Рис. 4.2.4. Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных бором нанотрубок для положения III – над центром гексагона: а) нанотрубка варианта А; б) нанотрубка варианта Б, кривая с обозначением В1- над центром гексагона с одним атомом бора, В2 - над центром гексагона с двумя атомами бора.

Таблица 4.2.1. Основные характеристики процессов адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок типа А для рассматриваемых вариантов ориентации атома Н относительно поверхности тубуленов: $E_{ад}$ - расстояние адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; Q_H - эффективные заряды на адсорбированных атомах водорода.

	метод	$r_{ад}, \text{Å}$	$E_{ад}, \text{эВ}$	Q_H
Над атомом В	MNDO	1,3	2,37	0,11
	DFT	1,3	1,09	0,20
Над атомом С	MNDO	1,2	3,77	0,17
	DFT	1,2	2,45	0,22
Над центром связи С-С	MNDO	1,2	3,59	0,24
	DFT	1,3	1,09	0,30
Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,3	3,06	0,22
	DFT	1,3	0,80	0,26
Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,2	3,2	0,19
	DFT	1,2	1,63	0,23
Над центром гексагона	MNDO	1,0	1,26	0,51
	DFT	1,0	1,02	0,61

Таблица 4.2.2. Основные характеристики процессов адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок типа Б для рассматриваемых вариантов ориентации атома Н относительно поверхности тубуленов: $E_{ад}$ - расстояние адсорбции; $r_{ад}$ – расстояние адсорбции; Q_H - эффективные заряды на адсорбированных атомах водорода.

	метод	$r_{ад}, \text{Å}$	$E_{ад}, \text{эВ}$	Q_H
Над атомом В	MNDO	1,2	4,12	-0,09
	DFT	1,2	1,90	-0,14
Над атомом С	MNDO	1,2	2,09	0,16
	DFT	1,2	0,04	0,21
Над центром связи С-С	MNDO	1,0	2,59	0,16
	DFT	1,0	0,04	0,20
Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,5	1,40	0,05
	DFT	1,5	0,06	0,08
Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,8	0,07	0,15
	DFT	1,8	0,11	0,12
Над центром связи В-В	MNDO	1,1	5,40	0,02
	DFT	1,1	0,16	0,05
Над центром гексагона с одним атомом бора	MNDO	1,4	3,06	0,21
	DFT	1,4	0,03	0,23
Над центром гексагона с двумя атомами бора	MNDO	1,1	1,18	-0,21
	DFT	1,1	0,05	-0,19

Для всех положений адсорбции атома водорода анализ геометрии боро-содержащих структурно-модифицированных углеродных нанотрубок показал, что существенного изменения геометрии нанотрубок при адсорбировании водорода не происходит, в отличие от адсорбции Н на внешней поверхности углеродных нанотрубок.

Анализ значений энергий адсорбции и вид энергетических кривых описываемых процессов показал, что для нанотрубок варианта А наличие атомов бора вблизи адсорбционных центров не влияет на величину энергии адсорбции и на протекание процесса адсорбирования в целом. Для случаев нанотрубок варианта Б наблюдается иная картина. В таких нанотрубках присутствуют гексагоны, содержащие два находящихся рядом атома бора. Когда атом водорода адсорбируется над атомом В, в центре гексагона, содержащего два атома В, и над центром связи В-В, то процесс присоединения становится энергетически более выгодным, о чем свидетельствуют значения энергии адсорбции и вид профилей поверхности потенциальных энергий данных процессов (см. таблицу 4.2.2, рис. 4.2.4). Тем не менее, более эффективным адсорбентом атомарного водорода являются углеродные нанотрубки, где энергия адсорбции атома Н составляет 4,07 эВ [10]. Таким образом, наличие замещающих атомов бора в структуре углеродных нанотрубок уменьшают активность таких структурно-модифицированных систем в отношении атома Н.

Анализ зарядового состояния показал, что для вариантов А и Б структурно-модифицированных бором нанотрубок при расположении адсорбирующегося атома водорода в положениях I-III, кроме способа расположения атома Н над атомом бора и над центром гексагона, содержащего два атома бора, происходит перенос электронной плотности от атома водорода на атомы поверхности нанотрубок. Это означает, что в данном процессе наряду со слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием важную роль играет и возникающее кулоновское взаимодействие. Кроме того, можно сказать, что адсорбция атомарного водорода на поверхности структурно-модифицированных углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора приводит к появлению внешнего положительного заряда H^+ , который при определенных условиях может мигрировать по поверхности тубуленов, что приведет к появлению протонной проводимости таких модифицированных систем.

4.3 Перенос вакансии как базовый механизм ионной проводимости в УНТ, структурно-модифицированных атомами бора

4.3.1 Исследование структурно-модифицированных замещающими атомами бора углеродных нанотрубок (6, 0) с вакансией

Исследование механизма образования вакансионного дефекта и его поведения на поверхности наноматериалов чрезвычайно важно для совершенствования современных элементов питания. Это связано с тем, что миграция вакансии может быть отождествлена с реализацией так называемой ионной проводимости [10]. Структуры с ионной проводимостью могут выступать в качестве электролитов и электродов одновременно. В настоящее время в батареях и аккумуляторах используются жидкие проводники. Переход к новому типу материалов позволит избавиться от большинства существенных недостатков, таких как малое время жизни, недостаточная энергоёмкость и возможность утечки раствора электролита из аккумулятора [95].

Для создания класса твердотельных структур с ионной проводимостью требуется новый материал, электронные свойства которого можно изменять, используя тот или иной способ его модификации. В работах [116,119] мы исследовали способы создания вакансионных дефектов на поверхности полимерного наноматериала – пиролизованного полиакрилонитрила. В работе [10] проводится детальное исследование механизма миграции вакансии по поверхности углеродной нанотрубки и делается вывод о возможности реализации ионной проводимости в данных тубуленах. Интересно было исследовать влияние замещающих атомов бора на процесс образования и миграции вакансии по поверхности таких структурно-модифицированных наносистем.

Было проведено исследование модифицированных (6,0) нанотрубок вариантов А и Б взаимной ориентации атомов С и В на поверхности, содержащих вакансию (V дефект), с использованием метода MNDO в рамках модели молекулярного кластера [123]. V дефект располагался в середине кластера, чтобы исключить влияние граничных эффектов. Рассматривались

два типа дефекта: 1) V_B дефект, когда из структуры удалялся атом бора; 2) V_C дефект, когда из структуры удалялся атом углерода. Процесс образования вакансионного дефекта моделировался пошаговым удалением поверхностного атома углерода или бора от поверхности нанотрубки с шагом $0,1 \text{ \AA}$ до момента его отрыва. В процессе расчета оптимизировались только геометрические параметры атомов, находящихся вблизи дефекта. Атомы ближайшего окружения вакансии обладали тремя степенями свободы, позволяющими им смещаться из положений равновесия в процессе оптимизации геометрии системы. Анализ оптимизированной структуры показал, что атомы поверхности, окружающие дефект, не покидают мест своей локализации. Для чистых же углеродных нанотрубок в [10] описана иная картина: при образовании дефекта атомы углерода поверхности начинают смещаться из своих постоянных положений в направлении размещения вакансии. Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие замещающих атомов бора обеспечивает геометрическую устойчивость структурно-модифицированных нанотрубок по отношению к вакансионным дефектам, которые могут быть как запланировано введенными, так и случайно появившимися в процессе роста нанотрубок. В совокупности с уже доказанной стабильностью проводящего состояния подобной наносистемы это обеспечивает большую привлекательность структурно-модифицированных замещающих бором нанотрубок для использования в качестве элементов нанoeлектроники.

Результаты расчетов основных электронно-энергетических характеристик структурно-модифицированных боросодержащих углеродных нанотрубок с вакансией представлены в таблице 4.3.1. Энергия образования дефекта рассчитывалась по формуле:

$$E_d = E_{BC3} - (E_{def} + E_x)$$

где E_{BC3} – энергия бездефектной боросодержащей нанотрубки, E_{def} – энергия структуры с вакансией (отсутствующим атомом бора или углерода), E_x – энергия атома углерода или бора.

Анализ электронно-энергетического строения структурно-модифицированных нанотубуленов с вакансиями и бездефектных боросодержащих модифицированных нанотрубок установил следующее. Введение V_B и V_C дефектов в нанотрубку варианта А приводит к изменению положений верхней заполненной E_{B3MO} и нижней вакантной E_{H3MO} орбиталей. При этом в обоих случаях происходит изменение ширины запрещенной зоны от 2,77 эВ для бездефектной нанотрубки до 2,54 эВ и 2,31 эВ для нанотрубок, содержащих V_C и V_B дефект, соответственно. V_B дефект в нанотрубке варианта Б приводит к подъему дна зоны проводимости на 2 эВ. V_C дефект в данном варианте нанотрубок вызывает более существенные изменения, а именно: потолок валентной зоны опускается на 2 эВ, а дно зоны проводимости поднимается на такую же величину, что приводит к увеличению запрещенной щели до 3,3 эВ. Для сравнения, ΔE_g бездефектной боросодержащей нанотрубки (6,0) варианта Б, вычисленная в рамках модели молекулярного кластера равна 0,38 эВ. Построенные одноэлектронные энергетические спектры (рис. 4.3.1, 4.3.2) наглядно демонстрируют различия электронно-энергетического строения двух вариантов (А и Б) боросодержащих структурно-модифицированных углеродных нанотрубок с V_B и V_C дефектами и без вакансионных дефектов.

Как показано в работе [10], при введении V-дефекта в углеродные нанотрубки типа (n,0) значения E_{B3MO} и E_{H3MO} практически не зависят от диаметра трубы и остаются приблизительно одинаковыми. Ширина запрещенной зоны колеблется в зависимости от диаметра нанотрубок.

При сравнении процессов образования вакансии в углеродных и двух видах структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок можно отметить, что данный процесс различен для каждого вида тубуленов. Введение вакансионного дефекта во все виды нанотрубок изменяет ширину запрещенной зоны, особенно в нанотрубках варианта Б, что позволяет целенаправленно менять проводящие свойства модифицированных нанотубуленов, обеспечивая их применение в наноэлектронике.

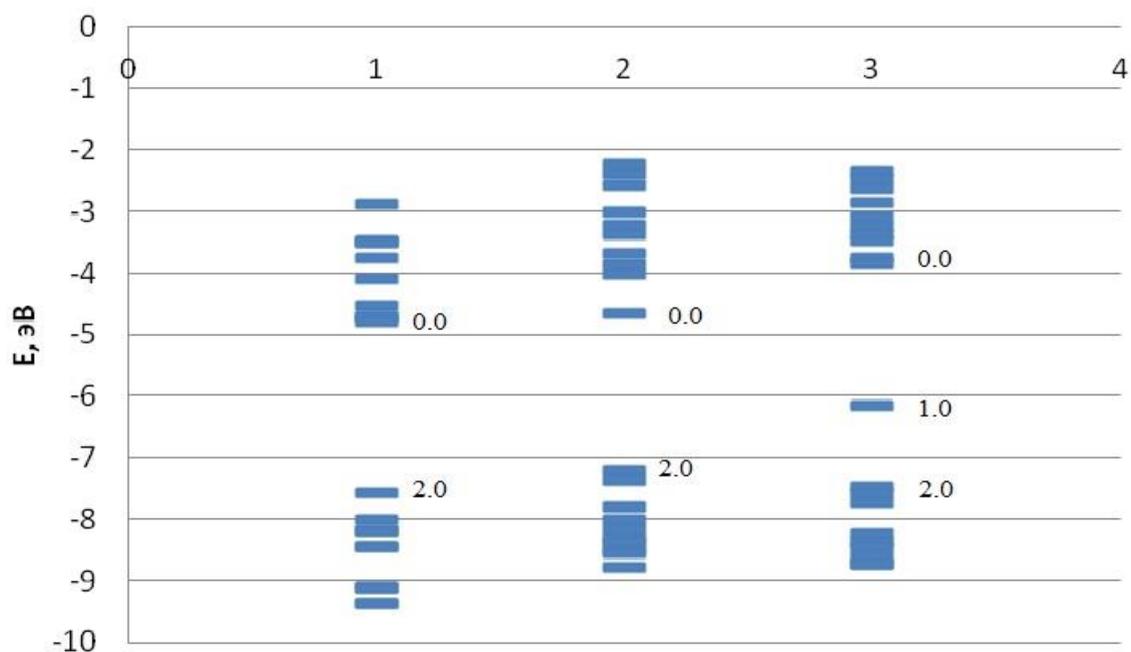


Рис. 4.3.1. Одноэлектронные энергетические спектры бороуглеродных нанотрубок (6,0) варианта А: 1 - структура без дефекта; 2 - структура с V_c дефектом; 3 - структура с V_v дефектом.

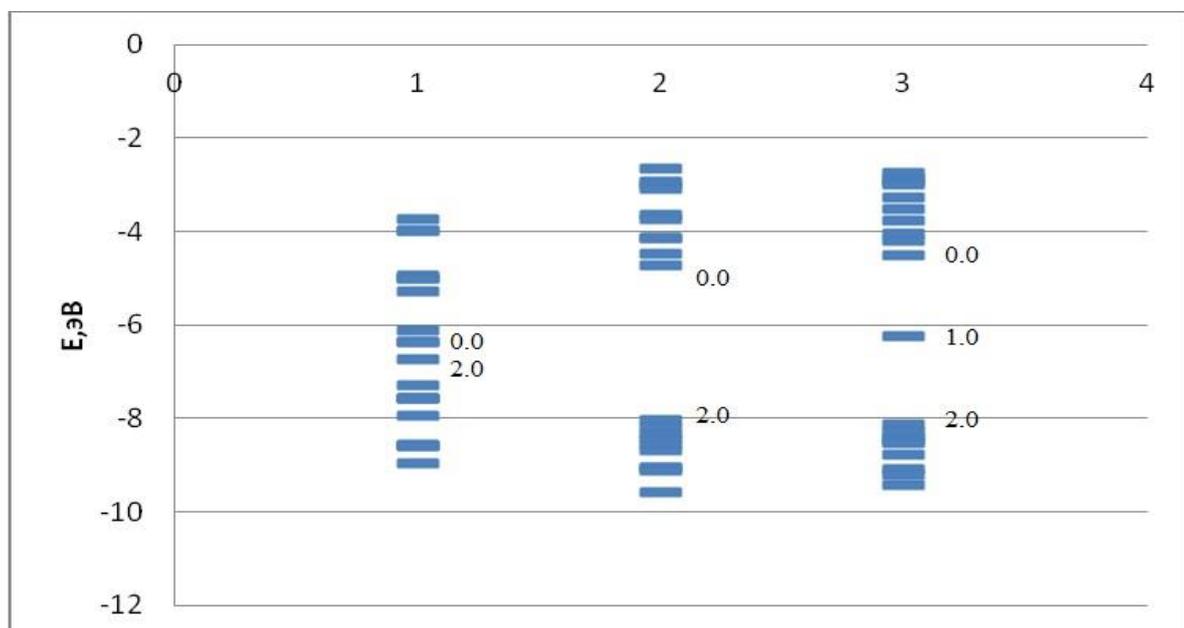


Рис. 4.3.2. Одноэлектронные энергетические спектры бороуглеродных нанотрубок (6,0) варианта Б: 1 - структура без дефекта; 2 - структура с V_c дефектом; 3 - структура с V_v дефектом.

Таблица 4.3.1. Основные электронно-энергетические характеристики бороуглеродных нанотрубок (6,0) с вакансиями.

Тип трубки	Вариант А без дефекта	Вариант А с V_C дефектом	Вариант А с V_B дефектом	Вариант Б без дефекта	Вариант Б с V_C дефектом	Вариант Б с V_B дефектом
$E_{ВЗМО}$, эВ	-7,56	-7,21	-6,15	-6,74	-8,03	-6,23
$E_{НВМО}$, эВ	-4,79	-4,67	-3,84	-6,36	-4,73	-4,52
ΔE_g , эВ	2,77	2,54	2,31	0,38	3,3	1,71

4.3.2 Механизмы миграции вакансии по поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотруб

Были исследованы особенности процессов перемещения вакансионного дефекта на поверхности бороуглеродных нанотрубок (6,0) вариантов А и Б взаимного расположения атомов бора и углерода на поверхности [117,120,121]. Процесс моделировался пошаговым приближением соседнего атома углерода или бора к месту локализации вакансии вдоль виртуальной C-V или B-V связи. Расчеты выполнялись с использованием метода MNDO в рамках модели МК. Рассмотрены два типа перемещения по двум химически неэквивалентным связям. Рассмотрим эту неэквивалентность подробнее. Химические связи соседних атомов углерода могут быть разделены на две группы: I - одна связь лежит на геометрическом изломе поверхности трубки, а две другие (II) – симметрично по разные стороны от излома. Пути перемещения атомов C и B по описанным группам химических связей показаны стрелками на рис. 4.3.3. Геометрические параметры ближайших к вакансии атомов оптимизировались в процессе расчетов. То есть вакансия перемещалась в направлении, противоположном движению атома. Учитывая, что атомы рассмотренных структурно-модифицированных бором нанотрубок имеют положительные или отрицательные заряды,

движение вакансионного дефекта можно трактовать как движение ионов бора или углерода поверхности. Следовательно, можно говорить о так называемой ионной проводимости бороуглеродных нанотруб.

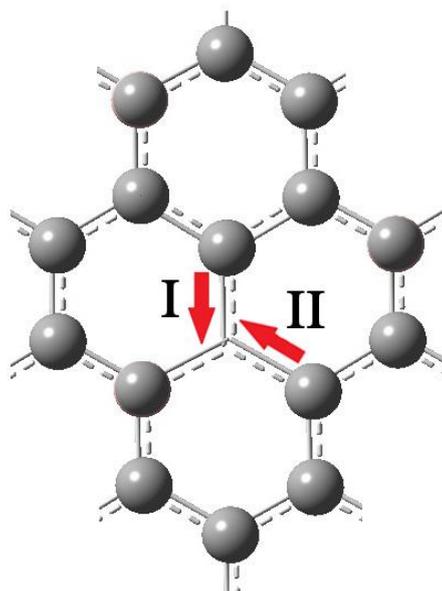


Рис. 4.3.3. Пути миграции атомов бора или углеродны к месту локализации вакансии по химически неэквивалентным связям I и II.

В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса переноса вакансии (рис. 4.3.4, 4.3.5). Анализ кривых показал, что на них имеются два минимума, соответствующие стационарному положению вакансии на поверхности трубки, разделенные энергетическим барьером E_a . Аналогичная с качественной точки зрения картина была получена и для чистых углеродных нанотрубок [10]. Анализ результатов (табл. 4.3.2) показал, что величины барьеров E_a мало различаются для связи I в бороуглеродных модифицированных нанотрубках, однако их величина на 1 эВ меньше, чем для чисто углеродных нанотруб. В случае миграции по связи II высоты потенциальных барьеров различны для разных вариантов нанотруб. Наименьшая величина барьера наблюдается для модифицированных бороуглеродных нанотрубок варианта А, а наибольшая – для углеродных нанотрубок [10]. Разница между ними составила 2,5 эВ. Это означает, что реализация механизма ионной проводимости в структурно-

модифицированных бороуглеродных нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна, чем в углеродных тубуленах.

Таблица 4.3.2. Потенциальные барьеры на пути миграции вакансии: E_a^A – для структурно-модифицированной нанотрубки варианта А, E_a^B - для структурно-модифицированной нанотрубки варианта Б, E_a^C – для чисто углеродной нанотрубки.

Путь миграции	E_a^A , эВ	E_a^B , эВ	E_a^C , эВ
I	2,38	3,44	3,40
II	0,84	1,63	4,12

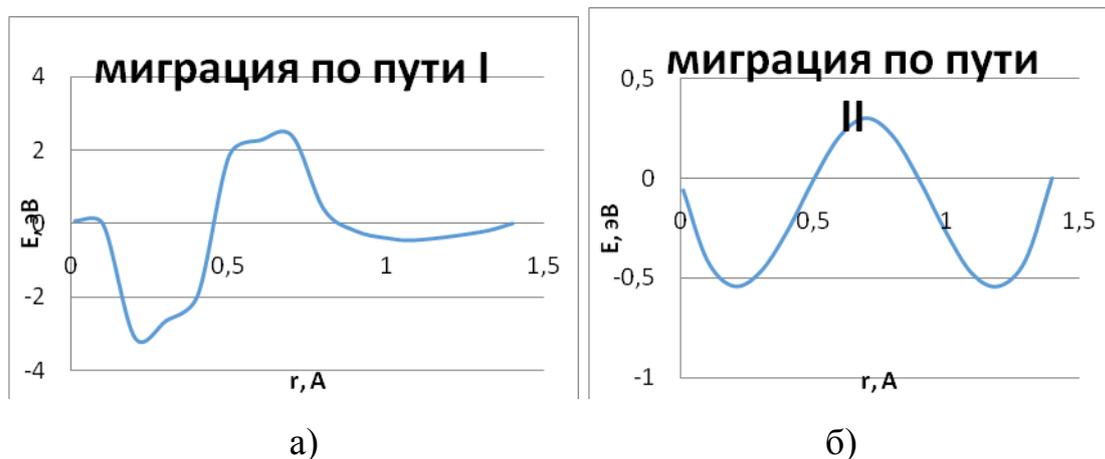


Рис. 4.3.4. Энергетические кривые процессов переноса вакансий из одного узла поверхности в другой для бороуглеродных нанотрубок (б, 0) варианта А: а) путь I; б) путь II.

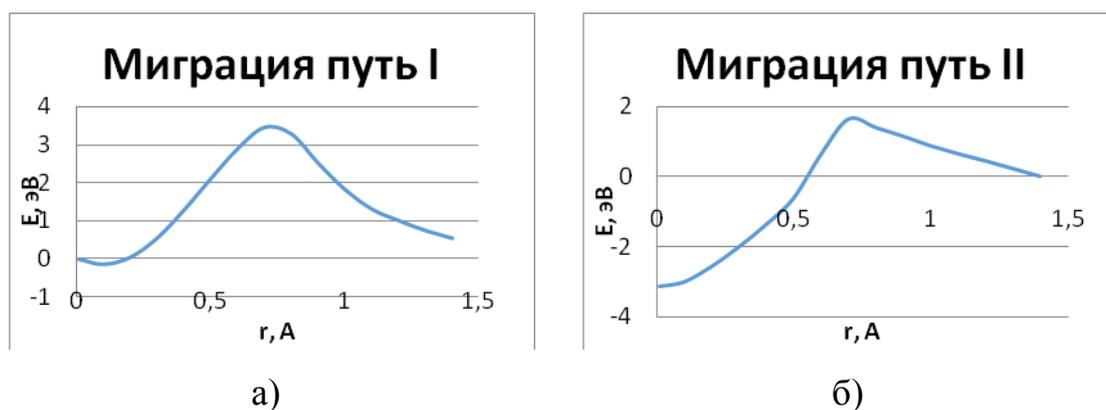


Рис. 4.3.5. Энергетические кривые процессов переноса вакансий из одного узла поверхности в другой для бороуглеродных нанотрубок (6, 0) варианта Б: а) путь I; б) путь II.

Принимая наше утверждение о фактическом движении ионов бора или углерода, связанном с миграцией вакансии, вычисленные величины потенциальных барьеров можно использовать для исследования температурной зависимости так называемой ионной прыжковой проводимости в приближении жесткой решетки по известной формуле [91]:

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

где k – константа Больцмана, T – температура. Следует заметить, что эта формула применима при низких температурах $kT \ll E_a$, когда можно пренебречь температурной зависимостью величины E_a .

На рисунке 4.3.6 представлены зависимости относительной проводимости $\sigma(T)/\sigma(300)$ как функции температуры. Анализ кривых показал, что для нанотрубок (6,0) наблюдается небольшое различие в поведении кривых для вариантов I и II переноса вакансии. Исключение составляет путь I для BC_3 -нанотруб типа А.

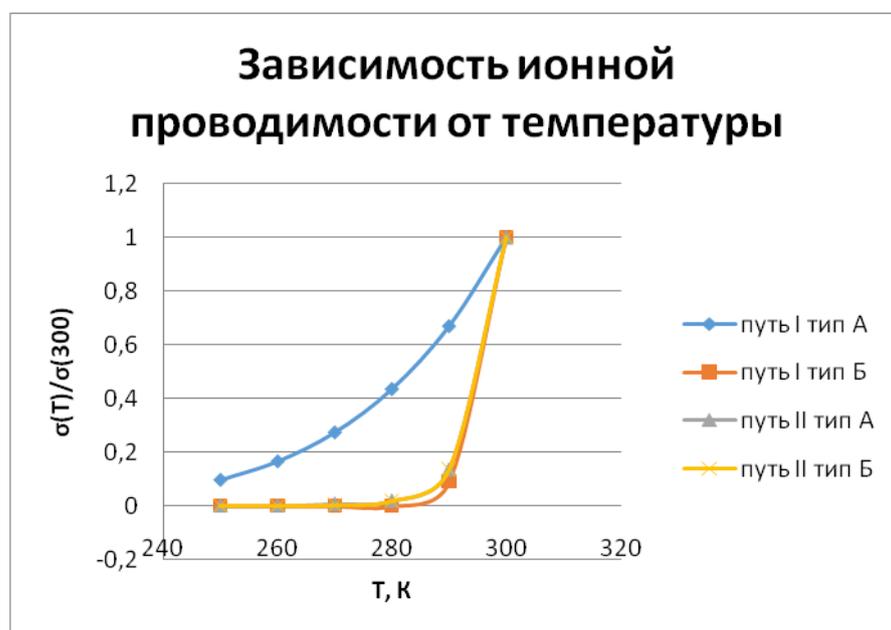


Рис. 4.3.6. Относительная ионная проводимость (6, 0) нанотрубок как функция температуры.

4.4 Механизм взаимодействия структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок с атомами металлов

4.4.1 Исследование процесса присоединения атомов щелочных металлов на внешнюю поверхность бороуглеродных нанотрубок

Взаимодействия наноматериалов с металлами приводит к созданию металлофазных нанокомпозитов. Нами были изучены структуры металлоуглеродных композиционных наноматериалов на основе двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллическими структурами железа и меди в межслоевом пространстве [1401]. В работе [96] представлены результаты теоретического исследования взаимодействия отдельных атомов щелочных металлов с внешней поверхностью бороуглеродных нанотрубок, доказавшие возможность создания металлофазного композита на основе такого тубулена. Опираясь на это утверждение нами была рассмотрена возможность регулярного поверхностного насыщения бороуглеродной нанотрубки (8,0) варианта А взаимного расположения атомов бора и углерода атомами щелочных ме-

таллов лития, калия и натрия [129]. Пример РЭЯ трубки (8, 0), модифицированной восемью атомами Na, расположенными над центрами гексагонов и образующими так называемую прямоугольную сверхрешетку, когда кольца, выполненные атомами металлов, не смещены друг относительно друга, приведен на рис. 4.4.1. Геометрические параметры, описывающие положение атомов щелочных металлов относительно поверхности нанотрубки, оптимизировались в процессе расчета, для нанотрубок использовалось приближение жесткой решетки.

Анализ электронно-электронного строения нанотрубок с регулярно расположенными атомами металла на поверхности установил, что при насыщении поверхности атомами металлов происходит существенное уменьшение ширины запрещенной зоны от 1 эВ для чистой бороуглеродной нанотрубки до 0 - 0,15 эВ для полученного металлофазного нанокompозита. Дно зоны проводимости выполнено из МО, составленных из 2p-АО атомов C и 2s- и 2p-АО атомов Li или K или 3s- и 3p-АО атомов Na. Насыщение поверхности бороуглеродных нанотрубок атомами щелочных металлов приводит к появлению в запрещенной щели мини-зон, выполненных атомными орбиталями металлов, и тем самым к ее исчезновению, что свидетельствует о возникновении металлической проводимости таких нанотрубок. Этот результат является следствием появления так называемой сверхрешетки, выполненной атомами металла.

Распределения зарядов на металлических атомах сверхрешеток свидетельствуют о переносе электронной плотности от атомов металла к атомам нанотрубки, что увеличивает число основных носителей заряда в тубуленах. В нашем случае, при выбранном расположении атомов щелочных металлов (рис. 4.4.1) постоянная сверхрешетки оказывается $> 4 \text{ \AA}$. Расстояние между металлами и поверхностью нанотрубки составляет в большинстве случаев 2 \AA . Все это свидетельствует о наличии двух типов проводящих каналов в структурно-модифицированных бороуглеродных тубуленах, поверхность которых регулярно модифицирована щелочными металлами. Это металличе-

ская сверхрешетка и сама нанотрубка. Атомы щелочных металлов имеют на валентной оболочке по одному электрону, который, согласно расчетам, переносится на тубулен. Поэтому, на наш взгляд, проводимость данных композитных наноструктур осуществляется с большей вероятностью по второму каналу – бороуглеродной нанотрубке.

Итак, расчеты показывают, что поверхностное насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотроек атомами щелочных металлов приводит к внешней «металлизации» трубки и возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом бороуглеродном тубулоне. Аналогичные результаты получены при исследовании углеродных нанотроек, поверхность которых модифицировалась регулярно расположенными атомами щелочных металлов [10, 97]. Следовательно, наличие атомов бора в структуре нанотрубки не влияет на процесс создания металлической сверхрешетки при регулярном насыщении внешней поверхности структурно-модифицированной бором углеродной нанотрубки. Однако, ввиду того, что подобные модифицированные структур обладают стабильно полупроводящими свойствами (в отличие от углеродных нанотроек, обладающих как полупроводящими, так и металлическими свойствами в зависимости от диаметра и хиральности), то их использование может оказаться более предпочтительным для создания наносистем с определенными заданными свойствами типа переходов «полупроводник-металл». Например, вводя атомы металлов между слоями многослойных бороуглеродных тубуленов, можно создавать полые чередующиеся металлические сверхрешетки, нанотрубные проводники в полупроводящей оболочке и другие композитные структуры на основе тубуленов, обладающие новыми проводящими, магнитными и электрическими свойствами.

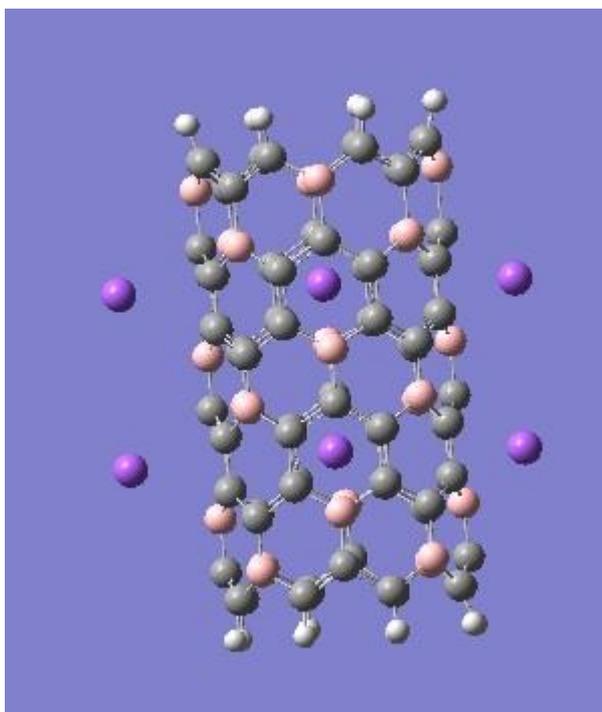


Рис. 4.4.1. Модель молекулярного кластера нанотрубки (8, 0) с регулярно расположенными относительно поверхности атомами натрия.

Таблица 4.4.1. Значения ширины запрещенной зоны бороуглеродных нанотрубок (БУНТ), поверхностно-насыщенных атомами К, Li и Na и чистой бороуглеродной нанотрубки (8, 0), и заряды на атомах металлов.

Тип структуры	ΔE_g , эВ	Q
БУНТ (8,0)	1,07	-
БУНТ (8,0)+Li	0	0,68
БУНТ (8,0)+K	0,14	0,67
БУНТ (8,0)+Na	0,16	0,65

4.4.2 Исследование процесса внедрения атомов щелочных металлов в структурно-модифицированные бороуглеродные нанотрубки

Было исследовано строение бороуглеродных нанотрубок, интеркалированных атомами калия и натрия. В качестве объекта исследования выбраны полубесконечные бороуглеродные нанотрубки (8,0) А и Б вариантов. Для

выполнения расчетов использовалась модель МК в рамках метода MNDO и метода DFT. С одного конца нанотрубки замыкались псевдоатомами водорода, а другая сторона, с которой происходило внедрение атомов, оставалась открытой (рис. 4.4.2). В процессе расчетов для нанотрубок использовалось приближение жесткой решетки, а геометрические параметры для внедряющихся атомов оптимизировались на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить энергетические кривые процесса внедрения атомов металлов, представленные на рис. 4.4.3. Анализ кривых показал, что при внедрении в полость нанотрубки варианта А расположения атомов бора и углерода поверхности барьер, который необходимо преодолеть атому, составляет порядка 2 эВ для атомов калия и натрия, а для нанотрубки варианта Б барьер составляет 5 эВ для атома калия и 10 эВ для атома натрия. Такие величины барьеров достаточно велики, следовательно, внедрение атомов калия и натрия в полость тубулена выбранного диаметра маловероятно. Энергия интеркалирования вычислялась как разность между полной энергией заполненной нанотрубки и суммарной энергией «пустой» трубки и отдельной металлической частицы. Результаты расчетов представлены в таблице 4.4.2.

Выполнено сравнение полученных результатов с результатами исследования процессов внедрения атомов щелочных металлов в полость немодифицированных углеродных нанотрубок, представленных в работах [10,97]. Для углеродных трубок заполнение атомами лития и натрия происходят в основном безбарьерным способом, т.е. наличие замещающих атомов бора негативно влияет на процесс внедрения атомов металлов. Можно предположить, что это происходит из-за возникновения кулоновских сил отталкивания между внедряющимися атомами и атомами бора и углерода нанотрубки, имеющими некоторые заряды, в отличие от нулевых зарядов на атомах С углеродной нанотрубки.

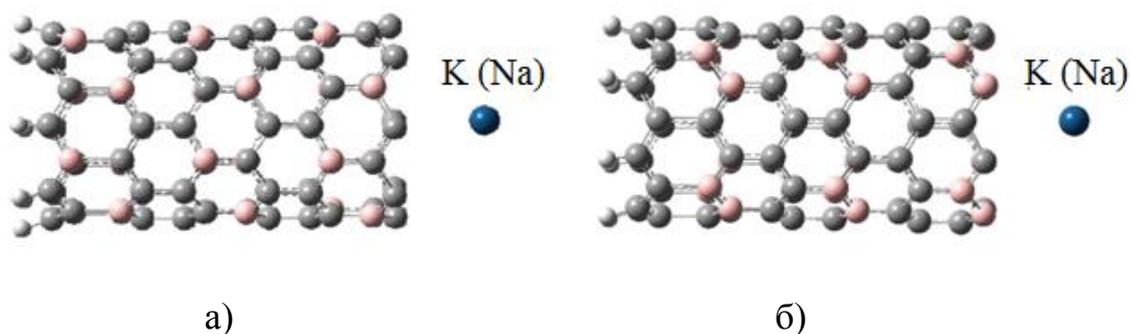


Рис. 4.4.2. Модель молекулярных кластеров нанотрубки (8, 0) различных вариантов, интеркалированных атомом Al или Li: а) вариант А нанотрубки; б) вариант Б нанотрубки.

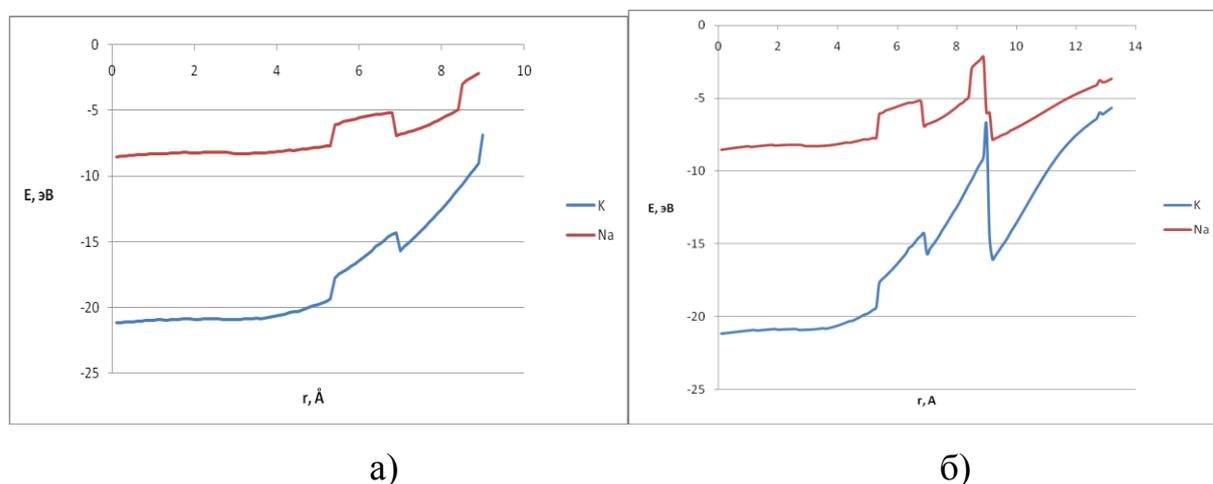


Рис. 4.4.3. Энергетические кривые процесса внедрения атомов калия и натрия в бороуглеродную нанотрубку (8,0) типа А (а) и типа Б (б).

Таблица 4.4.2. Энергии интеркалирования атомов калия и натрия в полость бороуглеродных тубуленов типа (8,0) различных вариантов А и Б взаимного расположения атомов С и В поверхности.

	Вариант А		Вариант Б	
	К	Na	К	Na
$E_{\text{инт}}$, эВ	-15,36	-6,79	-16,07	-7,76

ГЛАВА 5

ГРАНИЧНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ

Возможность замыкания открытого конца нанотрубок гетероатомами и функциональными группами приводит к созданию еще одного вида модифицированных углеродных тубуленов - так называемых гранично-модифицированных углеродных нанотрубок [107]. Это открывает перспективы получения новых соединений на основе углеродных тубуленов, обладающих интересными свойствами. Так, например, для расширения возможностей атомно-силовых микроскопов, содержащих в качестве зондов нанотрубки, к кончикам последних прививают функциональные группы, что позволяет придавать зонду различные функции, в том числе, обеспечивающие и сенсорную чувствительность таких наносистем.

5.1 Влияние граничной модификации на процессы заполнения углеродных нанотрубок атомарным водородом

В работе [10] рассмотрен способ граничной модификации полубесконечных углеродных нанотрубок (6,0) и (6,6) атомами кислорода, которые либо замещали углерод в вершинах граничных гексагонов, либо образовывали мостиковые структуры между соседними вершинами, гидроксильными группами и аминогруппой. Подобное модифицирование приводит к появлению зарядов как на атомах модифицирующих групп, так и на граничащих с ними атомах углерода нанотрубок. Представилось интересным определить влияние краевого модифицирования на процессы капиллярного заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомами газовой фазы - водородом, кислородом, фтором, поскольку в настоящее время хорошо известны экспериментальные результаты заполнения УНТ газами, описанные в обзорной работе [32].

Хранение газа с использованием углеродных нанотрубок привлекло очень большое внимание после эксперимента, описанного в работе А. Дил-

лона [31], сообщающей о заполнении водородом однослойных тубуленов диаметром около 1,2 нм. В [89] представлены результаты теоретических исследований механизмов заполнения внутренних полостей открытых однослойных тубуленов атомарным водородом. Однако, как правило, открытые связи на границе трубки замыкаются различными атомами, молекулами или функциональными группами. Поэтому представляет интерес выяснить, влияет ли подобная краевая модификация на процессы заполнения нанотруб водородом.

Нами выполнены исследования механизма проникновения атомарного водорода в однослойные углеродные нанотрубки с краевой функционализацией методом МК с использованием полуэмпирической схемы MNDO [110]. Открытая граница углеродной нанотрубки была замкнута различными функциональными группами, а именно: атомами кислорода; гидроксильными группами OH; аминогруппами NH₂. Внутри трубок внедрялся атом водорода H, который проходил через центр торцевого отверстия нанотрубки. Рассмотрены молекулярные кластеры полубесконечных нанотруб (n,n) и (n,0) типов, содержащие 6 и 8 гексагонов по периметру и обладающие цилиндрической симметрией.

Процесс заполнения гранично-модифицированных нанотрубок атомарным водородом моделировался путем пошагового приближения атома H к полубесконечной трубке вдоль ее продольной оси и проникновением в полость через насыщенный функциональными группами торец. Свободные валентности открытой границы нанотрубки замыкались: а) тремя мостиковыми атомами кислорода - 3·(O); б) шестью атомами кислорода, замещающими атомы углерода в граничных гексагонах - 6·(O); в) шестью гидроксильными группами - 6·(OH); г) тремя аминогруппами - 3·(NH₂); д) шестью аминогруппами - 6·(NH₂). Другая граница трубки была замкнута псевдоатомами водорода. Примеры кластеров гранично-модифицированной углеродной нанотрубки (6, 6) представлены на рис. 5.1.1. В результате расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии процесса

внедрения водорода в выбранные тубулены. Анализ энергетических кривых позволил определить влияние краевых функциональных групп на процессы капиллярного заполнения углеродных нанотрубок атомарным водородом.

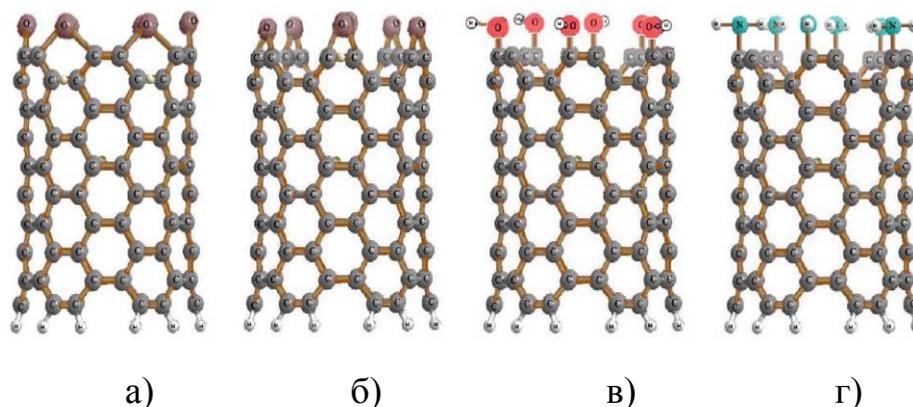


Рис. 5.1.1. Молекулярные кластеры открытых тубуленов типа (6,6), открытая граница которых замыкается: а) шестью атомами кислорода, образующими мостиковую структуру между двумя соседними атомами углерода двух соседних гексагонов; б) шестью атомами кислорода, образующими мостиковую структура на торцевой грани верхнего гексагона; в) шестью гидроксильными группами; г) шестью аминогруппами.

На рис. 5.1.2 представлены профили потенциальной энергии процесса внедрения атома Н в углеродную нанотрубку (6, 0), гранично-модифицированную тремя атомами кислорода 3·(O) и шестью атомами кислорода 6·(O). Для обеих систем получающее состояние, характеризующее наличием минимума на кривой, является метастабильным, т.к. минимум находится в области положительных значений энергии. Следовательно, в реальных условиях для внедрения атома Н в трубку (6, 0), гранично-модифицированную атомами кислорода, необходимо наличие дополнительных внешних условий, например, внешнего давления.

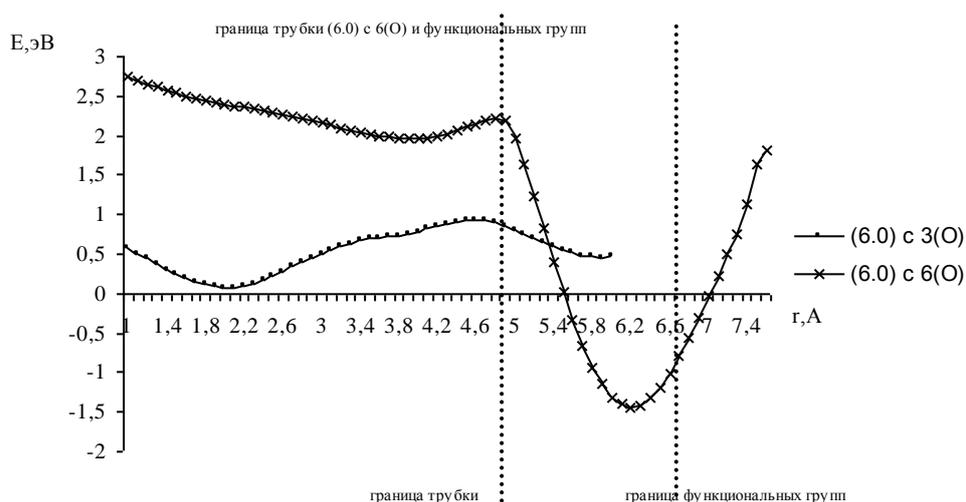


Рис. 5.1.2. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (6,0), гранично-модифицированные 3·(O) и 6·(O).

Процесс проникновения атома Н в трубки (6,0), замкнутые шестью аминогруппами или шестью гидроксильными группами, происходит безбарьерно (рис. 5.1.2). Образующийся комплекс стабилен. Таким образом, можно утверждать, что краевые функциональные группы ОН и NH₂ способствуют эффективному капиллярному заполнению углеродных нанотрубок атомами водорода за счет возникающих сил электростатического взаимодействия.

Внедрение атома Н в трубку, гранично-модифицированную тремя аминогруппами 3·(NH₂) происходит безбарьерно, но данный процесс в реальных условиях не реализуется, т.к. процесс проникновения метастабилен: профиль потенциальной энергии находится в положительной области.

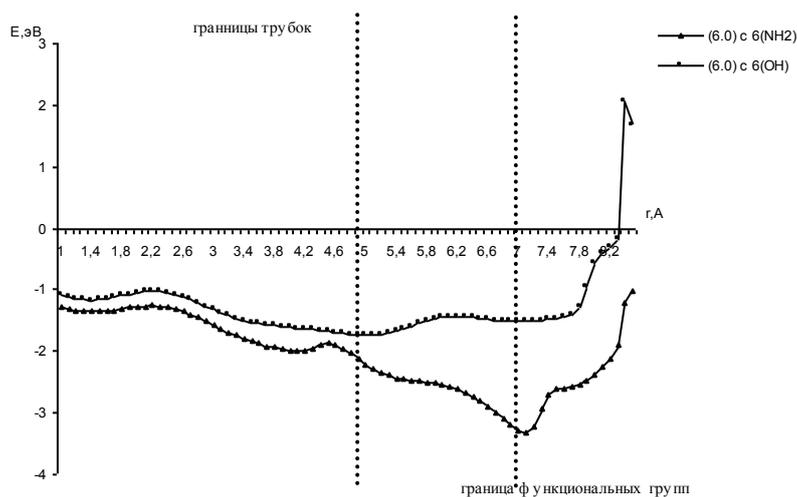


Рис. 5.1.2. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (6,0), гранично-модифицированные 6·(ОН) и 6·(NH₂).

Далее были рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки (8,0), в качестве кластерной модели которой были выбраны фрагменты трубок, содержащие два и три слоя углеродных гексагонов. Исследование трубок (8,0) разной длины (три и два слоя углеродных гексагонов вдоль оси трубки) выполнено с использованием расчетного полуэмпирического метода MNDO, результаты расчетов приведены в таблице 5.1.1. Установлено, что внедрения атома Н в трубку, модифицированную восемью атомами кислорода 8·(O), не происходит, а в тубулен, насыщенный четырьмя атомами кислорода 4·(O), проникновение происходит безбарьерно, при этом получающийся комплекс стабилен (рис. 5.1.3). Таким образом, можно утверждать, что чем меньше краевое насыщение тубулена (8,0) кислородом, тем активнее происходит проникновение атома Н в полость трубки. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при изучении механизма капиллярного заполнения немодифицированных углеродных нанотрубок (8, 0), описанных в [89], показало, что граничное модифицирование в целом облегчает процесс проникновения атомарного водорода в полость нанотрубок, т.к. в этих случаях внедрение происходит безбарьерно, в отличие от случая немодифицированных тубуле-

нов, для проникновения в полость которых атому Н необходимо преодолеть потенциальные барьеры.

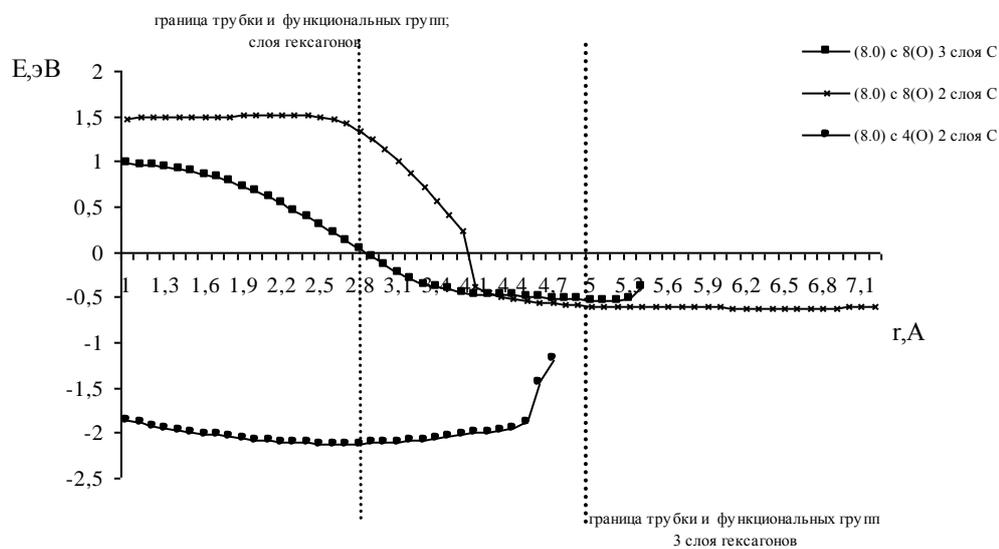


Рис. 5.1.3. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (8,0), модифицированные 8·(O) (2 и 3 слоя гексагонов) и 4·(O) (2 слоя гексагонов).

Далее была рассмотрена однослойная углеродная нанотрубка (6,6), в качестве кластерной модели которой был выбран фрагмент трубки, содержащий три слоя углеродных гексагонов. Исследовано влияние функциональных групп О, ОН и NH₂ на процесс капиллярного внедрения атома Н в данные трубки. Анализ полученных энергетических кривых, описывающих процесс внедрения атомарного водорода (рис. 5.1.3), показал, что во всех случаях внедрение происходит безбарьерно, что также отличается от процесса капиллярного заполнения водородом немодифицированных углеродных нанотрубок этого же типа [89].

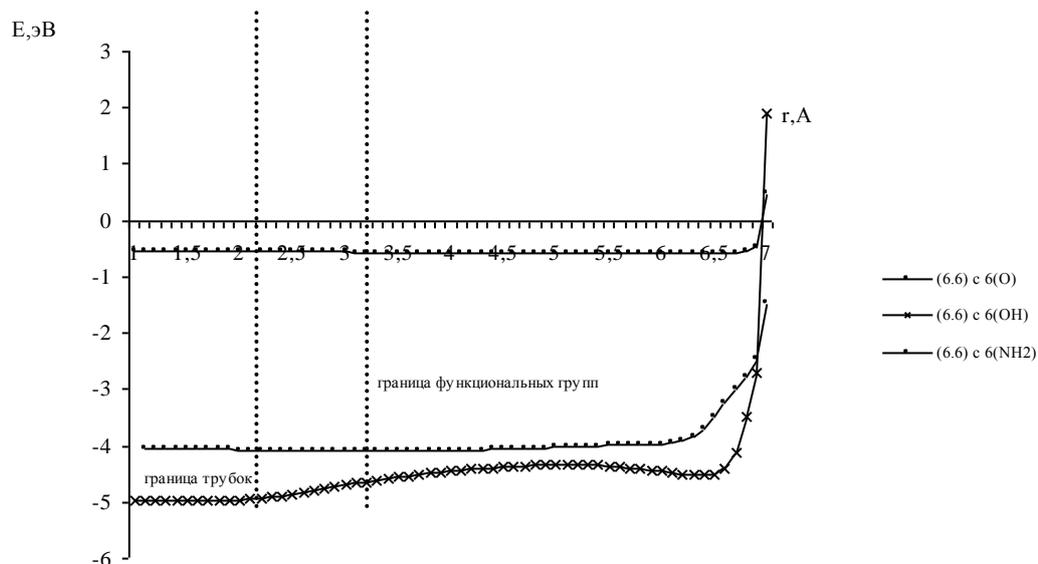


Рис. 5.1.3. Профили поверхностей потенциальных энергий процессов внедрения атома Н в углеродные нанотрубки (6,6), модифицированные 6·(O); 6·(OH); 6(NH₂).

Итак, анализ влияния граничной модификации на процесс капиллярного заполнения углеродных нанотрубок показал следующее. В работах [89] отмечается, что при внедрении атома водорода внутрь тубулена через его открытый торец атом должен преодолеть барьер, равный $E_{\text{акт}} = 3,43$ эВ для (6,6)-трубки и $E_{\text{акт}} = 0,87$ эВ для (8,0)-трубки. При этом скачок потенциала приходится на основание цилиндра, где расположены ядра С-атомов (верхнюю «границу» трубки). Сравнивая эти результаты с результатами исследования процесса внедрения Н в нанотрубку (6,6), граница которой замкнута шестью атомами кислорода, можно сделать вывод, что модифицирование обеспечивает более эффективное заполнение тубуленов атомарным водородом (безбарьерный, стабильный процесс). Что же касается внедрения атома Н в тубулены (8,0), модифицированные выбранными функциональными группами, то оно происходит по разному: **1)** в случае насыщения торца 4·(O) – безбарьерно, а образующийся комплекс «модифицированная трубка - атом Н в полости» стабилен; **2)** при наличии краевых 8·(O) внедрения Н в полость не

происходит; **3)** в случае модификации границы тубулена $4\cdot(\text{NH}_2)$ высота потенциального барьера, который преодолевает Н при капиллярном внедрении, уменьшается до 0,08 эВ при длине тубулена в два слоя гексагонов и до 0,26 эВ для трех слоев гексагонов; **4)** при замыкании свободных валентностей $8\cdot(\text{OH})$ процесс внедрения безбарьерный, но состояние образующегося комплекса метастабильно. Итак, модификация тубулена (8,0) краевыми функциональными группами обеспечивает более эффективное капиллярное заполнение их атомарным водородом [98].

Анализ электронно-энергетического строения гранично-модифицированных углеродных нанотрубок, в полости которых находится атомарный водород, показал следующее.

При модифицировании аминогруппой NH_2 : состояниям валентной зоны отвечают молекулярные орбитали (МО), преимущественный вклад в которые вносят 2p-атомные орбитали (АО) атомов С и N для (6,0) и 2s-АО атомов С для (8,0); вклад атомов водорода Н в валентную зону незначителен; дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-АО атомов С; вклад АО атомов N и Н в зону проводимости мал.

При модифицировании кислородом: состояниям валентной зоны тубулена (6,6) отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода; дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2s- и 2p-АО атомов С; наряду с вкладами атомов С обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2p-АО атомов кислорода, причем уровни кислорода располагаются не на границе валентной зоны, а внутри нее.

При модифицировании гидросильными группами OH: весомый вклад в зону проводимости трубки (6,0) дают 2s- и 2p-АО атомов С и О, а также АО атомов Н; в зону проводимости их вклад невелик.

Таблица 5.1.1. Основные характеристики процессов капиллярного внедрения атома Н в гранично-модифицированные углеродные нанотрубки: d – диаметр нанотрубки, $E_{акт}$ – высота потенциального барьера; $E_{ад}$ – энергия стабильного положения Н в полости.

Модифицирующая группа	Тип нанотрубки	Число модифицирующих групп	Длина кластера (слоевая)	d , Å	$E_{акт}$, эВ	$E_{ад}$, эВ
О	(6,0)	3	3 слоя	4,8	2,20	0,26
О	(8,0)	4	2 слоя	6,4	0	– 2,10
О	(8,0)	4	3 слоя	6,4	0,20	– 0,72
О	(6,0)	6	3 слоя	4,8	0,93	0,08
О	(8,0)	8	2 слоя	6,4	внедрения нет	
О	(8,0)	8	3 слоя	6,4	внедрения нет	
ОН	(6,0)	6	3 слоя	4,8	0	– 1,17
ОН	(8,0)	8	2 слоя	6,4	0	0,78
ОН	(8,0)	8	3 слоя	6,4	0	0,48
NH ₂	(6,0)	3	3 слоя	4,8	0	2,83
NH ₂	(8,0)	4	2 слоя	6,4	0,09	0,01
NH ₂	(8,0)	4	3 слоя	6,4	0,26	– 0,02
NH ₂	(6,0)	6	3 слоя	4,8	0	– 1,35
NH ₂	(8,0)	8	2 слоя	6,4	0	0,69
О	(6,6)	6	3 слоя	8,2	0	– 0,55
ОН	(6,6)	6	3 слоя	8,2	0	– 4,97
NH ₂	(6,6)	6	3 слоя	8,2	0	– 4,08

Внедрение атома водорода в полость гранично-модифицированных углеродных нанотрубок не изменяет характер проводимости тубулена, ширина запрещенной зоны ΔE_g незначительно изменяется при наличии атома Н.

Пример одноэлектронных спектров гранично-модифицированной гидроксильными группами углеродной нанотрубки (6, 6) (чистой и заполненной водородом) приведен на рис. 5.1.4.

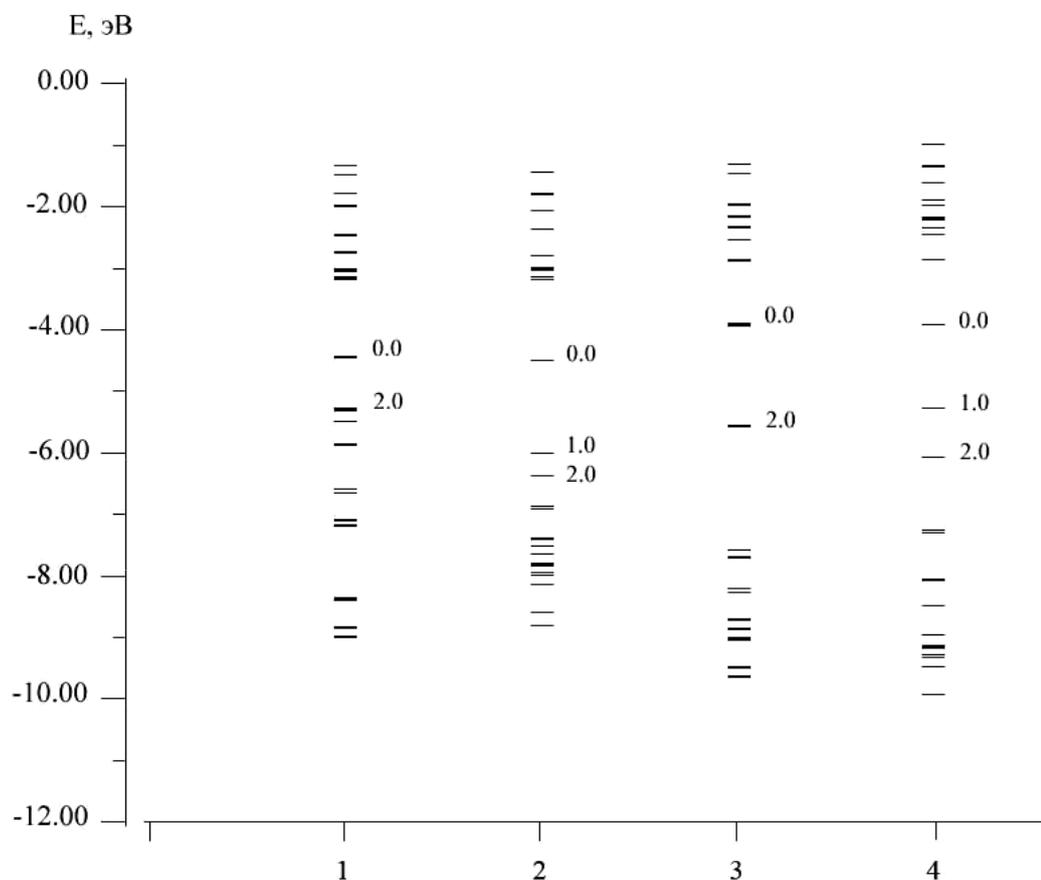


Рис. 5.1.4. Одноэлектронные энергетические спектры гранично-модифицированных углеродных нанотрубок: 1) незаполненные нанотрубки (6,6); 2) нанотрубки (6,6) с внедренным атомом водорода; 3) незаполненные нанотрубки (8,0); 4) нанотрубки (8,0) с внедренным атомом водорода.

5.2 Влияние краевых функциональных групп на граничную активность углеродных нанотрубок

5.2.1 Сенсорная активность гранично-модифицированной карбоксильной группой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов

Гранично-модифицированные углеродные нанотрубки могут служить зондами в сенсорных устройствах. Например, таким сенсором может быть

атомно-силовой микроскоп, на острие которого расположена гранично-модифицированная нанотрубка со специально подобранной функциональной группой. В работе [99] сообщается, что экспериментально были получены углеродные нанотрубки, одна из границ которых модифицирована присоединенной к ней карбоксильной группой. В экспериментах использовали многослойную нанотрубку, которую закрепляли на золотой пирамидке кремниевого кантилевера микроскопа. Острие нанотрубки укорачивали в кислородсодержащей атмосфере, прикладывая напряжение между трубкой и поверхностью слюды с напыленным на ней слоем ниобия. При этом на открытом конце нанотрубки образовывалась карбоксильная $-COOH$ группа (рис. 5.2.1). В работах [100,101] сообщается, что карбоксилированные углеродные нанотрубки чувствительны к парам этанола, газам NO , CO и NO_2 . При желании методами органической химии карбоксильную группу можно заместить на другие функциональные группы. Острие с модифицирующей группой по-разному взаимодействует с поверхностями образцов разного химического состава, т.е. острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой, становится химически чувствительным. Логично предположить, что применение модифицированных углеродных нанотрубок в качестве сенсоров не ограничивается только газами. Также могут определяться и другие химические элементы, например, металлы. Причем возможно установление наличия как собственно металлических атомов, так и их ионов, входящих в состав солей и щелочей.

Нами был изучен механизм присоединения функциональной группы $-COOH$ к однослойному полубесконечному углеродному тубулену и исследована активность такой модифицированной системы в отношении некоторых металлов [102-105,122]. Выполнены расчёты тубуленов типа "zig-zag" (6,0) в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической расчётной схемы MNDO и расчетного метода DFT. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, а к атому углерода другой границы присоединялась карбоксильная

группа (рис. 5.2.2). Были выявлены особенности пространственной ориентации карбоксильной группы относительно границы нанотрубулена, её геометрические параметры и распределение зарядов в ней. Расчеты показали, что карбоксильная группа присоединяется к нанотрубке под углом 109° . Длины связи C-O оказались равными $1,23 \text{ \AA}$ и $1,36 \text{ \AA}$, а длина связи O-H $0,95 \text{ \AA}$. Заряды на атомах функциональной группы составили: на атоме углерода $q_c = +0,4$; на атомах кислорода $q_{(1)} = -0,3$; $q_{(2)} = -0,3$; на атоме водорода $q_H = 0,2$. Положительный заряд на атоме углерода функциональной группы свидетельствует о том, что при присоединении $-\text{COOH}$ к границе тубулена происходит перенос электронной плотности от атома C группы на поверхность нанотрубки. В результате в полученной гранично-модифицированной системе, выступающей в качестве сенсорного зонда, появляется дополнительный носитель заряда, обеспечивающий возникновение проводимости в системе.

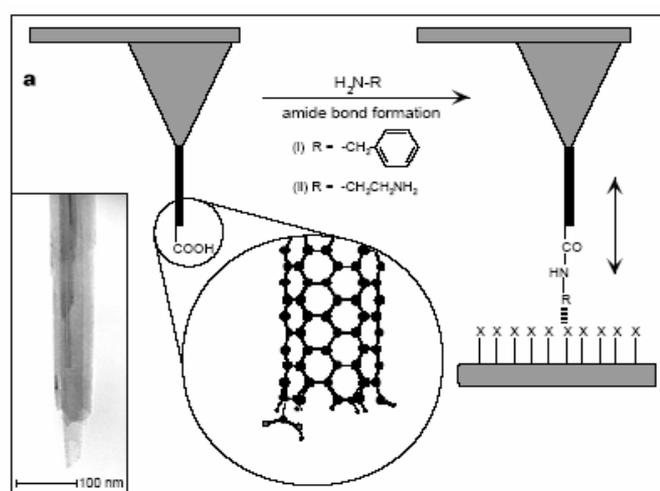


Рис. 5.2.1. Нанотрубка с функциональной химической группой как острие кантиливера сканирующего атомно-силового микроскопа; показано движение острия при определении энергии взаимодействия функциональной группы с поверхностью образца.

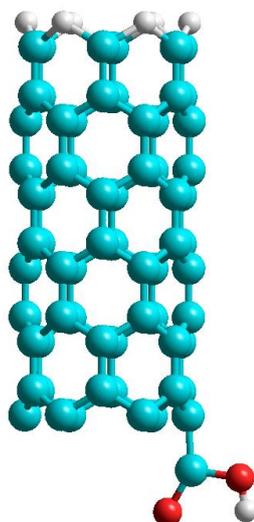


Рис. 5.2.2. Модель полубесконечной углеродной нанотрубки (6, 0) с краевой функциональной карбоксильной группой.

Процесс присоединения группы $-\text{COOH}$ к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировался путем пошагового приближения карбоксильной группы вдоль перпендикуляра, проведенного к границе трубки и ориентированного на атом С. Шаг составлял $0,1 \text{ \AA}$. Анализ результатов расчетов показал, что между нанотрубкой и модифицирующей ее границу группой $-\text{COOH}$ образуется химическая связь. Это доказывает возможность функционализации однослойных углеродных нанотрубок карбоксильной группой с целью создания высокочувствительных химически активных зондов на их основе.

Далее был исследован механизм взаимодействия атомов калия, натрия, лития с краевыми атомами кислорода и водорода карбоксильной группы. Процесс моделировался пошаговым приближением выбранных атомов к атому О или Н модифицирующей группы. Расчеты выполнялись с использованием полуэмпирического метода MNDO и более строго метода DFT. В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии систем “нанотрубка + COOH – атом металла”, которые представлены на рис. 5.2.3. Каждая кривая имеет минимум, соответствующий

щий образованию связей на определённых расстояниях. В таблице 5.2.1 представлены полученные в результате расчётов основные характеристики процесса присоединения атомов K, Li, Na к краевым атомам карбоксильной группы, модифицирующей открытую границу углеродной нанотрубки. Расстояния взаимодействия, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, что характеризует возникающее взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов как слабое вандерваальсовское. Этот важный результат доказывает возможность многократного использования такого зонда без его разрушения, к которому привело бы химическое взаимодействие с выбранными атомами щелочных металлов.

Таблица 5.2.1. Основные характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам O и H карбоксильной группы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 0): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом O (или H) функциональной группы, $E_{вз}$ – соответствующая энергия взаимодействия.

Межатомная связь	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ (MNDO)	$E_{вз}$, эВ (DFT)
Na - O	2,2	-4,23	-3,21
Na - H	1,8	-3,03	-1,77
K - O	2,5	-4,00	-4,3
K - H	1,8	-2,41	-1,04
Li - O	2,0	-5,45	-4,39
Li - H	1,9	-5,90	-4,62

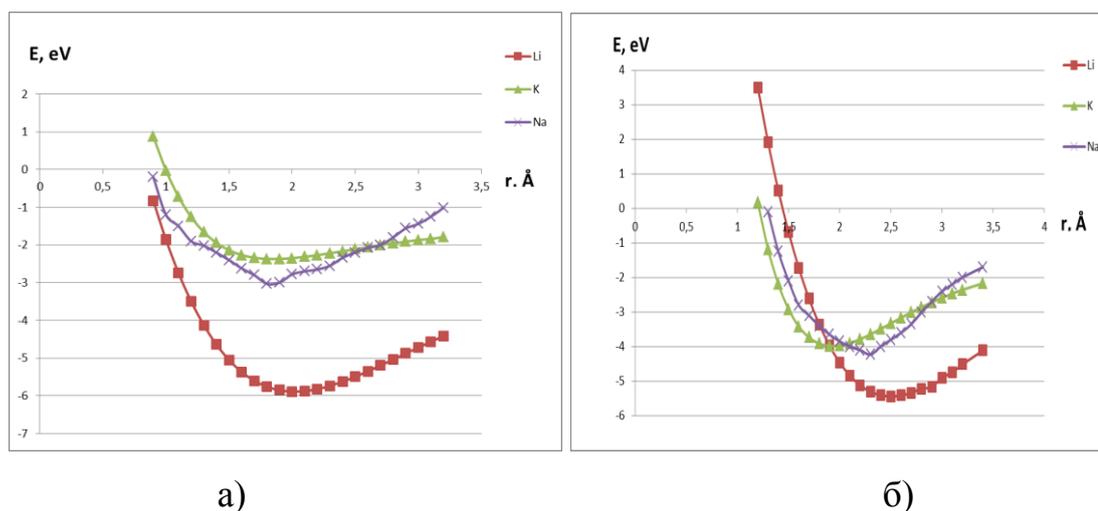


Рис. 5.2.3. Энергетические кривые взаимодействия нанотрубки, модифицированной карбоксильной группой $-\text{COOH}$, с Na, K, Li в зависимости от расстояния: а - между атомами металлов и атомом водорода группы; б - между атомами металлов и атомом кислорода группы.

Далее был изучен процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы или ионы натрия, калия или лития, и определена активность гранично-модифицированной карбоксильной группой углеродной нанотрубки к выбранным элементам. Процесс моделировался пошаговым приближением атома (или иона) металла к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки (рис. 5.2.4). Анализ построенных в результате расчётов энергетических кривых взаимодействия (рис. 5.2.5) установил, что гранично-модифицированный тубулен становится химически чувствительным в отношении выбранных металлов: на кривых присутствует минимум, свидетельствующий об образовании взаимодействия атома (или иона) с системой «УНТ + COOH ». Энергии связи представлены в таблице 5.2.2. Полученные результаты доказывают возможность использования гранично-модифицированных функциональной карбоксильной группой углеродных нанотрубок в качестве сенсоров на определённые элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

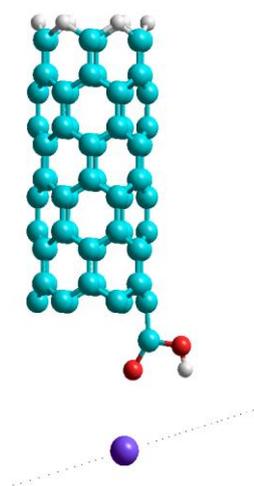


Рис. 5.2.4. Модель процесса сканирования участка поверхности, содержащего атом Na (изображен шаром фиолетового цвета); точками показан путь перемещения атома натрия относительно гранично-модифицированной углеродной нанотрубки с функциональной карбоксильной группой. На рисунке шары зеленого цвета – атомы углерода, красного – атомы кислорода, белого – атомы водорода.

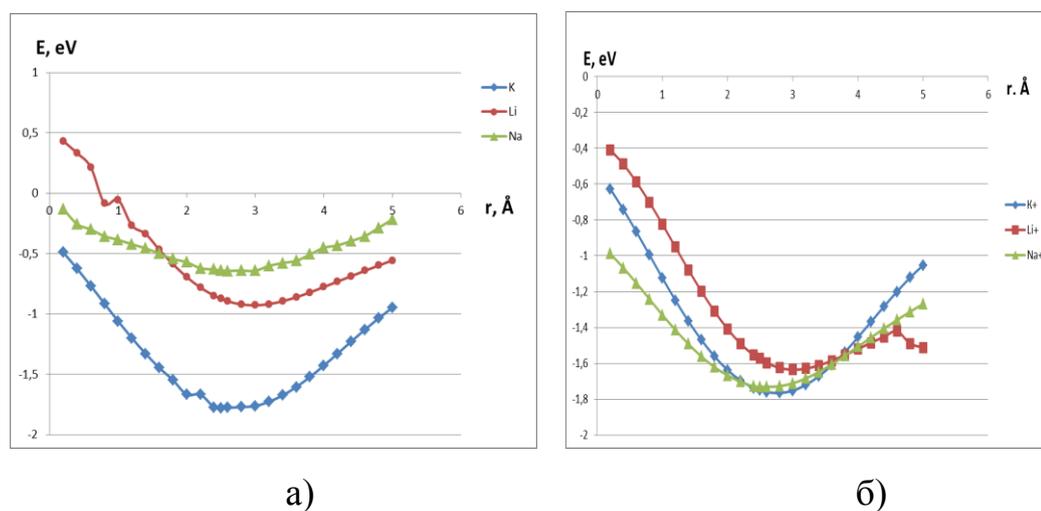


Рис. 5.2.5. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (ионами) металла и гранично-модифицированной системой «УНТ + COOH», полученные путем моделирования процесса сканирования, расстояние 0 Å соответствует точке под атомом водорода карбоксильной группы: а – для атомов K, Li, Na; б – для ионов K^+ , Li^+ , Na^+ .

Таблица 5.2.2. Основные характеристики процесса взаимодействия между карбоксилированной нанотрубкой (6,0) с атомами и ионами Na, Na⁺, K, K⁺, Li, Li⁺, полученные при сканировании поверхности, где $r_{c-вз}$ – расстояние сенсорного взаимодействия, $E_{c-вз}$ – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{c-вз}, \text{Å}$	$E_{c-вз}, \text{эВ}$
Na	3,0	-0,64
Na ⁺	2,6	-1,73
K	2,5	-1,77
K ⁺	2,8	-1,76
Li	3,0	-0,93
Li ⁺	3,0	-1,63

Итак, выполненные теоретические исследования объяснили механизм модифицирования границы однослойной углеродной нанотрубки функциональной карбоксильной группой, приводящий к созданию сенсорного датчика, который был получен экспериментально и активность которого в отношении некоторых газов была доказана. Созданный таким образом сенсор может реагировать на наличие сверхмалых количеств веществ, что открывает перспективы его использования в химии, биологии, медицине и т.д.

5.2.2 Сенсорная активность гранично-модифицированной аминогруппой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов

Методами органической химии карбоксильную группу, модифицирующую границу углеродной нанотрубки, можно заместить на другие функциональные группы, например, достаточно распространенную и изученную аминогруппу NH₂. Реакционная способность аминогруппы обусловлена наличием неподеленной пары электронов. Tran и соавт. [106] исследовали влияние -NH₂ функционализированных однослойных углеродных нанотрубок на газ NO₂. Аминогруппа играет роль переносчика заряда полупроводя-

щей УНТ, и, следовательно, количество электронов, переносимых из нанотрубки в молекулу NO_2 , увеличивается.

Нами исследован механизм граничной модификации однослойной углеродной нанотрубки аминогруппой $-\text{NH}_2$ для определения возможности образования зонда на основе такой нанотубулярной системы [128,131,132,136-138]. Изучено присоединение группы к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки (6, 6). В качестве молекулярного кластера выбран фрагмент УНТ, содержащий 96 атомов углерода. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, а к атому углерода другой (открытой) границы присоединялась аминогруппа. Процесс присоединения группы $-\text{NH}_2$ к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировался путем пошагового приближения (с шагом $0,1 \text{ \AA}$) аминогруппы вдоль перпендикуляра, проведенного к границе трубки и ориентированного на атом С. В результате был построен профиль поверхности потенциальной энергии системы "нанотрубка – NH_2 ", представленный на рис. 5.2.6. На нормированной кривой отчетливо виден энергетический минимум, соответствующий результату образования химической связи между трубкой и функциональной группой.

Расчеты показали, что аминогруппа присоединяется к нанотрубке под углом 114° . Длина связи С-Н оказалась равной $1,35 \text{ \AA}$, а длины связи Н-Н равны 1 \AA . Заряды на атомах функциональной группы составили: на атоме азота $q_N = -0,22$; на атомах водорода $q_H = +0,21$. На атоме углерода нанотрубки, к которому присоединяется группа, появляется заряд $q_C = +0,2$. Заряд на атоме углерода функциональной группы свидетельствует о том, что при присоединении $-\text{NH}_2$ к границе тубулена происходит перенос электронной плотности от атома С трубки на атом азота группы. То есть, реализуется механизм действия сенсора, в результате которого в полученной нанотубулярной системе, выступающей в качестве сенсорного зонда, изменяется число носителей заряда, обеспечивающее возникновение проводимости в системе.

Было исследовано зонное строение построенного датчика (зонда) состава "нанотрубка – NH₂". Анализ ширины запрещенной зоны обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник ($\Delta E_g = 0,64$ эВ).

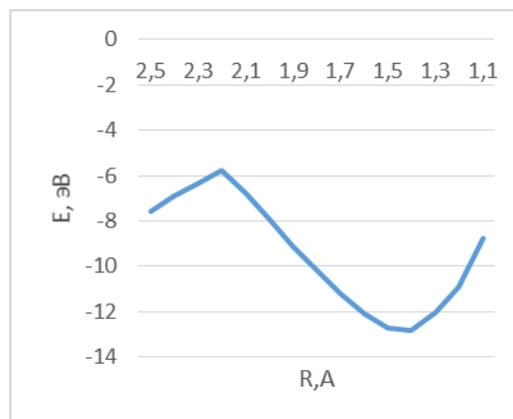


Рис. 5.2.6. Энергетическая кривая присоединения аминогруппы к граничному атому углерода нанотрубки.

Далее был исследован механизм взаимодействия атомов и ионов калия, натрия, лития с функционализированной аминогруппой однослойной нанотрубкой (6, 6). Процесс моделировался пошаговым приближением выбранных атомов (ионов) металлов к атому Н функциональной группы. Построены профили поверхности потенциальной энергии систем "нанотрубка + NH₂ – атом (ион) металла", которые представлены на рис. 5.2.7. Каждая кривая имеет минимум, иллюстрирующий возникновение взаимодействия на определённых расстояниях. Анализ кривых присоединения обнаружил их безбарьерный характер.

В таблице 5.2.3 представлены полученные в результате расчётов основные характеристики процесса присоединения атомов (ионов) Na, K, Li к краевым атомам водорода аминогруппы гранично-модифицированной нанотубулярной системы. Анализ результатов позволил сделать следующий вывод: так как расстояния, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атома-

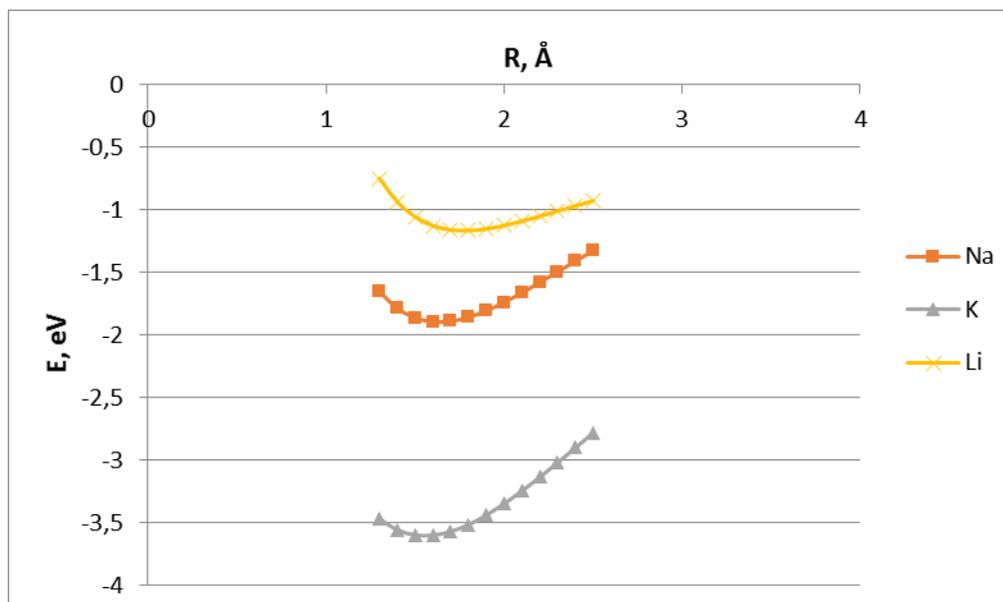
ми функциональной группы и выбранными атомами (ионами) металлов – слабое вандерваальсовое. Этот результат подтверждает возможность многократного использования такого зонда без его разрушения, к которому привело бы образование химической связи с выбранными атомами щелочных металлов. Кроме того, в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой при взаимодействии с атомами металлов может изменяться величина барьера Шоттки между нанотубулярной системой "нанотрубка+NH₂" и электродами сенсорного устройства, что будет регистрироваться в процессе работы сенсора. Значения величин параметров взаимодействия, полученных при расчетах различными методами (MNDO или DFT), обнаруживают хорошую сходимость, что подтверждает корректность результатов.

Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что происходит перенос электронной плотности от атомов (ионов) металлов к гранично-модифицированной зондовой системе, что увеличивает число носителей и обеспечивает изменение ее электрических свойств.

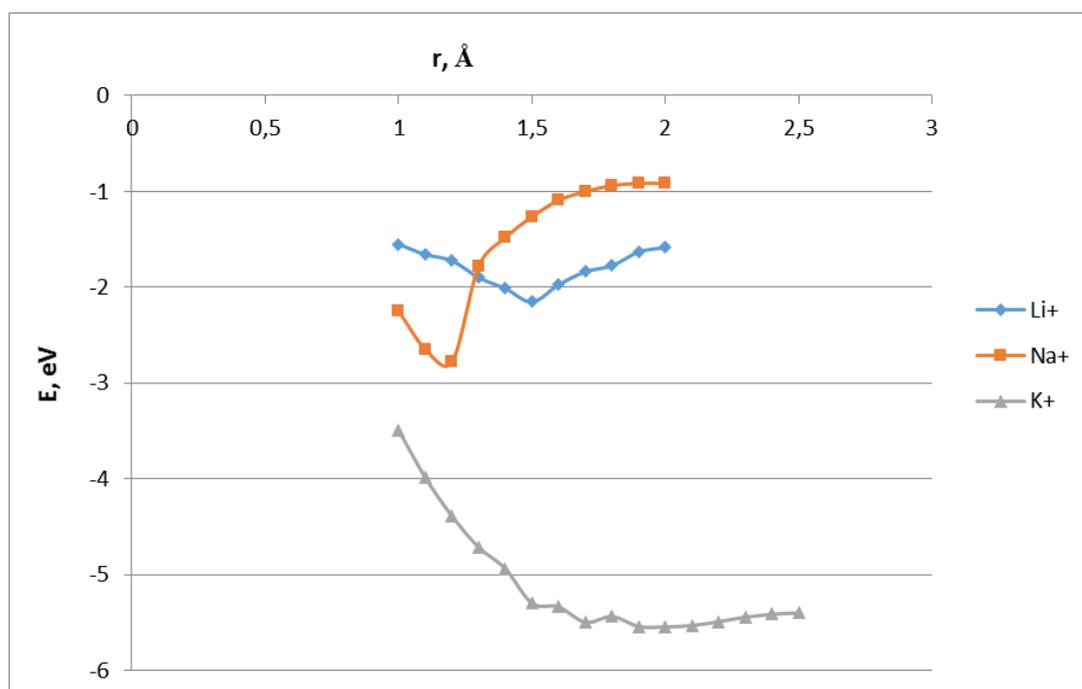
Таким образом, выполненные исследования доказали возможность взаимодействия гранично-модифицированной системы «углеродная нанотрубка - аминогруппа» с выбранными металлами.

Таблица 5.2.3. Основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов Na, K, Li к краевому атому Н аминогруппы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 6): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия, $E_{вз}$ – соответствующая энергия взаимодействия.

Металл	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ	$E_{вз}$, эВ
		(MNDO)	(DFT)
Na	1,6	-1,90	-2,43
K	1,6	-3,60	-3,22
Li	1,8	-1,17	-1,0
Na+	1,2	-2,78	-3,21
K+	2,0	-5,54	-4,30
Li+	1,5	-2,15	-3,39



a)



б)

Рис. 5.2.7. Энергетические кривые взаимодействия углеродной нанотрубки (6, 6), модифицированной аминогруппой, с: а) атомами металлов Na, K, Li, б) ионами Li⁺, Na⁺, K⁺ (расчеты методом MNDO).

Исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе гранично-модифицированной аминогруппой УНТ, в отношении атомов и ионов натрия, калия, лития. Изучен процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом (или ион), и определена активность нанотрубки с краевой функциональной группой в отношении выбранного элемента. Процесс моделировался пошаговым приближением атома (иона) металла к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки и проходящей на определенном ранее расстоянии взаимодействия модифицированной системы с атомами металлов (рис. 5.2.8). Анализ построенных в результате расчётов энергетических кривых взаимодействия (рис. 5.2.9) установил, что тубулен с выбранной функциональной группой становится чувствительным в отношении выбранных атомов (ионов) металлов: на кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании взаимодействия атома металла с модифицированной системой «УНТ – аминогруппа». Энергии взаимодействия представлены в таблице 5.2.4. Полученные результаты доказывают возможность использования модифицированных углеродных нанотрубок в качестве сенсоров на определённые элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой. Причем полученный сенсорный элемент будет обладать выраженной селективностью: как видно из таблицы, энергии взаимодействия сенсорной системы с различными атомами неодинаковы. Поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов.

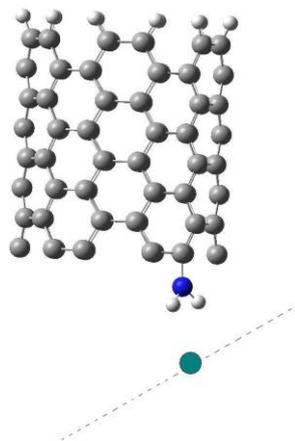


Рис. 5.2.8. Модель процесса сканирования произвольного участка поверхности, содержащего анализируемый атом: точками показан путь перемещения этого атома относительно гранично-модифицированной углеродной нанотрубки.

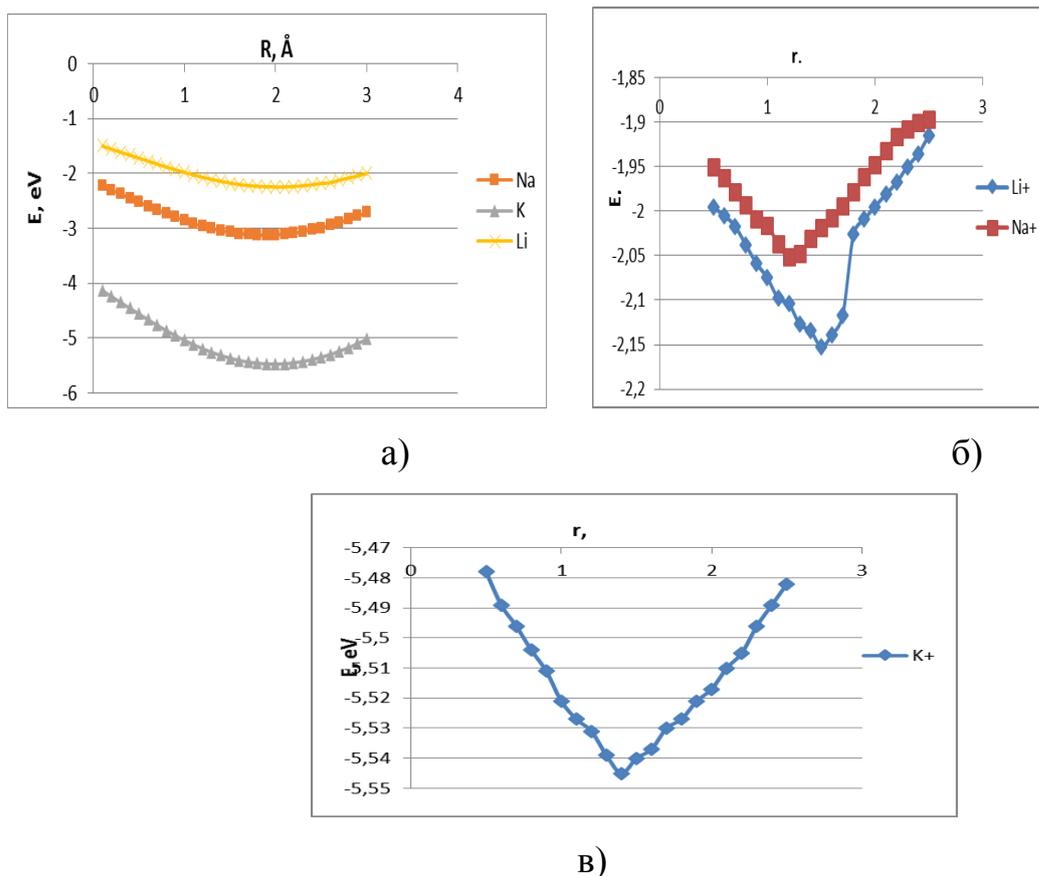


Рис. 5.2.9. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (ионами) металла и и углеродной нанотрубки (б, в), модифицированной аминной группой, полученные путем моделирования процесса сканирования: а) для атомов Na, K, Li, б) ионов Li^+ , Na^+ , в) иона K^+ .

Таблица 5.2.4. Основные характеристики процесса взаимодействия между нанотрубкой (6, 6), модифицированной аминогруппой, с атомами и ионами натрия, калий, литий, полученные путем моделирования процесса сканирования произвольной поверхности, где r_{c-B3} – расстояние сенсорного взаимодействия, E_{c-B3} – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом	$r_{c-B3}, \text{Å}$	$E_{c-B3}, \text{эВ}$ (MNDO)	$E_{c-B3}, \text{эВ}$ (DFT)
K	2,0	-5,47	-5,21
Li	2,0	-2,25	-2,00
Na	1,9	- 3,12	-3,48
Na ⁺	1,2	-2,05	-2,23
K ⁺	1,4	-5,54	-5,15
Li ⁺	1,5	-2,15	-2,36

5.2.3 Сенсорная активность гранично-модифицированной нитрогруппой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов

Были выполнены исследования взаимодействия между некоторыми атомами и ионами щелочных металлов и граничным атомом кислорода нитрогруппы – NO₂, гранично-модифицирующей однослойную углеродную нанотрубку (6, 6) [126,130,133,135,139,142]. Модель такой зондовой системы приведена на рис. 5.2.10. В результате расчетов построены профили поверхности потенциальной энергии систем “нанотрубка + NO₂ – атом металла”, которые представлены на рис. 5.2.11. Каждая кривая имеет минимум, иллюстрирующие возникновение взаимодействий на определенных расстояниях. В таблице 5.2.5 представлены полученные в результате расчетов основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов K, Li, Na к краевому атому кислорода нитрогруппы, модифицирующей открытую границу углеродной нанотрубки. Так как расстояния взаимодействия довольно велики,

можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомами (или ионом) металлов – слабое вандерваальсовское, что, как и в случае модифицирующих карбоксильной и аминно групп, подтверждает возможность многократного использования полученного таким образом зонда без его разрушения.

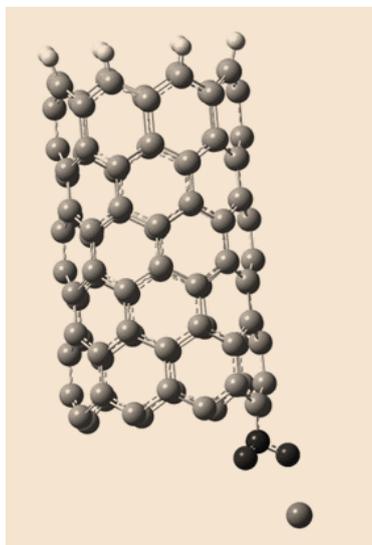
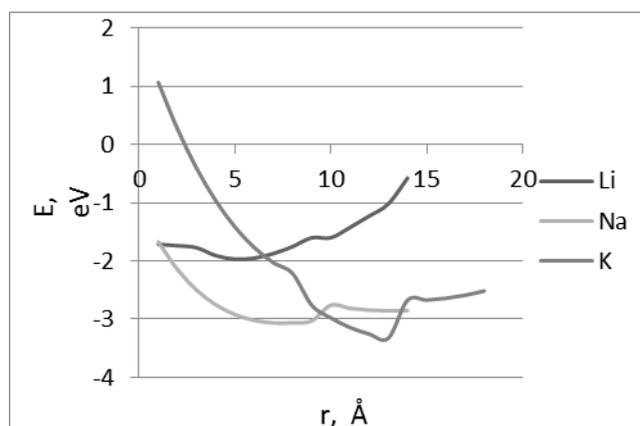


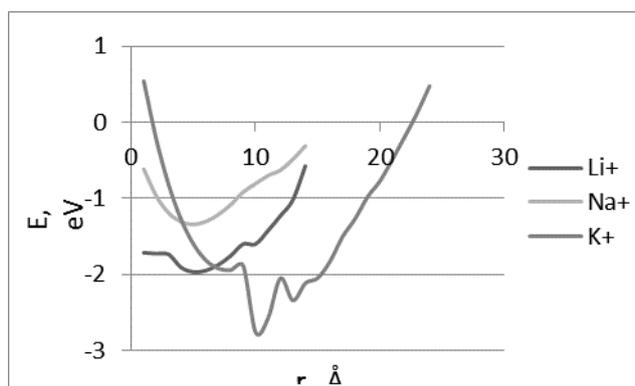
Рис. 5.2.10. Модель углеродной нанотрубки (6, 6), граница которой модифицирована нитрогруппой.

Таблица 5.2.5. Основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов натрия, кали и лития к атому О нитрогруппы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 6): $r_{вз}$ - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О функциональной группы, $E_{вз}$ – соответствующая энергия взаимодействия.

Атом	$r_{вз}, \text{Å}$	$E_{вз}, \text{eV}$ (MNDO)	Заряд на атоме металла
Li - O	2,1	-1,97	+0,7
Na - O	2,3	-3,07	+0,7
K - O	2,8	-3,26	+0,7
Li+ - O	2,1	-1,97	+0,7
Na+ - O	2,1	-1,34	+0,7
K+ - O	2,6	-2,76	+0,7



а)



б)

Рис. 5.2.11. Энергетические кривые взаимодействия между модифицированной аминогруппой УНТ и а) атомами Li, Na, K; б) ионами Li⁺, Na⁺, K⁺.

Далее были исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе гранично-модифицированной нитрогруппой углеродной нанотрубки в отношении атомов и ионов натрия, калия и лития. Процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом (или ион), моделировался пошаговым приближением атома (иона) к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки. Анализ построенных в результате расчётов энергетических кривых взаимодействия (рис. 5.2.12) установил, что тубулен со специальным образом выбранной функциональной группой становится химически чувствительным в отношении выбранных металлов: на кривых присутствует минимум, свидетельствующий об образовании взаимодействия атома (или иона) с

модифицированной нитрогруппой нанотрубкой. Энергии связи представлены в таблице 5.2.6.

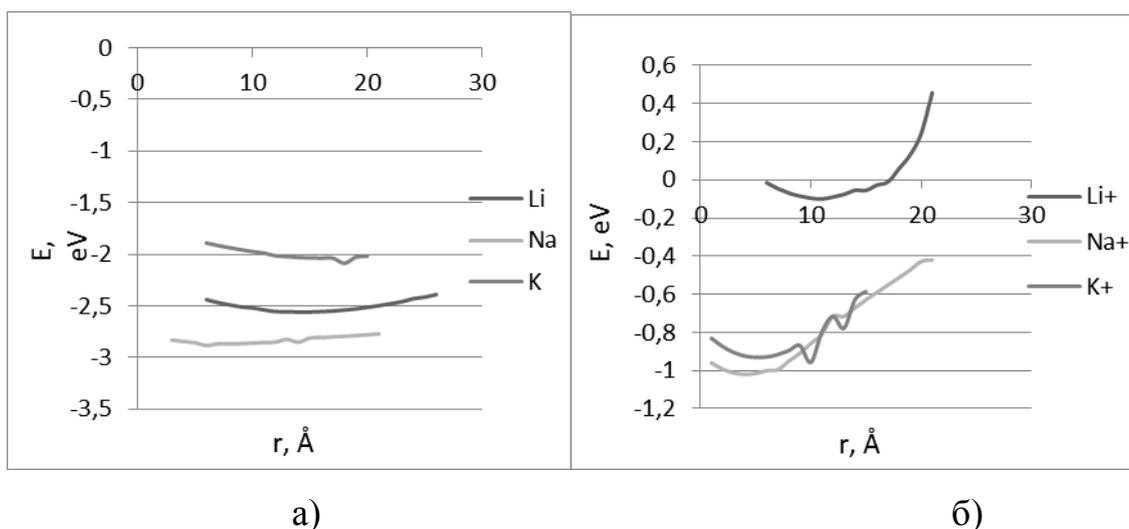


Рис. 5.2.12. Энергетические кривые взаимодействия между УНТ, модифицированной нитрогруппой, и атомами и ионами металлов, полученные путём моделирования процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей: а) атомы Na, K, Li; б) ионы Na⁺, K⁺, Li⁺.

Таблица 5.2.6. Основные характеристики процесса взаимодействия системы «УНТ+нитрогруппа – атом (или ион) металла», где $r_{с-вз}$ – расстояние сенсорного взаимодействия, $E_{с-вз}$ – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{с-вз}$, Å	$E_{с-вз}$, эВ
Na	1,2	-2,87
K	2,2	-2,09
Li	1,7	-2,56
Na ⁺	1,1	-0,10
K ⁺	1,4	-0,96
Li ⁺	1,5	-0,10

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения диссертационной работы в соответствии с поставленной целью были получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. Рассмотрены некоторые способы поверхностного, структурного и граничного модифицирования углеродных нанотрубок, приводящие к появлению новых композитных структур, обладающих отличными от чистых УНТ свойствами, обусловленными изменением электронно-энергетического строения и проводящего состояния созданных модифицированных наносистем. Выполнено сравнение свойств данных систем со свойствами немодифицированных нанотрубок.
2. Изучены особенности поверхностного модифицирования УНТ атомарным водородом путем адсорбции атома Н на внешней поверхности однослойной углеродной нанотрубки. Рассмотрены три варианта ориентации атома водорода относительно поверхности углеродного тубулена: над атомом С, над центром связи С-С, над центром гексагона и определен наиболее выгодный вариант адсорбции, а именно, над атомом углерода поверхности. Изучение механизма адсорбции атома Н для этого варианта ориентации установило, что поверхностное модифицирование УНТ приводит к деформации поверхности нанотрубки: атом углерода, на котором адсорбируется водород, как бы поднимается над поверхностью тубулена, а соседний с ним уходит внутрь, образуя тем самым дополнительный активный центр внутри трубки. Изучен способ модифицирования УНТ путем регулярной адсорбции атомов водорода на ее поверхности и определена наиболее выгодная с энергетической точки зрения так называемая гидридная структура, полученная путем поверхностного модифицирования УНТ.
3. Установлено, что в углеродной нанотубулярной системе, поверхностно-модифицированной атомарным водородом, происходит перенос электронной плотности от атома Н к атому С нанотрубки. Это может трактоваться, как процесс образования протона H^+ , который при создании необходимых

условий (например, разности потенциалов на концах трубки) может двигаться по поверхности УНТ. Изучены прыжковый и эстафетный механизмы миграции протона по поверхности УНТ и сделан вывод о том, что для углеродных нанотрубок «zig-zag» типа более вероятной является миграция протона по «эстафетному» пути, а для «arm-chair» тубулена наиболее вероятным является реализация «прыжкового» механизма проводимости. Выполнена оценка подвижности протона и сделан вывод о том, что подвижность протона на поверхности углеродных нанотрубок сравнима с подвижностью основных носителей типичных полупроводников.

4. Выполнено сравнение особенностей миграции протона по поверхности углеродной и борной гексагональной нанотрубок и установлено, что при миграции по поверхности борных тубуленов возникают стабильные промежуточные состояния, обусловленные доказанной возможностью адсорбции атома водорода над серединой связи и центром борного гексагона, чего не наблюдается в УНТ. Благодаря этому, миграция протона по поверхности борных нанотрубок происходит более эффективно, т.к. потенциальные барьеры, которые преодолевает протон при движении, ниже, чем в случае его миграции по поверхности углеродных нанотрубок.

5. Изучен способ поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок путем присоединения к внешней поверхности разновалентных оксидов железа. Доказана возможность адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментами оксида железа (II, III) двух- и трехвалентного FeO, Fe₂O₃ и комплексом этих оксидов Fe₃O₄, обеспечивающего создание упорядоченной структуры нанотруб в магнитной жидкости при наложении постоянного магнитного поля определенной направленности. Полученные теоретические выводы подтверждены экспериментальным анализом топологии образцов, представляющих собой высушенные в магнитном поле пленки с углеродными нанотрубками в твердой матрице из оксида железа. Таким образом, доказана возможность создания ориентированного массива тубуленов,

что является инновацией в области создания электронной техники нового поколения.

6. Изучен способ создания структурно-модифицированных углеродных нанотубулярных систем путем замещения части атомов углерода поверхности УНТ атомами бора, приводящий к созданию так называемых BC_3 тубуленов двух типов (А и Б) взаимной ориентации атомов бора и углерода. Анализ зарядового распределения в таких системах обнаружил появление положительных зарядов на атомах бора и отрицательных зарядов на атомах углерода поверхности, в отличие от нулевых зарядов на атомах чисто углеродных нанотрубок. Определены значения ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора и проведено сравнение с величинами ΔE_g чисто углеродных нанотрубок, показавшее, что введение бора приводит к изменению проводящего состояния наносистем за счет изменения ширины щели, причем все структурно-модифицированные нанотрубки являются полупроводниками, независимо от их типов и диаметров, что отличает их от УНТ, проявляющих как полупроводящие, так и металлические свойства.

7. Исследована возможность адсорбции атомарного водорода на внешней поверхности структурно-модифицированных однослойных (6,0) углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора вариантов А и Б и проведено сравнение полученных результатов с результатами изучения процесса адсорбции атома Н на поверхности немодифицированных углеродных тубуленов. Анализ энергетических характеристик процесса адсорбции позволил сделать вывод, что более эффективным адсорбентом атомарного водорода являются углеродные нанотрубки, т.е. наличие замещающих атомов бора в структуре УНТ уменьшают активность таких структурно-модифицированных систем в отношении атома Н. Для всех рассмотренных положений адсорбции атома водорода (над атомами бора или углерода, над центром связи между атомами, находящейся под углом к продольной оси нанотрубки, над центром связи между атомами, лежащей параллельно продольной оси нанотрубки, над центром гексагона поверхности тубулена) анализ геометрии боросодержащих структурно-

модифицированных углеродных нанотрубок показал, что существенного изменения геометрии нанотрубок при адсорбировании водорода не происходит, в отличие от адсорбции Н на внешней поверхности углеродных нанотрубок.

8. Изучен механизм образования вакансии на поверхности УНТ, структурно-модифицированных атомами бора. Доказано, что присутствие замещающих атомов бора обеспечивает геометрическую устойчивость структурно-модифицированных нанотрубок по отношению к вакансионным дефектам, которые могут быть как запланировано введенными, так и случайно появившимися в процессе роста нанотрубок, что отличает их от чисто углеродных тубуленов, в которых при образовании дефекта атомы углерода поверхности начинают смещаться из своих постоянных положений в направлении размещения вакансии. В совокупности с доказанной стабильностью проводящего состояния таких наносистем это обеспечивает большую привлекательность структурно-модифицированных замещающих бором нанотрубок для использования в качестве элементов наноэлектроники.

9. Исследован процесс переноса вакансии по поверхности структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок. Установлено, что атомы бора и углерода, локализованные вблизи вакансии, приобретают положительный и отрицательный заряд, поэтому движение дефекта можно трактовать как перемещение ионов бора или углерода по поверхности BC_3 -нанотрубки. Анализ величин потенциальных барьеров, которые преодолевает вакансия при движении по поверхности нанотрубок позволил сделать вывод, что реализация механизма ионной проводимости в структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна, чем в углеродных тубуленах.

10. Изучен механизм взаимодействия структурно-модифицированных бором углеродных нанотрубок с атомами металлов. Исследован процесс присоединения атомов щелочных металлов калия, лития и натрия к внешней поверхности бороуглеродных нанотрубок. Доказано, что поверхностное насыщение структурно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок атомами

щелочных металлов приводит к внешней «металлизации» трубки и возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом бороуглеродном тубулоне. Аналогичные результаты получены при исследовании углеродных нанотрубок, поверхность которых модифицировалась регулярно расположенными атомами щелочных металлов. Следовательно, наличие атомов бора в структуре нанотрубки не влияет на процесс создания металлической сверхрешетки при регулярном насыщении внешней поверхности структурно-модифицированной бором углеродной нанотрубки. Однако, ввиду того, что подобные модифицированные структуры обладают стабильно полупроводящими свойствами (в отличие от углеродных нанотрубок, обладающих как полупроводящими, так и металлическими свойствами в зависимости от диаметра и хиральности), то их использование может оказаться более предпочтительным для создания наносистем с определенными заданными свойствами типа переходов "полупроводник-металл". Например, вводя атомы металлов между слоями многослойных бороуглеродных тубуленов, можно создавать полые чередующиеся металлические сверхрешетки, нанотрубные проводники в полупроводящей оболочке и другие композитные структуры на основе тубуленов, обладающие новыми проводящими, магнитными и электрическими свойствами.

11. Исследован процесс внедрения атомов щелочных металлов калия и натрия в структурно-модифицированные бороуглеродные нанотрубки. Выполнено сравнение полученных результатов с результатами исследования процессов внедрения атомов щелочных металлов в полость немодифицированных углеродных нанотрубок. Для углеродных трубок заполнение атомами лития и натрия происходят в основном безбарьерным способом, т.е. наличие замещающих атомов бора негативно влияет на процесс внедрения атомов металлов. Можно предположить, что это происходит из-за возникновения кулоновских сил отталкивания между внедряющимися атомами и атомами бора и углерода нанотрубки, имеющими некоторые заряды, в отличие от нулевых зарядов на атомах С углеродной нанотрубки.

12. Изучены некоторые способы граничной модификации углеродных нанотрубок путем присоединения к открытой границе тубулена отдельных атомов и функциональных групп. Исследовано влияние краевых функциональных групп (O, OH и NH₂) на процессы капиллярного заполнения углеродных нанотрубок (n,n) и (n,0) атомарным водородом. Установлено, что положительное влияние на процесс внедрения H в полость трубок оказывают гидроксильные группы и атомы кислорода в случаях неполного насыщения открытой границы тубулена. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при изучении механизма капиллярного заполнения немодифицированных углеродных нанотрубок, показало, что граничное модифицирование в целом облегчает процесс проникновения атомарного водорода в полость нанотрубок, т.к. в этих случаях внедрение происходит безбарьерно, в отличие от случая немодифицированных тубуленов, для проникновения в полость которых атому H необходимо преодолевать потенциальные барьеры.

13. Построены модели зонда на основе гранично-модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппой однослойных УНТ и изучена сенсорная активность таких зондов в отношении атомов и ионов щелочных металлов калия, натрия, лития. Анализ характеристик взаимодействия между атомами функциональных групп и выбранными атомами (ионами) щелочных металлов доказал, что имеет место слабое вандерваальво взаимодействие, что обеспечивает возможность многократного использования сенсора без его разрушения, к которому привело бы образование химической связи с выбранными атомами.

14. Выполнено моделирование процесса сканирования поверхности, содержащей атомы и ионы металлов, сенсорным зондом на основе гранично-модифицированной нанотрубки и доказано, что такая система чувствительна к атомам и ионам калия, натрия и лития. Их наличие может быть зафиксировано по падению потенциала в сконструированной сенсорной системе, включающей углеродную нанотрубку с функциональной группой на ее границе,

причем величина падения потенциала будет соответствовать энергии взаимодействия гранично-модифицированной нанотубулярной системы и металла. Полученные результаты доказывают возможность использования гранично-модифицированных углеродных нанотрубок в качестве зондов сенсоров на определённые элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus, M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. // Academic Press, Inc. - 1996. –965 P.
2. Saito, R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Imperial College Press. - 1999. –251 P.
3. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис // М. : Техносфера. - 2003. –336 С.
4. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков // М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2010. –488 С.
5. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
6. Неволин, В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин // М.: Техносфера. – 2005. – 152 С.
7. Маслова, Н. С. Сканирующая туннельная микроскопия атомной структуры, электронных свойств и поверхностных реакций / Н. С. Маслова, В. И. Панов // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, № 1. – С. 185–195.
8. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : РАНИФМ, 2004. – 110 с.
9. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т.69, №1 – С.189.
10. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст] : [монография] / И.В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград: Изд-во ВолГУ. - 2009. – 490 с.
11. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen // Weinheim : Wiley-VCH. - 2002. – P. 19-28.
12. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки : строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 294 с.

13. Mechanics of Carbon Nanotubes / D. Qian [et al.] // Appl. Mech. Rev. – 2002. – Vol. 55. – P. 495.
14. Mintmire, J. W. Are Fullerene Tubules Metallic / J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 631–634.
15. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} / R. Saito [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 1804–1810.
16. Dunlap, B.I. Connecting carbon tubules / B. I. Dunlap // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 1933–1936.
17. Electron-loss spectroscopy of carbon nanometer-size tubes // P. M. Ajayan [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.47. – P.6859–6862.
18. Ge, M. Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon / M. Ge, K. Sattler // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol.65. – P. 2284–2286.
19. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 603–605.
20. Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties. - Berlin, Wiley-VCH Verlag. – 2003. - 218 P.
21. A nanotube-based field-emission flat panel display / Q. H. Wang [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72. – P. 2912.
22. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T. W. Ebbesen [et al.] // Nature. – 1996. – Vol. 382. – P. 54.
23. Carbon nanotube quantum resistors / S. Frank [et al.] // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1744.
24. Single-electron transport in ropes of carbon nanotube / M. Bockrath [et al.] // Science. – 1997. – Vol. 275. – P. 1922.
25. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires / S. J. Tans [et al.] // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 474.
26. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
27. Carbon nanotubes and their emission properties /L. Nilsson [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76. – P. 2071.

28. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes// Nature.- 1992. - V. 358. - P. 220–222.
29. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling // Nature. – 1993. – V. 362. – P. 522 – 525.
30. Елецкий, А. В. Электрохимический метод заполнения углеродных нанотрубок водородом // ПерсТ. – 2004. – Т 11, № 13.
31. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A. C. Dillon [et al.] // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 377.
32. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
33. Мешков, П. И. Хранение водорода с помощью наноматериалов // Нанометр. Нанотехнологическое сообщество: URL: http://www.nanometer.ru /2008/04/22/konkurs_statej_47267.html.
34. Pederson, M. R. Nanocapillarity in Fullerene Tubules / M. R. Pederson, J. Q. Broughton // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 2689–2692.
35. CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes / M. Cinke [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 376. – P. 761.
36. Carbon nanotubes with metal inside: electron structure of tubelenes [Li@C₂₄]_n and [K@C₃₆]_n / E. G. Gal'pern [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 214. – P. 345–348.
37. Relation Between Metal Electronic Structure and Morphology of Metal Compounds Inside Carbon Nanotubes / C. Guerret-Piecourt [et al.] // Nature. – 1994. – Vol. 372. – P. 159.
38. Itrrium carbide in nanotubes / S. Seraphin [et al.] // Nature. – 1993. – Vol. 362. – P. 503.
39. Zhang, Wei-De. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors / Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang // Journal of Sensors. - 2009, Article ID 160698, 16 pages. - Doi:10.1155/2009/160698

40. Zhao, J. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu // *Nanotechnology* - 2002. - Vol. 13, no. 2. - P. 195–200.
41. Li, J. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection / J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan // *Nano Letters*, - 2003. - Vol. 3, no. 7. - P. 929–933.
42. Chen, R. J. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes / R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, et al. // *Applied Physics Letters*. - 2001. - Vol. 79, no. 14. - P. 2258–2260.
43. Kong, J. Nanotube molecular wires as chemical sensors. / J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, et al. // *Science*. - 2000. - Vol. 287, no. 5453. - P. 622–625.
44. Zhang, J. Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors / J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, and P. Barbara // *Applied Physics Letters*. - 2006. - Vol. 88, no. 12, Article ID 123112. - 3 pages.
45. Helbling, T. Sensing NO₂ with individual suspended single-walled carbon nanotubes / T. Helbling, R. Pohle, L. Durrer, et al // *Sensors and Actuators B*, - 2008. - Vol. 132, no. 2. - P. 491–497.
46. Peng, N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors / N. Peng, Q. Zhang, Y. C. Lee, O. K. Tan, N. Marzari // *Sensors and Actuators B*. - 2008. - Vol. 132, no. 1. - P.191–195.
47. Lucci, M. Optimization of a NO_x gas sensor based on single walled carbon nanotubes / M. Lucci, A. Reale, A. Di Carlo et al. // *Sensors and Actuators B*. - 2006. - Vol. 118, no. 1-2. - P. 226–231.
48. Quang, N. H. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles / N. H. Quang, M. Van Trinh, B.-H. Lee, J.-S. Huh // *Sensors and Actuators B*. - 2006. - Vol. 113, no. 1. - P. 341–346.
49. Nguyen, L.H. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection / L.H. Nguyen, T.V. Phi, P.Q. Phan, H.N. Vu, C. Nguyen-Duc, F. Fossard // *Physica E*. - 2007. - Vol. 37, no. 1-2. - P. 54–57.

50. Piloto, C. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating / C. Piloto, F. Mirri, E.A. Bengio, M. Notarianni, B. Gupta, M. Shafiei, M. Pasquali, N. Motta // *Sensors and Actuators B.* - 2016. - Vol. 227. - P. 128–134.
51. Fu, D. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices / D. Fu, H. Lim, Y. Shi, et al. // *Journal of Physical Chemistry C.* -2008. - Vol. 112, no. 3. - P. 650–653.
52. Tran, T. H. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.-K. Ju // *Sensors and Actuators B.* - 2008. - Vol. 129, no. 1. - P. 67–71.
53. Zhou, Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // *Sens. Actuators B.* - 2014. - Vol. 191. - P. 24–30.
54. Zhou, Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapour detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // *Sens. Actuators B: Chem.* - 2014. - Vol. 191. - P. 24–30.
55. Im, J. Integrated Gas Sensing System of SWCNT and Cellulose Polymer Concentrator for Benzene, Toluene, and Xylenes / J. Im, E.S. Sterner, T.M. Swager // *Sensors.* – 2016. – Vol. 16. – P. 183
56. Abdelhalim, A. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications / A. Abdelhalim, A. Abdellah, G. Scarpa, P. Lugli // *Nanotechnology.* – 2014. – Vol. 5. – P. 055208.
57. Sayago, I. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection / I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, et al. // *Sensors and Actuators B.* - 2007. - Vol. 122, no. 1. - P. 75–80.
58. Kumar, M. K. Nanostructured Pt functionlized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor / M. K. Kumar, S. Ramaprabhu // *Journal of Physical Chemistry B.* - 2006. - Vol. 110, no. 23. - P. 1291–11298.

59. Kumar, M. K. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications / M. K. Kumar, S. Ramaprabhu // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2007. - Vol. 32, no. 13. - P. 2518–2526.
60. Seo, S.M. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold-nanoparticle decorated SWCNT network / S.M. Seo, T.J. Kang, J.H. Cheon, Y.H. Kim, Y.J. Park. // *Sens. Actuators, B: Chem.* – 2014. – Vol. 204(Dec). - P. 716–722.
61. Star, A. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes / A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C. P. Gabriel // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2006. - Vol. 110, no. 42. - P. 21014–21020.
62. Kwona, Y. J. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt-decorated carbon nanotubes sensors / Y. J. Kwona, H. G. Naa, S. Y. Kanga, S.-W. Choib, S. S. Kimb, H. W. Kima // *Sensors and Actuators. B.* – 2016. – Vol. 227. P. 157–168.
63. Hafaiedh, I. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection / I. Hafaiedh, W. Elleuch, P. Clement, E. Llobet, A. Abdelghani // *Sens. Actuators B.* – 2013. Vol. 182. - P. 344–350.
64. Wang, J. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde / J. Wang, L. Liu, S.-Y. Cong, J.-Q. Qi, B.-K. Xu. // *Sensors and Actuators B.* - 2008. - Vol. 134, no. 2. - P. 1010–1015.
65. Hoa, N. D. Nanocomposite of SWCNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application / N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. S. Cho, and D. Kim // *Physical Status Solidi A.* - 2007. - Vol. 204, no. 6. - P. 1820–1824.
66. Fouladgar, M. A new sensor for determination of nalbuphine using NiO/functionalsingle walled carbon nanotubes nanocomposite and ionic liquid/M Fouladgar // *Sensors and Actuators. B.* - 2016. - V. 230. - P. 456–462.
67. Adjizian, J.-J. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection / J.-J. Adjizian, R. Leghrib, A.A. Koos, I. Suarez-Martinez, A. Crossley, P. Wag-ner, et al. // *Carbon.* – 2014. – Vol. 66 (Jan). – P. 662–673.

68. Kim, J. Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes / J. Kim, S.-W. Choi, J.-H. Lee, Y. Chung, Y. T. Byun // *Sensors and Actuators B*. – 2016. – Vol. 228. – P. 688–692.
69. А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. // *Успехи физических наук*, 2015., . 185, № 3, с. 225 – 270.
70. Елецкий, А.В. механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе/ А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. - 2007. - Т. 177. - С. 233 - 274.
71. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. - 2009. - Т. 179. - С. 225 - 242.
72. Левин, А. А. Введение в квантовую химию твердого тела / А. А. Левин // М. : Химия. - 1974. – 240 с.
73. Эварестов, Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела / Р. А. Эварестов // Л. : ЛГУ. - 1982. – 280 с.
74. Эварестов, Р. А. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах / Р. А. Эварестов, Е. А. Котомин, А. Н. Ермошкин // Рига : Зинатне. - 1983. – 287 с.
75. Эварестов, Р. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела / Р. А. Эварестов, В. А. Смирнов // Л. : ЛГУ. - 1987. – 375 с.
76. Закис, Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис и др. // Рига : Зинатне. - 1991. – 382 с.
77. Жидомиров, Г. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур / Г. Д. Жидомиров, И. Д. Михайкин // *Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР*. М.: ВИНТИ. - 1984. – С. 161.
78. Алпатова, А. А. MNDO-расчеты электронно-энергетического строения диоксинов / А. А. Алпатова, И. В. Запороцкова // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии* : сб. тр. Всерос. конф. молодых ученых. – Саратов : Изд-во СГУ. - 2001. – С. 269.

79. Литинский, А.О. Электронное строение апротонных и основных центров поверхностей ZnO и SiO₂ и особенности их взаимодействия с молекулами H₂O, NH₃ / А.О. Литинский и др. // X Всесоюзное совещание по квантовой химии : сб.тр., г. Казань, 8-11 окт. 1991 г. – Казань, 1991. – с. 47.
80. Литинский, А. О. Неэмпирические расчеты электронного строения объемных и поверхностных моделей оксида кремния / А. О. Литинский, И. В. Запороцкова // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 1999. – Вып. 4. – С. 79–84.
81. Литинский, А. О. Особенности образования водородных связей молекул типа ROH и RSH с протоноакцепторными центрами поверхности γ -оксида алюминия / А. О. Литинский, А. В. Красненок, И. В. Запороцкова // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 1999. – Вып. 4. – С. 95–101.
82. Эварестов, Р. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела / Р. А. Эварестов, В. А. Смирнов // - 1987. - Л. : ЛГУ. – 375 с.
83. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис и др. // - 1991. – Рига : Зинатне. – 382 с.
84. Захаров, И. П. Последовательный учет кулоновского взаимодействия в квантовохимических расчетах моделей твердого тела / И.П. Захаров, А. О. Литинский, М.З. Балявичус // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 16–24.
85. Жидомиров, Г. М. Современные модели теории хемосорбции / Г. М. Жидомиров, А. Л. Шлюгер, Л. Н. Канторович // Современные проблемы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел. – Л. : Наука, – 1987. – С. 225–282.
86. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.
87. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.

88. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре // 1984. – М.: Высшая школа. – С. 463.
89. Запороцкова, И.В. Заполнение углеродных нанотрубок водородом: вероятные механизмы / И.В. Запороцкова // Нанотехника. – 2005. - № 4. - С. 34 – 37
90. Запороцкова, И.В. Механизмы заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом/ И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев// Химическая физика. – 2006. -Т.25, № 5. -С. 91 – 96.
91. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // – М.: Наука. – 1978. – 79 С.
92. Запороцкова, И.В. Протонная проводимость нанотрубок на основе бора / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Н.П. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2011. – Т. 14, № 1. - С. 100-104.
93. Запороцкова, И.В. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотрубок/ И.В. Запороцкова, Е.В.Перевалова, С.В. Борознин, А.Ю. Степанова// Технология металлов. – 2010. – № 10. – С. 25-29.
94. Лебедев, Н.Г. Квантовохимический анализ взаимодействия атома водорода с боронитридными нанотрубками / Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова, Л.А. Чернозатонский // Химическая физика. – 2006. – Т.25,№7. – С.101-111.
95. Padma Kumar P. Ionic conduction in the solid state / P Padma Kumar, S Yashonath// J. Chem. Sci. – 2006. - Vol. 118, No. 1. – P. 135–154.
96. Zaporotzkova, I.V. Boron-carbon Nanotube Modification Using Alkaline Metal Atoms / I.V. Zaporotzkova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, N.P. Polikarpova // Journal of nano- and electronic physics. - 2014. - Т. 6. № 3. - С. 03006-1 – 03006-2.
97. Запороцкова, И.В. Электронное строение углеродных нанотрубок, модифицированных атомами щелочных металлов / И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский // Физика твердого тела. - 2004, - Т. 46, вып. 6. - С. 1137-1142.
98. Запороцкова, И.В. Полуэмпирические исследования механизмов капиллярного заполнения углеродных нанотрубок с краевой функционализацией

- атомарным водородом / И.В. Запороцкова, Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники. Труды V российско-японского семинара, 18-19 июня 2007, СГУ, Саратов, - С. 423-426
99. Wong, S.S. Covalently functionalized nanotubes as nanometer sized probes in chemistry and biology / S.S. Wong, E. Josevlevich, A.T. Wooley, C.L. Cheung, C.M. Lieber // Nature. - 1998. - Vol. 52. - P. 394.
100. Maklin, J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes / J. Maklin, T. Mustonen, K. Kordas, S. Saukko, G. Toth, J. Vahakangas // Physica Status Solidi B. - 2007. - Vol. 244, no. 11. - P. 4298.
101. Fu, D. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices / D. Fu, H. Lim, Y. Shi, et al. // Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - Vol. 112, no. 3. - P. 650–653.
102. Shlyahova, A.A. Semi-empirical researches of sensor properties of carbon nanotubes with boundary functionalization / A.A. Shlyahova, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers. July 1 - July 6, - 2007, St.-Peterburg, - P. 272;
103. Polikarpova, N.P. Sensor Activity of Carbon nanotubes / N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // Nanoscience & nanotechnology 2012. 13th International Workshop on Nanotechnology, 1 – 4 October 2012. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. – Italy, Frascati, - 2012, - P.109-110;
104. Запороцкова, И.В. Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств / И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Д.Э. Вилькеева, П.А. Запороцков // Нанотехника. – 2013. - № 1 (33). - С. 46 – 51;
105. Polikarpova, N.P. Sensor activity of carbon nanotubes with modification of carboxyl group / N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts. July 01-05, - 2013. St. Petersburg, Russia. - P. 122.

106. Tran, T. H. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.-K. Ju // *Sensors and Actuators B*. - 2008. - Vol. 129, no. 1. - P. 67–71.
107. Lebedev, N.G. Effects of boundary functional groups in single wall nanotubes: semi-empirical researches / N.G. Lebedev, P.A. Zaporotzkov, I.V. Zaporotzkova // *Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, June 27 - July 1, - 2005, St.-Peterburg*, - P. 314
108. Лебедев, Н.Г. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотрубок: полуэмпирические исследования / Н.Г. Лебедев, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // *Физика твердого тела*. – 2006. - Т. 48, № 4, - С. 756 – 760.
109. Lebedev, N.G. Proton conductivity of single-walled carbon nanotubes: a semiempirical study / N.G. Lebedev, P.A. Zaporotzkov, I.V. Zaporotzkova // *Physics of The Solid State*. - 2006, - № 4. - P. 806-811.
110. Прокофьева, Е.В. Полуэмпирические исследования механизмов капиллярного заполнения углеродных нанотрубок с краевой функционализацией атомарным водородом / Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // *Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники. Труды V российско-японского семинара, 18-19 июня 2007, СГУ, Саратов*, - С. 423-426.
111. Прокофьева, Е.В. О возможности получения массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными углеродными тубуленами / Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // *Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, Волгоград, 10-11 декабря 2008*, - С. 117 – 125
112. Прокофьева, Е.В. О возможности получения массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными углеродными тубуленами / Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // *Наноматериалы и нанотехнологии. Научный потенциал Вол-*

гоградской области. Информационно-аналитический сборник. –, 2008. Волгоград, 176 с, - С. 144 – 151

113. Прокофьева, Е.В. О возможности получения массива ориентированных нанотрубок при адсорбционном взаимодействии оксидов железа с однослойными углеродными тубуленами / Е.В. Прокофьева, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - № 3, 2008, - С. 88 – 94

114. Perevalova, E.V. Semiempirical investigation of boron nanotubes and some structure-modification on its base / E.V. Perevalova, P.A. Zaporotzkov, I.V. Zaporotzkova // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, July 6 - July 10, 2009, St.-Peterburg, - P. 107

115. Perevalova, E.V. Semi-Empirical Investigation of Boron Nanotubes and Some Structure-Modification Composites on Their Base / E.V. Perevalova, P.A. Zaporotzkov, I.V. Zaporotzkova // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. – 2010. - Vol.18, - P. 579-583

116. Davletova, O.A. Structure and characteristics of pyrolyzed polyacrylonitrile with vacancies / O.A. Davletova, P.A. Zaporotzkov, D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotzkova // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, July 4 - July 8, 2011, St.-Peterburg, - P. 350

117. Zaporotzkov, P.A. Ionic conductivity of BC₃ Boron-Carbon Nanotubes / P.A. Zaporotzkov, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotzkova // Nanoscience & nanotechnology 2012. 3th International Workshop on Nanotechnology, 1 – 4 October 2012. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. – Italy, Frascati, - 2012, - P.108

118. Запороцков, П.А. Фильтр на основе углеродных нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей / П.А. Запороцков, Н.П. Поликарпова, Т.А. Ермакова, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. Вып. 6, 2012, - С. 75-80.

119. Davletova, O.A. Structure and characteristics of pyrolyzed polyacrylonitrile with vacancies / O.A. Davletova, P.A. Zaporotskov, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts. - Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013. – P.7-98
120. Zaporotskov, P.A. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / P.A. Zaporotskov, S.V. Boroznin, E.V.Boroznina, I.V. Zaporotskova // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts. July 01-05, 2013. St. Petersburg, Russia. - P. 2.02
121. Zaporotskova, I.V. Ionic conductivity of BC₃boron-carbon nanotubes / I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov, S.V. Boroznin // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. Paris. France. September 9-13. - 2013. NST - P1-06
122. Zaporotskov, P.A. Sensor activity of carbon nanotubes with boundary modification / P.A. Zaporotskov, N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, I.V. Zaporotskova // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. Paris. France. September 9-13. - 2013. NST-P2-01
123. Zaporotskov, P.A. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / P.A. Zaporotskov, S.V. Boroznin, E.V.Boroznina, I.V. Zaporotskova, O.A. Davletova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. –Vol.5, Issue 1. - P. 107-112
124. Arkharova, I.V. Uglерodnye nanomaterialy dlja dorozhnogo stroitel'stva [Carbon nanomaterials for road construction] / I.V. Arkharova, P.A. Zaporotskov, A.V. Zadorozhnyi, I.V. Zaporotskova // MATERIALS of IX International conference «Efficient use of resources and environmental protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials», Part 1. Ust-Kamenogorsk. Kazakhstan. May 20-23, 2015. - P. 172-178
125. Zaporotskov, P.A. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities / P.A. Zaporotskov, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // International Conference Ad-

vanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. June 30 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia. - P. 186

126. Zaporotkov, P.A. Sensor activity of the nitro group modified carbon nanotube for some metal atoms / P.A. Zaporotkov, N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. June 30 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia. - P. 211

127. Arkharova, I.V. Composites on the basis of the bitumen reinforced by carbon nanotubes for road construction / I.V. Arkharova, P.A. Zaporotkov, A.V. Zadorognyi, I.V. Zaporotskova // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. June 30 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia. - P. 219.

128. Zaporotkov, P.A. Sensor activity of the amino group boundary-modified CNT to some metal atoms / P.A. Zaporotkov, D.E. Vil'keeva, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. June 30 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia. - P. 220

129. Запороцков, П.А. О взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с металлами / П.А. Запороцков, С.В. Борознин, Н.П. Поликарпова, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2015/ - Т. 18, № 2. - С. 20-24

130. Zaporotkov, P.A. Research of sensor activity of the nitro group modified carbon nanotube to some metal atoms / P.A. Zaporotkov, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova //31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. – Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015. - P. 345

131. Zaporotkov, P.A. Investigation of carbon nanotubes modified by amino group / P.A. Zaporotkov, N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, D.E. Vilkeeva //31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. – Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015. - P. 346

132. Zaporotskov, P.A. Investigation of sensor activity of the amino group boundary-modified CNT to some metal atoms / P.A. Zaporotskov, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, N.P. Polikarpova //31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. – Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015. - P. 347
133. Запороцков, П.А. Исследование сенсорных свойств углеродной нанотрубки, модифицированной нитрогруппой / П.А. Запороцков, Н.П. Поликарпова, С.В. Борознин, И.В. Архарова, И.В. Запороцкова // Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. 20 сентября - 1 октября 2015 г. Туапсе. - С. 149
134. Архарова, И.В. Квантово – химические исследования адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с вредными компонентами горюче – смазочных материалов / И.В. Архарова, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. 20 сентября - 1 октября 2015 г. Туапсе. - С. 150
135. Zaporotskov, P.A. Investigation of the interaction mechanism between single-walled carbon nanotubes modified with the functional nitro group and atoms of alkali metals / P.A. Zaporotskov, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // Nanoscience & nanotechnology 2015. 16th International Workshop on Nanotechnology, 28 September – 2 October 2015. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. – Italy, Frascati, - 2015. - P.135
136. Zaporotskov, P.A. Study of sensor properties of the nanotubes modified by amine group / P.A. Zaporotskov, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // Nanoscience & nanotechnology 2015. 16th International Workshop on Nanotechnology, 28 September – 2 October 2015. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. – Italy, Frascati, 2015, - P.31
137. Запороцков, П.А. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных амиогруппой / П.А. Запороцков, Н.П. Поликарпова, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической кон-

ференции (24-26 ноября 2015 года); Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО «Университетская книга», в 2-х томах, Курск, - 2015. – Т.1. – С. 215 - 220.

138. Zaporotzkov, P.A. About Using Carbon Nanotubes with Amino Group Modification as Sensors / P.A. Zaporotzkov, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotzkova // JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS. – 2015. - Vol. 7 No 4, 04089(3pp),. PACS number: 73.63.F

139. Запороцков, П.А. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / П.А. Запороцков, Н.П. Борознина, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1.– Курск, ЮЗГУ, 2016. - С. 48-53

140. Аникеев, Н.А. Исследование двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллическими структурами железа и меди / Н.А. Аникеев, П.А. Запороцков, О.А. Давлетова, И.В. Запороцкова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1.– Курск, ЮЗГУ, 2016. - С. 263-270.

141. Белоненко, М.Б. Динамика электромагнитных солитонов в системе углеродных нанотрубок. Роль дефектов./ М.Б. Белоненко, П.А. Запороцков, Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин // Известия Юго-западного государственного университета. - 2016. -

142. Запороцков, П.А. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / Запороцков П.А., Борознина Н.П., Белоненко М.Б., Запороцкова И.В. // Известия Юго-западного государственного университета. - 2016. –

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Белоненко Михаилу Борисовичу за большое внимание и интерес к работе диссертанта, необходимые консультации и огромное человеческое участие.

Хочется также выразить искреннюю благодарность своим коллегам и соавторам, членам НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» и коллективу кафедры СЭФМ Волгоградского государственного университета за помощь и моральную поддержку. Огромная благодарность моей семье за помощь и поддержку!