

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**На правах рукописи**

**БОРОЗНИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ БОРА:  
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
д.ф.-м.н., профессор  
И.В. Запороцкова

Волгоград – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>8</b>
<b>ГЛАВА 1. Боросодержащие наноструктуры:</b>	<b>21</b>
<b>экспериментальные исследования и модельные представления</b>	
1.1.    Общие терминологические сведения	22
1.2.    Получение углеродных нанотрубок с примесными атомами бора	25
1.3.    Экспериментальные исследования углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора	33
1.4.    Физико-химические свойства углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора	39
1.5.    О влиянии примесных атомов на свойства углеродных нанотрубок	59
1.6.    Исследование сорбционных свойств углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора на примере взаимодействия с атомарным водородом	64
1.7.    Выводы к главе 1	70
<b>ГЛАВА 2. Методы теоретического исследования углеродных композитных наноструктур</b>	<b>72</b>
2.1.    Зонная теория твердых тел	72
2.2.    Общая характеристика теоретических квантовохимических методов	75
2.2.1.    Общая характеристика неэмпирических методов	75
2.2.2.    Общая характеристика полуэмпирических методов	78
2.3.    Краткая характеристика основных современных полуэмпирических методов	80
2.3.1.    Метод INDO	80
2.3.2.    Метод MNDO и MNDO/PM3	81
2.4.    Расчет молекулярных характеристик	84
2.5.    Метод функционала плотности	86
2.5.1.    Метод Томаса-Ферми: пример функционала плотности	86
2.5.2.    Теоремы Кона-Хоэнберга	88
2.5.3.    Уравнение Кона-Шэма. Модельная система	90
2.5.4.    Вариационный принцип Кона-Хоэнберга	91
2.5.5.    Уравнение Кона-Шэма	92
2.5.6.    Обменно-корреляционная энергия	93
2.5.7.    Функционал B3LYP	95
2.6.    Кластерные модели твердых тел, в том числе композитных	96
2.6.1.    Модель молекулярного кластера	97

2.6.2.	Модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки	100
2.6.3.	Модель циклического кластера	102
2.6.4.	Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера	102
2.6.4.1.	Циклические граничные условия	102
2.6.4.2.	Приближение MNDO для циклической системы	104
2.6.4.3.	Учет электростатического взаимодействия кластера с кристаллохимическим окружением	106
2.6.4.4.	Полная энергия ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера	111
2.6.4.5.	Характеристики зонной структуры твердых тел в модели ИВ-КЦК	112
2.6.5.	Модель кристалла с дефектом	113
2.6.6.	Основной вывод по подбору модели для теоретического исследования	115
<b>ГЛАВА 3. Управление электронными свойствами углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора</b>	<b>117</b>	
3.1.	Особенности строения и энергетические характеристики углеродосодержащихnanoструктур с примесными атомами бора	117
3.1.1.	Исследование особенностей строения ВС нанотрубок	117
3.1.2.	Электронная структура боросодержащих нанотрубок типа ВС: сопоставление модельного и реального экспериментов	120
3.1.3.	Структура и основные характеристики ВС <sub>3</sub> нанотрубок	122
3.1.4.	Изучение структурных особенностей углеродных нанотрубок с примесными атомами бора: сопоставление экспериментальных и теоретических данных	128
3.1.5.	Исследование электронно-энергетических характеристик BC <sub>5</sub> углеродосодержащих нанотрубок	130
3.1.6.	Получение углеродных нанотрубок с минимальным содержанием примесных атомов бора: экспериментальные исследования и теоретические исследования	133
3.1.7.	Исследование зависимости электронно-энергетических свойств углеродных нанотрубок от концентрации примесных атомов бора: сравнение результатов и промежуточные выводы	135

3.2.	Изучение влияния вакансационных дефектов на полупроводниковые свойства боросодержащих углеродных нанотрубок	138
3.2.1.	Энергетическое строение $BC_3$ нанотруб с вакансиями	140
3.2.2.	Исследование процессов миграций вакансии для углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 25 %	144
3.3.	Выводы о влиянии примесных атомов бора на электронные свойства углеродных нанотрубок	149
<b>ГЛАВА 4. Управление сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в отношении газофазных атомов и молекул с помощью примесных атомов бора</b>		<b>152</b>
4.1.	Исследование возможности управления процессами сорбции на примере ВС нанотрубок (n, n) типа	152
4.1.1.	Управление сорбционными свойствами ВС нанотрубок в отношении некоторых газовых атомов	152
4.1.2.	Изучение возможности сорбции вредных газов на поверхность бороуглеродных нанотрубок типа ВС	162
4.2.	Исследование возможности управления адсорбией на поверхности углеродных $BC_3$ нанотрубок с примесными атомами бора типа «зигзаг»	166
4.2.1.	Управление сорбционными свойствами $BC_3$ нанотрубок в отношении некоторых газовых атомов и молекул	166
4.2.2.	Изучение возможности сорбции вредных газов на поверхность бороуглеродных нанотрубок $BC_3$ видов А и Б	182
4.3.	Исследование возможности управления заполнения полости УНТ с помощью введения примесных атомов бора	187
4.4.	Исследование сорбционных свойств $BC_5$ нанотрубок	219
4.5.	Выводы	223
<b>ГЛАВА 5. Управление свойствами углеродосодержащихnanoструктур с примесными атомами бора при взаимодействии с атомами металлов</b>		<b>230</b>
5.1.	Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих ВС нанотрубках	230
5.2.	Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих $BC_3$ нанотрубках	234

5.3.	Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих $BC_5$ нанотрубках	238
5.4.	Исследование $BC_3$ нанотрубок (8,0) А и Б видов, интеркалированных атомами металлов	241
5.5.	Исследование $BC_5$ трубок (6,0) А вида, заполненных атомами Li, K, Na	246
5.6.	Изучение возможности управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора при регулярной адсорбции на их поверхность атомов щелочных металлов	252
5.7.	Основные выводы	256
<b>ГЛАВА 6. Управление проводящими свойствами планарных углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами</b>		<b>261</b>
6.1.	$BC_3$ нанослои	261
6.1.1.	$BC_3$ нанослой: хиральность «зигзаг»	261
6.1.2.	$BC_3$ нанослой: хиральность «кресло»	264
6.2.	$BC_5$ нанослои	267
6.3.	Сравнительный анализ графеновых нанослоев, содержащих примесные атомы бора.	269
6.4.	Изучение влияния вакансационных дефектов на проводящие свойства углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора	271
6.4.1.	Исследование миграции вакансий в беспримесных нанослоях (углеродный, борный)	273
6.4.2.	Исследование миграции вакансий в углеродных нанослоях с различным процентным содержанием бора в них	275
6.5.	О возможности использования графеновых нанослоев с примесными атомами бора в качестве фотонных кристаллов	279
6.6.	Выводы к главе 6	283
<b>ГЛАВА 7. Исследование влияния примесных атомов бора на сенсорные свойства углеродосодержащих наноструктур</b>		<b>284</b>
7.1.	Экспериментальные исследования сенсорных свойств углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора	284

7.2.	Исследование механизма поверхностного модифицирования BC <sub>5</sub> нанотрубок карбоксильной группой	285
7.2.1.	Исследование механизма присоединения карбоксильной группы к открытой границе бороуглеродной нанотрубы BC <sub>5</sub>	288
7.3.	Изучение влияния примесных атомов бора на чувствительность бороуглеродных нанотруб, модифицированными карбоксильной группой, к молекуле CO <sub>2</sub>	290
7.4.	Изучение влияния примесных атомов бора на чувствительность бороуглеродных нанотруб, модифицированных карбоксильной группой, к атомам щелочных металлов	296
7.4.1.	Взаимодействие карбоксильной группы с углеродными нанотрубками, содержащими 25% примесных атомов бора	297
7.4.2.	Изучение влияния примесных атомов бора на взаимодействие карбоксилированной бороуглеродной нанотрубы с металлами	299
7.4.3.	Моделирование сенсорной чувствительности углеродных боросодержащих нанотрубок типа BC <sub>3</sub> , модифицированных карбоксильной группой, для выявления наличия металлов на поверхности	301
7.5.	Исследование механизма граничного модифицирования боросодержащих нанотрубок аминной и нитрогруппами	308
7.6.	Исследование влияния примесных атомов бора на взаимодействие гранично-модифицированных нитро- и аминогруппой углеродных нанотрубок с атомами металлов	311
7.7.	Влияние примесных атомов бора на сенсорные свойства модифицированной аминной и нитрогруппами углеродной нанотрубы (6,0)	315
7.8.	Основные выводы	319
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>		324
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>		333
<b>БЛАГОДАРНОСТИ</b>		362

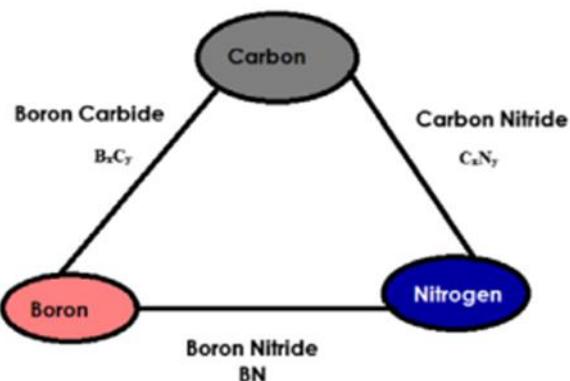
## **ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что электронные свойства однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) сильно зависят от размера и хиральности. Однако при получении УНТ данные параметры не всегда можно получить с необходимой точностью, поэтому для управления физико-химическими свойствами УНТ используют внедрение примесных атомов [1–5]. Но есть ряд ограничений для элементов, замещающих атомы углерода в гексагональных ячейках, поскольку это необходимо реализовывать таким образом, чтобы не нарушалась одномерность, кривизна и равновесность квантовых состояний системы. Данные механизмы, как правило, называют «функционализацией поверхности» или «функционализацией замещения». Бор – самый главный кандидат на использование в качестве функционализирующего материала. Данный выбор имеет под собой следующие основания:

- 1) Атомные радиусы бора и углероды равны между собой в пределах допустимых интервалов;
- 2) изучаемые материалы имеют похожие свойства и поэтому нанотрубки из них допускают реализацию проводимости типов p или n, как это присуще полупроводниковым материалам. Поэтому получаемые соединением бора и углерода нанотрубки, называемые бороуглеродными, могут найти полезные применения в наноэлектронике.

По сравнению с другими материалами на основе углерода, такими как графит, углеродные пленки или алмаз, отношение поверхности к объему для УНТ очень велико. Это свойство является определяющим при реализации реакций замещения гетероатомами атомов углерода в гексагональной решетке. Кроме того, реакция легирования углеродных нанотрубок бором в конечном итоге изменяет местную химическую активность, а это повышает энергию связи. Этот факт открывает возможность взаимодействия молекул газа с бороуглеродными нанотрубками. Фактически, при реакции замещения происходит изменение химического потенциала нанотрубки, что приводит к изменению типа ее проводимости. Таким образом, замещение атомами бора в

гексагональной структуре УНТ не только существенно влияет на энергию связи, но и в целом на физико-химические свойства полученных наноматериалов по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками, что позволяет предсказать новые области их применения. Еще одним плюсом проведения реакции замещения именно с атомом В является то, что симметрия и структура нанотрубки остаются неизменными, в отличие от случая замещения атомарным азотом, в силу своего электронно-энергетического строения и пространственных характеристик, вызывающим существенные изменения морфологии нанотрубок. На рисунке 1 схематично показаны пути создания наноструктурных материалов с применением бора, углерода и азота.



**Рис. 1.** Схематичное изображение нанокомпозитных структур в системе B-C-N

В зависимости от количества атомов замещения можно разделить виды функционализации на низкую и высокую. Структуры, изучаемые в работе [6], содержат довольно широкий диапазон концентрации атомов бора. Но однозначно эффективной технологии получения большого количества однослойных углеродных нанотрубок, содержащих заданное содержание замещающих атомов бора, пока не предложено. Количество работ в данной области велико, а некоторые методики близки к высокоэффективному техпроцессу, поскольку легирование бором углеродных нанотрубок позволяет решить такие существенные для наноэлектроники задачи, как управление проводящими и сенсорными свойствами материала за счет контроля и варьирования электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне.

В физике полупроводников известно, что даже малая концентрация гетероатомов может приводить к сдвигу уровня Ферми. То есть контролируемый синтез наноматериала на основе УНТ с проводимостью р- или п-типа за счет внедряемых гетероатомов должен быть осуществим с помощью аналоговых методов. В литературе системы, легированные бором, обычно обозначаются как  $B_xC_y$ , где  $x$  и  $y$  являются положительными простыми целыми числами. Примечательным является тот факт, что при одинаковой концентрации атомов замещения, но разном их расположении в нанотрубке, она может обладать различными физико-химическими свойствами, включая энергию Ферми. Например,  $BC_{39}$  и  $B_2C_{78}$  имеют одинаковую концентрацию бора, но у них обнаруживается различная плотность состояний на энергетическом уровне Ферми наряду с различными электронными уровнями [7]. Кроме того, в  $B_2C_{78}$  необходимо контролировать положение атомов В для достижения наивысшей плотности состояний на энергетическом уровне Ферми. С точки зрения физики полупроводников электронные явления и сопутствующие им эффекты в  $BC_3$  или любой другой бороуглеродной нанотрубке проявляются на порядок сильнее, чем в квазипланарном карбиде бора. Эта особенность может эффективно повышать стабильность новой структуры, образованной путем реакции замещения, причем в ней уровни бора могут играть значительную роль в формировании сильно разделенных акцепторных связей.

Но зависимость электронно-энергетического строения и физико-химических свойств углеродных нанотрубок от концентрации замещающих атомов бора не изучена и результаты не представлены в едином системном источнике и подходе. Ранее обсуждались способы управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок с помощью структурных модификаций. Одним из рассмотренных вопросов было изучение бороуглеродных тубуллярных структур ВС и ВС<sub>3</sub> (структуры с 25 и 50% содержания атомов бора), рассмотрено структурное модифицирование нанотрубок с помощью ряда функциональных групп (карбоксильная, аминная и нитрогруппа). Эти

исследования были продолжены и систематизированы в представленной работе. А именно, был расширен ряд концентраций примесных атомов бора, введенных в углеродные нанотрубки, были исследованы планарные системы - однослойный графен и графен, модифицированный атомами бора, исследована сорбционная активность сенсорных датчиков на основе бороуглеродных нанотрубок в отношении газов: углекислого, хлора и фтора. Было изучено влияние концентрации примесных атомов бора на формирование сверхрешетки атомов металла над поверхностью бороуглеродных нанотрубок и оценена возможность управления этим процессом для создания композитных наноструктур с заданными проводящими характеристиками.

Выявленные в ходе выполнения диссертационной работы закономерности изменения физико-химических характеристик углеродных наноструктур (нанотрубок и графена) позволит предложить принципы управления ими путем проведения реакций замещения атомарного углерода на атомы бора. Поэтому выполненные исследования, посвященные получению и систематизации знаний о влиянии примесных атомов бора на электронно-энергетическое строение, адсорбционные, проводящие и сенсорные свойства нанотрубок и планарных углеродных наноструктур графена, **важны и актуальны**.

Диссертация посвящена теоретическому исследованию с помощью методов квантовой химии, таких как методы теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (Modified Neglect of Diatomic Overlap, MNDO), изменений физико-химических свойств и электронной структуры углеродных наноматериалов при введении в них различных (от 15% до 50%) концентраций примесных атомов бора. Для современного и широко применяемого в мире неэмпирического метода DFT установлен тип функционала и базисного набора, позволяющие получать наиболее корректные результаты для углеродных наноструктур, модифицированных примесными замещающими

атомами бора. Полученные результаты выполненных модельных экспериментов позволяют предложить способы управления химической активностью тубулярных и планарных наноструктур за счет создания зарядовой неоднородности в гетероструктуре, электронных свойств, проводящих характеристик нанообъектов, например, ширины запрещенной зоны. Были выполнены исследования по изучению влияния легирующих примесей бора на электронное строение графеноподобных плоских нанослоев и скрученных из них однослойных нанотрубок, а затем определено их воздействие на сорбционную активность таких модифицированных бором наносистем в отношении Li, Na, K, O, H, F и Cl, а также молекул углекислого газа. Впервые для изучения свойств наноструктур после легирования бором были построены модели нанообъектов, содержащих минимальную равномерно распределённую по всему объему концентрацию атомов бора – 15%, так называемые структуры BC5. Выполнена систематизация исследований по модификации нанотрубок функциональными группами и легирующими добавками бора. Впервые проведены модельные эксперименты по сенсорной активности наноструктур, содержащих 15% примесных атомов бора. Для определения наиболее вероятных механизмов работы активных элементов сенсорных устройств на основе модифицированных бором нанотрубок и сравнения их активности с элементами на основе чистых нанотруб были оценены изменения зарядового распределения и электронной плотности изучаемых наносистем. Впервые выполнено исследование влияния примесных атомов бора на физико-химические свойства нанослоев графена. Установлено, что между шириной запрещенной зоны и содержанием примесных атомов бора существует связь, которая отражается в значении показателя преломления, позволяющая предположить использование данных боросодержащих наноматериалов в качестве фотонных кристаллов для решения прикладных оптических задач. Результаты проделанной работы могут быть использованы при выборе боросодержащих наноматериалов в качестве хранилищ водорода за счет лучшей сорбционной способности, в

качестве фильтров и нанодатчиков для нужд экологии (изучение взаимодействия ВхСу наносистем с углекислым газом, хлором и фтором). Изучение возможности внутреннего заполнения боросодержащихnanoструктур атомами металлов позволяет предложить их применение в качестве нанопроводов, а изучение регулярно адсорбированных на их поверхности атомов сверхрешетки металлов – полупроводниковых наноэлектронных приборов, например, конденсаторов или устройств с р-п переходами. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты теоретического исследования подтверждаются сопоставлением и хорошим согласием с экспериментальными данными, в частности, данными по электронной структуре боросодержащих нанотрубок, процесса сорбции на их поверхности водорода и кислорода. В итоге была выполнена систематизация зависимости свойств тубулярных и планарных углеродных nanoструктур от количества примесных замещающих атомов бора, что позволяет прогнозировать управлять проводящими, сорбционными и сенсорными свойствами.

**Целью** диссертационного исследования является теоретическое изучение и систематизация результатов компьютерного моделирования с применением методов и моделей квантовой химии процессов модификации тубулярных и планарных углеродных наносистем примесными замещающими атомами бора для определения наиболее эффективных способов управления проводящими и сорбционными свойствами нанотрубок и нанослоев.

**Задачи**, решаемые для достижения целей диссертационного исследования, были сформулированы следующим образом:

1. Исследовать особенности электронно-энергетического строения углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора от 15 до 50% для установления зависимости их проводящих характеристик и структурных особенностей от концентрации атомов примеси.

2. На основании выполненного моделирования взаимодействия боросодержащих нанотрубок ВС5, ВС3, ВС провести исследование влияния примесных атомов бора на взаимодействие углеродных нанотрубок с атомами лития, натрия и калия, присоединяющихся к внешней и внутренней поверхности нанообъектов.
3. Изучить особенности образования вакансационного дефекта на поверхности боросодержащих нанотрубок и определить влияние на формирование дефекта взаимной ориентации атомов бора и углерода на поверхности нанотрубки.
4. Исследовать механизм образования дефекта в углеродных нанослоях графена, содержащих примесные атомы бора, и сделать вывод об их влиянии на процесс образования вакансий и реализацию активационной проводимости в нанослое.
5. Исследовать механизмы внутреннего заполнения водородом и кислородом боросодержащих нанотрубок для определения влияния концентрации примесных атомов бора на процесс интеркалирования.
6. Провести моделирование процессов взаимодействия водорода, кислорода, хлора и фтора с внешней и внутренней поверхностью бороуглеродных нанотрубок с целью установления влияния концентрации и взаимного расположения атомов бора в них на процессы сорбции выбранных газов.
7. Исследовать возможность модификации границы боросодержащей нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора, карбоксильной группой и оценить эффективность полученного зондового элемента наносенсора в отношении молекул угарного и углекислого газов.
8. Провести модельный эксперимент по модификации боросодержащей нанотрубки аминогруппой и определить эффективность данного вида датчика наносенсора в отношении щелочных металлов.

9. Изучить влияние концентрации примесных атомов бора на формирование сверхрешетки атомов металла над поверхностью бороуглеродных нанотрубок и оценить возможность управления этим процессом для создания композитных наноструктур с заданными проводящими характеристиками.
10. Выявить основные закономерности влияния замещающих примесных атомов бора на основные свойства модифицированных углеродных тубулярных и планарных наносистем для управления проводящими и сорбционными свойствами одно- и двумерных углеродных наносистем.

### **Научная новизна.**

В рамках диссертации были получены следующие результаты и знания:

1. Построены модели и выполнены теоретические исследования в рамках теории функционала плотности с применением функционала B3LYP и оптимального для данных систем базисного набора 6-31G углеродных нанотрубок с равномерным распределением примесных атомов бора, взятым в различных концентрациях (15%, 25%, 50%), и впервые выявлена обратная зависимость ширины запрещенной щели от степени легирования, согласующаяся с экспериментальными данными о проводящем состоянии боросодержащих нанотрубок, что доказывает корректность построенных моделей, обосновывает и объясняет результаты эксперимента.
2. Впервые построена модель углеродной нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора, и проведено исследование особенностей взаимодействий таких нанотрубок с атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, что позволило выявить увеличение числа адсорбционных центров на поверхности нанотрубок с ростом концентрации примесных атомов бора.

3. Впервые установлена зависимость между концентрацией примесных атомов бора в углеродных нанотрубках и высотой потенциального барьера, возникающего при интеркалированииnanoструктур атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, а именно, выявлено, что с увеличением примесных атомов бора происходит уменьшение высоты потенциального барьера.

4. Проведен модельный эксперимент процесса взаимодействия атомов металлов лития, калия и натрия с углеродными нанотрубками, содержащими различные концентрации примесных атомов бора (15%, 25%, 50%), установивший, что увеличение количества атомов примеси приводит к увеличению количества адсорбционных центров на поверхности нанотрубки, а при внутреннем заполнении нанотрубки высота потенциального барьера на пути внедряющегося атома металла уменьшается при увеличении концентрации атомов бора.

5. Впервые построены модели и выявлена прямая зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  графена от концентрации примесных атомов бора в нем (с увеличением количества бора происходит увеличение величины  $\Delta E_g$ ), что согласуется с экспериментальными данными, установившими полупроводящий характер бороуглеродных nanoслоев. Учитывая известную связь ширины запрещенной зоны и показателя преломления среды, можно предположить применение графена, модифицированного атомами бора, в качестве двумерных фотонных кристаллов для использования в устройствах задержки и управления полем излучения.

6. Впервые изучен механизм и доказана возможность использования графеновых nanoслоев, содержащих примесные атомы бора, в качестве материалов, обладающих структурной периодичностью расположения атомов в них, с активационной проводимостью. Обнаружено, что с увеличением количества примесных атомов В происходит снижение

энергии активации процесса перемещения вакансии по поверхности графена, модифицированного атомами В.

7. Впервые предложены и построены модели краевого и поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 15% и проведена систематизация зависимости данного процесса от количества примесных атомов бора. Установлено, что при проведении легирования атомарным бором повышается энергия взаимодействия модифицированных нанотрубок с атомами металлов, что подтверждает вероятность более эффективного их использования в качестве активного материала сенсорных нанодатчиков.

8. Впервые проведена систематизация электронных и физико-химических свойств углеродных нанотрубок и графена, содержащих примесные атомы бора, позволяющая определиться с выбором концентрации бора для получения проводящих, сорбционных, сенсорных свойств наносистем, требуемых их применением.

**Достоверность** полученных в рамках диссертации основных результатов и сделанных на их основе выводов достигается за счет использования неоднократно апробированных расчетных методов (MNDO, DFT) и моделей физических тел (молекулярный кластер, ионно-встроенный ковалентно-циклический кластер), работой с корректными функционалами и использованием соответствующих базисных наборов в рамках актуального метода квантовой химии – теории функционала плотности, а также тем, что ряд полученных результатов находится в полном соответствии с экспериментальными работами и теоретическими исследованиями других ученых, опубликованными в международных рецензируемых изданиях. Построение моделей, подтверждающих и объясняющих эксперимент, доказывает корректность их использования для дальнейшего исследования физико-химических свойств данного класса наноматериалов.

**Научно-практическая значимость работы** заключается во всестороннем анализе и систематизации знаний о влиянии примесей в виде атомарного бора на физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Данные диссертационной работы обобщают результаты как собственных исследований, так и модельных и натурных экспериментов различных ученых. Так, например, ранее представленные данные о зависимости ширины запрещенной зоны как одномерных, так и планарныхnanoструктур [6] не содержали сведений о построенных моделях и четкой зависимости данного параметра от диаметра нанотрубок. Тем не менее, результаты их исследований полностью совпадают с результатами, полученными соискателем – с ростом концентрации в нанотрубках происходит схлопывание энергетической щели, а в нанослоях наблюдается обратная зависимость. Подобные совпадения наблюдаются и для различных реальных и модельных экспериментов, посвященных изучению сорбционных процессов, проведенных иностранными учеными и теоретическими интерпретируемыми автором. Полученные в ходе диссертационного исследования для модифицированных бором одно и двумерных углеродных наноструктур результаты позволяют сделать существенные вклад в научное направление по созданию устройств наноэлектроники, что показывает практическую значимость диссертации, а новизна положений позволяет классифицировать ее как крупное научное достижение в области физики полупроводников, подтверждая ее научную значимость.

Основные положения диссертационного исследования внедрены в образовательный процесс в ФГАОУ ВО Волгоградский государственный университет при чтении курсов «Введение в нанотехнологии», «Безопасность нанотехнологий», «Материаловедение наноструктурированных материалов», «Нанотехнологии и наноматериалы» по направлениям подготовки бакалавров 280301 – Нанотехнологии и микросистемная техника, магистратуры 280402 – Наноинженерия, а также по направлению аспирантуры 030601 – Физика и астрономия, профиль 010407 – Физика конденсированного состояния.

## **ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:**

1. Легирование примесными атомами бора углеродных нанотрубок приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны вплоть до достижения равновесной концентрации основного и легирующего элемента, когда энергетическая щель сужается практически до нуля.
2. Образование дефекта в виде вакансии на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, изменяет ширину энергетической щели, причем эта величина зависит также от локализации атомов бора.
3. Введение в углеродные нанотрубы примесных замещающих атомов бора влияет на процессы присоединения атомов металлов и газов вследствие воздействия на рассматриваемые процессы возникающей неоднородности электронной плотности, при этом наиболее эффективным адсорбционным центром является именно атом бора.
4. Увеличение количества примесных атомов бора приводит к уменьшению потенциального барьера на пути внедряющегося атома водорода или металла при капиллярном заполнении бороуглеродных нанотрубок по сравнению с чисто углеродными.
5. Зависимость ширины запрещенной зоны и показателя преломления в графеновых нанослоях, содержащих примесные атомы бора, от концентрации легирующего элемента позволяет использовать их в качестве материала для создания двумерных фотонных кристаллов.
6. Введение примесных атомов бора, замещающих атомы углерода монослоя графена, приводит к тому, что процесс миграции вакансии по его поверхности происходит безбарьерно, в отличии от миграции вакансии по поверхности чисто углеродного слоя.
7. Добавление примесных атомов бора в углеродные нанотрубы позволяет улучшить их химическую активность в отношении газов (угарного, фтора и хлора), а изменение при этом ширины запрещенной зоны является

индикатором, на основе которого будут функционировать сенсорные или фильтрующие полупроводниковые наноэлектронные датчики.

**Публикации.** Все описанные в диссертационном исследовании результаты были опубликованы в научных журналах и представлены на всероссийских и международных конференциях, где были достоверно, четко и полностью отражены. По материалам диссертации опубликовано: всего научных работ - **136**, в том числе Scopus/Web of Science - **53** статьи, ВАК - **17** статей, **12** статей в рецензируемых научных изданиях, **21** тезис докладов на конференциях, **2** монографии, **2** базы данных, **2** учебных пособия, **4** учебно-методических рекомендаций.

**Личный вклад автора.** Описанные в диссертации исследования результаты и исследования получены и проведены непосредственно автором. Разработка моделей нанотрубок и нанослоев, содержащих примесные атомы бора, моделирование процессов внешней адсорбции атомов металлов и газов, а также перемещение V-дефекта вnanoобъектах, выбор расчетного метода и условий модельного эксперимента выполнены автором лично. Формулировка выводов о зависимости физико-химических свойств исследуемых nanoобъектов от содержания примесных атомов бора, а также результаты исследования сенсорных свойств модифицированных функциональными группами нанотрубок обсуждались с научным консультантом д.ф.-м.н., проф. И.В. Запороцкой. Для систематизации и сравнительного анализа влияния атомов бора на сенсорные свойства нанотрубок были использованы результаты, полученные в ряде совместных работ с соавторами.

## **АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.**

Положения и результаты диссертации сообщались и обсуждались на многогчененных конференциях всероссийского и международного уровня, в том числе International Science and Technology Conference on Earth Science, ISTCEarthScience (2020, Владивосток, РФ), 5th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'20) (2020, Лиссабон, Португалия), «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»:

Международная научно-практическая конференция (2019, 2020, 2021 Тамбов, Россия), Nanoscience & nanotechnology. International Workshop on Nanotechnology (2011, 2012, 2013, 2017, 2018 Фраскати, Италия).

Материалы работы включены в отчет по следующим проектам и грантам: Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродсодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант ВолГУ (2012), Государственный научный грант Волгоградской области «Исследование строения и свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов» (2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств наноструктур» (2012-2014), Государственная работа Министерства науки и образования «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект «Исследование строения и физико-химических свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе полимерных наносистем» (№ 252, 2014 – 2016 гг.), грант Российского фонда фундаментальных исследований "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик ГСМ путем введения углеродных нанотрубок" (№ НК 15-48-02314, 2015-2016 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 "Наноустройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения" (2017-2018), грант РФФИ совместно с Администрацией Волгоградской области № 18-42-343009, р\_мол\_а «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные

свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок», грант Президента РФ № МК-1758.2020.8 «Исследование влияния борных примесей на полупроводниковые свойства углеродных нанотубулярных систем для прогнозирования их применения в создании устройств наноэлектроники, включая сенсорные приборы».

Соискатель являлся обладателем Диплома I степени на Всероссийской молодежной выставке-конкурсе изобретений, разработок и инноваций за проект "Технология получения композитных материалов на основе углеродных нанотруб" (2009 г.).

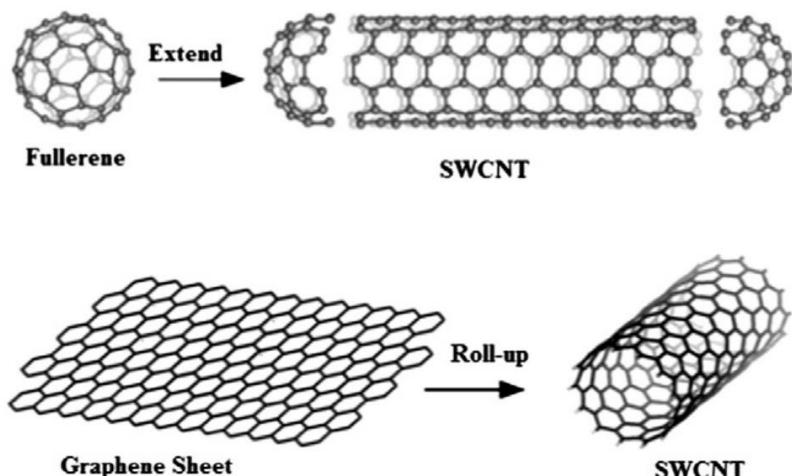
Соискатель являлся руководителем Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 "Наноустройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения" (2017-2018), гранта РФФИ совместно с Администрацией Волгоградской области № 18-42-343009, р\_мол\_а «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок» (2018-2019), гранта Президента РФ № МК-1758.2020.8 «Исследование влияния борных примесей на полупроводниковые свойства углеродных нанотубулярных систем для прогнозирования их применения в создании устройств наноэлектроники, включая сенсорные приборы» (2020-2021).

**СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ.** Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы из 254 наименований, содержит 362 страниц основного текста, 164 рисунка и 51 таблицы.

# **ГЛАВА 1. БОРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ.**

Развитие науки, так же, как и технологическая революция, сильно зависит от используемых материалов. Получение более компактных, быстрых и надежных устройств для удовлетворения современных потребностей требует углубленного изучения свойств используемых веществ. Физико-химические свойства наноструктурированных частиц являются одними из наиболее перспективных и интересных областей исследования фундаментальных научных работ для определения наиболее вероятных промышленных применений. Для лучшего понимания процессов, происходящих в оптических системах и оптоэлектронных устройствах, ученые исследуют анизотропию и другие свойства материалов. После выдающегося открытия Ииджими [8] в 1991 году и последовавшем за этим интересом к однослойным углеродным нанотрубкам (УНТ) [9-11] в конце XX века, произошел новый прорыв в физике конденсированного состояния вещества, результатом которого стало появление таких понятий, как «нанонаука» и «нанотехнология». С тех пор появилось множество работ, посвященных улучшению технологии синтеза нанотрубок, а также изучению их физико-химических свойств [12-14]. Более того, УНТ получили широкое распространение в молекулярной электронике [15-20], наномеханике [21-24] и оптике [25-27]. В отличие от обычных полупроводников, в них обнаруживается зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра нанотрубки. Отсутствие поверхностных состояний позволяет сохранять их в чистом виде длительное время. перечисленные выше достоинства наряду с высокой подвижностью электронов в этих квазидимерных системах делают УНТ одним из самых многообещающих материалов молекулярной электроники. Помимо этого, углеродные нанотрубки используются и в других областях науки и техники, о чем подробнее говорят материалы [28].

В общем виде УНТ представляют собой полые оболочки, выполненные путем скручивания листов графена в бесшовный цилиндр. Типичная длина однослойных УНТ может составлять 1-100 мкм. Идеальные нанотрубки имеют кристаллические структуры, образованные гексагональными кольцами молекулы бензола с двойным и одинарным связыванием С-С. На рисунке 1.1.1 схематически показано образование однослойной УНТ из графена и фуллерена. Уникальная структура нанотрубок, в частности, одномерность в сочетании с искривленной поверхностью, представляет большой интерес и порождает множество междисциплинарных задач в области низкоразмерных систем.



**Рис. 1.1.** Схематичное изображение формирования нанотрубки из графенового листа и фуллерена.

### 1.1. Общие терминологические сведения

Существует два основных типа углеродных нанотрубок, которые могут иметь стабильную структуру. Однослойная углеродная нанотрубка (ОУНТ) состоит из одного графитового листа, полностью обернутого в цилиндрическую трубку. Однако, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) содержат массив таких нанотрубок, которые концентрически вложены, как кольца ствола дерева. ОУНТ представляют особый интерес, поскольку электронные свойства [29, 30] этих наноматериалов могут варьироваться от полупроводящих до металлических в зависимости от их диаметра и

хиральности. Это отличает их от МУНТ, являющихся металлами с нулевой энергетической щелью. Как правило, диаметры УНТ лежат в диапазоне 0,4-2 нм и их длины составляют порядка нескольких (1-100) мкм. Многослойные нанотрубки могут включать в себя 2-50 однослойных нанотрубок, достигая диаметра 20-30 нм. Взаимная стандартная ориентация гексагональных ячеек в ОУНТ может быть охарактеризована хиральным вектором  $\mathbf{AB} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ , где  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  – единичные вектора кристаллической решетки, а  $n$  и  $m$  могут быть любыми целыми числами. Пара индексов ( $n, m$ ) для любой заданной нанотрубчатой структуры определяет её диаметр, хиральность и основные электронные характеристики. Например, если  $n = m$ , нанотрубка обозначается как кресло и обладает металлической проводимостью (ширина запрещенной зоны равна нулю). Если  $n \neq m$  и оба индекса отличны от нуля, УНТ называется хиральной, что имеет важные эффекты в оптических свойствах. В случае  $n = 0$  или  $m = 0$ , нанотрубки называются зигзаг. Если  $|n-m| = 3p$ , где  $p$  - ненулевое целое число, УНТ является полуметаллическим/квазиметаллическим с шириной запрещенной зоны порядка нескольких мэВ. Для нанотрубок, в которых выполняется соотношение  $|n-m| \neq 3p$ , где  $p$  - ненулевое целое число, характерен полупроводниковый характер проводимости с шириной запрещенной зоны порядка 1 эВ. Из вектора хиральности  $\mathbf{AB}$ , можно легко получить диаметр и хиральный угол, являющиеся базовыми характеристиками углеродных нанотрубок. Для произвольных индексов  $n, m$  и с учетом расстояния углеродной связи  $a_{c-c}=0,142$  нм

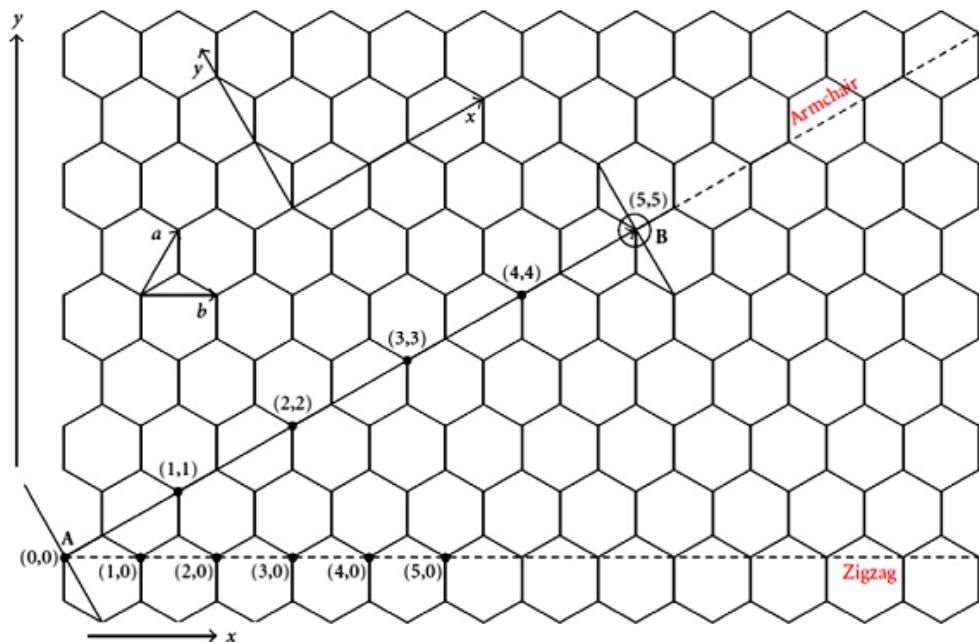
$$d_t = \sqrt{3} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi$$

Угол хиральности определяет степень скрученности нанослоя относительно главной оси нанотрубки. В рамках заданных значений  $n$  и  $m$ , хиральный угол будет равен:

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

На рис. 1.1.2 показаны три различных разновидности УНТ на поверхности графенового листа. Как уже упоминалось, между диаметром

трубки и шириной энергетической щели существует определенная корреляция. Если говорить более конкретно, то с увеличением диаметра происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Это может быть объяснено предельным случаем – графеновым листом с металлической проводимостью, который может быть представлен как нанотрубка с бесконечно большим диаметром. Но также важной особенностью нанотрубок является то, что в рамках одного диапазона диаметров могут встречаться как металлические, так и полупроводниковые структуры. Поэтому определение параметров синтеза или нахождение эффективного способа разделения нанотрубок по типу проводимости является одной из актуальных задач для экспериментаторов [31].



**Рис. 1.1.1.** Схематичное изображение сворачивания графенового листа в однослойную углеродную нанотрубку в зависимости от индексов  $n, m$ .

Хорошо известно, что чистые УНТ не способны обнаруживать высокотоксичные газы, молекулы воды и биомолекулярные вещества. Для повышения надежности и качества нанодатчиков важное значение имеет подбор функционализирующих материалов, причем ряд работ описывает успешное использование ближайших соседей углерода – бора и азота в этом качестве [32-34]. Это связано с тем, что внедрение атомов замещения приводит к более интенсивному изменению электронных свойств при взаимодействии с

адсорбирующими атомами. Это крайне важные особенности, поскольку при использовании наноэлектронных устройств именно данная особенность лежит в основе работы чувствительных датчиков.

Исходя из вышесказанного, гибридные и функционализированные одномерные наноструктуры были улучшены с помощью нескольких путей модификации, заключающихся в присутствии молекул, введения дефектов и частичную или полную замену атомов углерода с сохранением структуры нанотрубки. Количество таких вариантов бесконечно велико, однако наиболее интересным и перспективным выглядит частичное замещение атомов углерода бором. Обоснование данного пути будет приведено ниже.

## **1.2. Получение углеродных нанотрубок с примесными атомами бора**

Для достижения существенного изменения свойств нанотрубок из углерода часто пользуются модифицирующими атомами, в качестве которых выступают бор, азот или литий [35-37]. Такое воздействие на свойства материалов особенно ценно, поскольку дает возможность целенаправленно улучшать его с учетом той отрасли, в которой он будет использован [35-38]. За счет дефицита электронов по сравнению с углеродом, бор будет стремиться оттянуть электронное облако в свою сторону от соседних атомов С. За счет образования устойчивых связей В-С поверхности нанотрубки, ее реакционная способность понижается, что снижает вероятность контакта с электроотрицательным кислородом и, как следствие, уменьшение окисления УНТ [39]. Электронно-энергетические свойства нанотрубок при введении легирующего бора также подвергаются изменения, поскольку атомы замещения изменяют число носителей заряда в электронной наносистеме [40].

Исследователями описывается множество вариантов легирования бором углеродных нанотрубок. Одним из путей служит высокотемпературный отжиг в тигле из графита в присутствии борного порошка [41-44]. Такой популярный метод, как каталитическое осаждение паров (CVD), также был модифицирован за счет использования диборана в качестве прекурсора для

получения нанотрубок [40]. Но вышеупомянутые методы имеют существенные недостатки. При высокотемпературном отжиге в нанотрубках появляются многочисленные дефекты. А диборан является высокотоксичным газом. Поэтому альтернативой указанным выше способам получения нанотрубок стало использование не требующей особых правил применения борной кислоты в качестве прекурсора для легирования бором. Интересной исследовательской задачей также является установление зависимости между свойствами, структурой и концентрацией легирующей примеси бора в нанотрубке. Углеродные нанотрубки оказались очень чувствительны к замещающим атомам бора, что отразилось в существенном влиянии, оказываемом ими на свойства и структуру изучаемых нанообъектов.

В работах [45, 46] описан техпроцесс для получения таких нанотрубок по технологии каталитического осаждения паров. Для этого используется установка, включающая два звена: испарительная ячейка и реактор. В испарительной ячейке под воздействием высокой температуры происходит парообразование из жидкого прекурсора. Внутри цилиндрической муфельной печи размещалась кварцевая реакционная камера. В нее по трубкам из испарительной ячейки и поступает парогазовая смесь (ПГС). При этом для ускорения техпроцесса в систему добавлялся аргон в качестве газа-носителя. С помощью потока газа-носителя происходила регуляция скорости подачи ПГС в реактор.

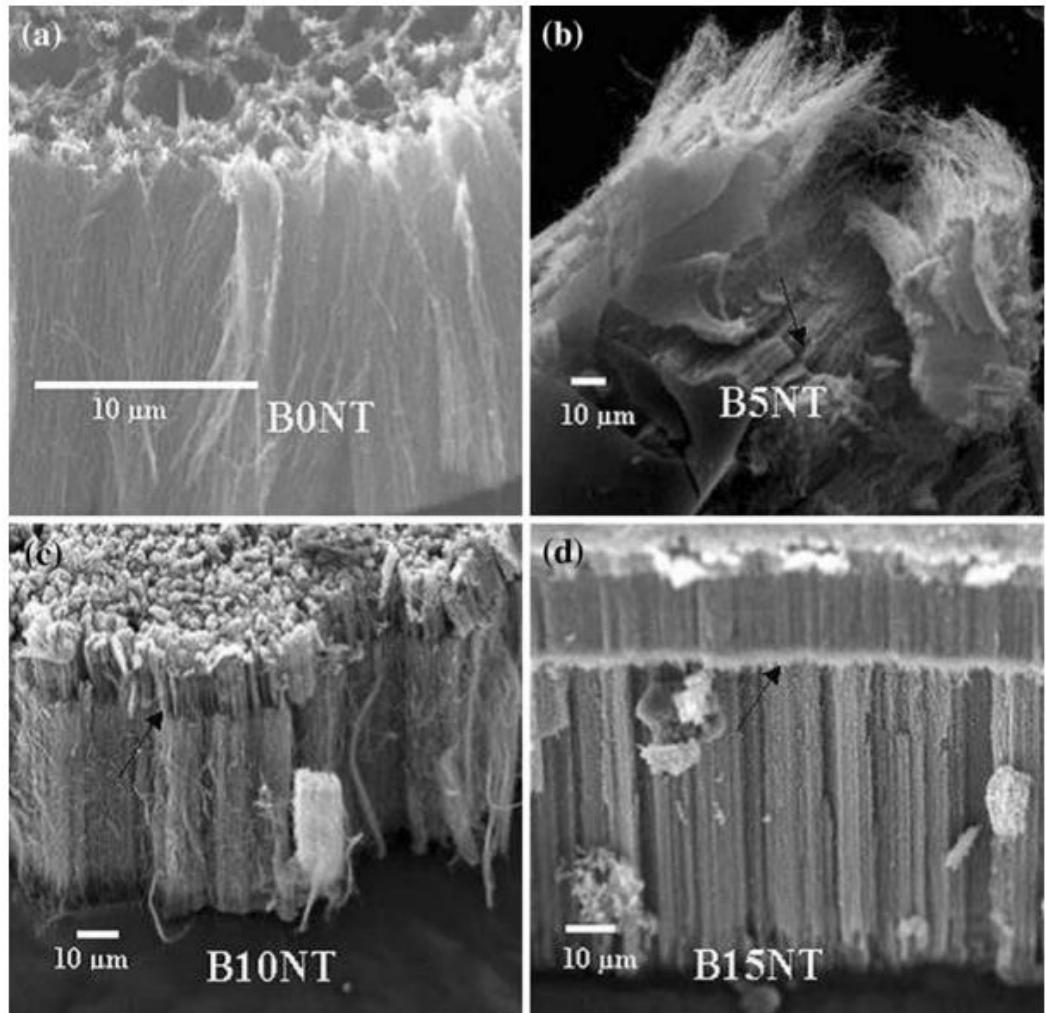
В типичной методике различные количества борной кислоты (5%, 10% и 15%) добавляют к фиксированной концентрации ферроцена и раствора ксиола (0,02 г/мл). После этого раствор нагревали примерно при 100 ° С для полного растворения борной кислоты и, наконец, фильтровали с использованием фильтровальной бумаги с размером пор 0,1. Реактор предварительно нагревают до 950 ° С и продувают газом Ar для создания инертной атмосферы. Затем раствор из резервуара выпускали с постоянной скоростью и распыляли с помощью Ar-газа, при этом температура достигала 900 ° С. Образцы, выращенные с различными количествами борной кислоты в

растворе, получили название В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ, указывающие на концентрацию борной кислоты 0%, 5%, 10% и 15% соответственно.

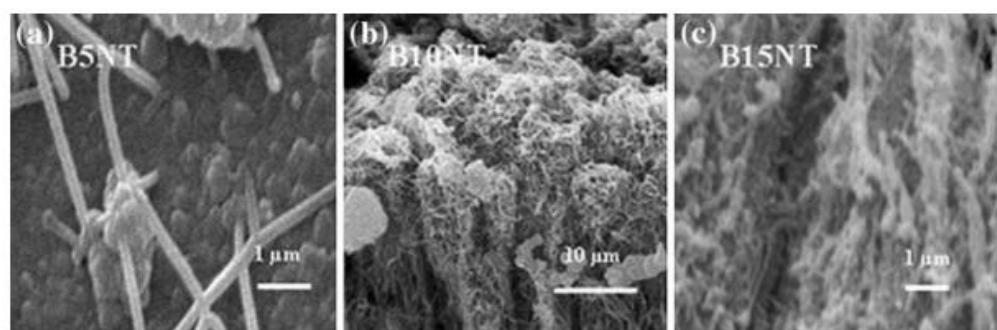
Морфологию выращенных образцов УНТ исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM: Stereo scan 360), работающего при 15 кВ. Микроструктуру образцов анализировали при высоком разрешении ПЭМ (HRTEM: Technai G2), работающем при 200 кВ. Спектроскопию Рамана (система тройного монохроматора MicroRaman T64000 Jobin Yvon) проводили при длине волны возбуждения 514,5 нм. Образцы также анализировали с использованием рентгеновской дифрактометрии (XRD: Phillips Expert Pro-PW 3040). Элементные исследования проводили с использованием энергетической дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX: Rontec, Quantex-Qx-1). Для ПЭМ-анализа образцы царапали из кварцевой трубы, кипятили с обратным холодильником и обрабатывали ультразвуком в этаноле в течение 3-4 ч для правильной дисперсии. Затем несколько капель суспензии переносили на медную сетку с углеродным покрытием для ПЭМ.

Влияние на структуру нанотрубок различных концентраций легирующей борной примеси (от чистых УНТ до 15%) приведено на рисунке 1.2.1. Нанотрубки были получены из используемого прекурсора во всех рассматриваемых случаях. Концентрация борной кислоты 5% соответствует неупорядоченному росту нанотрубок (рис. 1.2.1б). С увеличением концентрации вдвое (10% примеси) массив нанотрубок приобретает структурную упорядоченность, как это продемонстрировано на рисунке 1.2.1в. При достижении максимальной из изучаемых концентраций (15%) наблюдается и наиболее упорядоченная равномерная структура массива (рис. 1.2.1г). Интересной особенностью является то, что при появлении замещающих борных атомов наблюдается разделение нанотрубок по длине на две части, граница между которыми показана на рисунке 1.2.1 черными стрелками. Для углеродной нанотрубки, приведенной на снимке а) такого разделения не наблюдается. Из анализа изображений (рис. 1.2.2) можно

заключить, что по мере увеличения концентрации происходит разветвление самой структуры нанотрубок: от ветвистой Y-образной для 5% до похожей на пучок при концентрации 10%. Длина пучка чистых нанотрубок составила 25 мкм, с концентрацией 5% - 100 мкм, 10% - 125 мкм, 15% - 125 мкм.

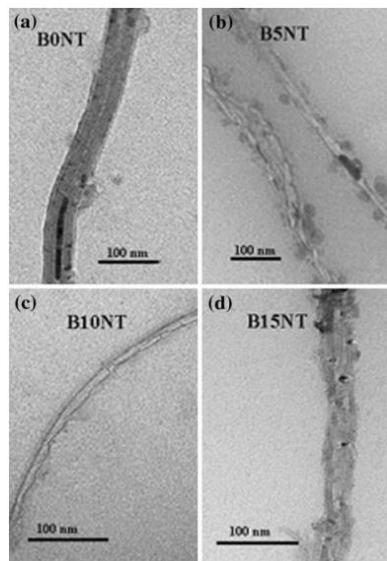


**Рис. 1.2.1.** Изображение нанотрубок, полученное с применением электронной микроскопии: а) без замещающих атомов бора; б) концентрация замещающего элемента 5%; в) концентрация замещающих атомов В 10%; г) концентрация замещающих борных атомов 15%



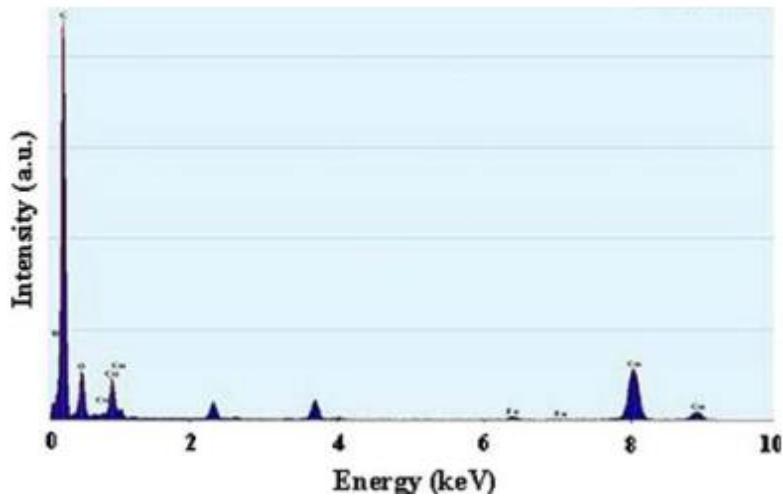
**Рис. 1.2.2.** Изображения торцов углеродных нанотрубок, полученные с помощью электронного микроскопа

На рисунке 1.2.3 показаны снимки объектов исследования (нанотрубок с различным содержанием замещающих атомов бора), полученные с применением просвечивающей электронной микроскопии. Из анализа изображения можно сделать вывод, что чем больше количество легирующих атомов В, тем сильнее становится и концентрация дефектов поверхности нанотрубки. Еще одной характеристикой, измеренной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, стал диаметр нанотрубок. Для чистых углеродных он варьируется в диапазоне от 40 до 60 нм, а для нанотрубок с замещающими атомами бора – от 40 нм. Рисунок 1.2.4 представляет рентгеноспектральный анализ для В10НТ нанотрубок, записанных системой EDAX, присоединенной к ПЭМ. Спектр четко показывает присутствие бора в образцах наряду с углеродом, железом, медью и кремнием. В данном образце медь была получена из исследований ПЭМ с применением специальной подложки для образца. Также было замечено, что интенсивность пика, соответствующего бору, увеличивается с увеличением концентрации бора в растворе.



**Рис. 1.2.3.** Изображения углеродных нанотрубок, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а) без замещающих атомов бора; б) концентрация замещающего элемента 5%; в) концентрация

замещающих атомов В 10%; г) концентрация замещающих борных атомов 15%

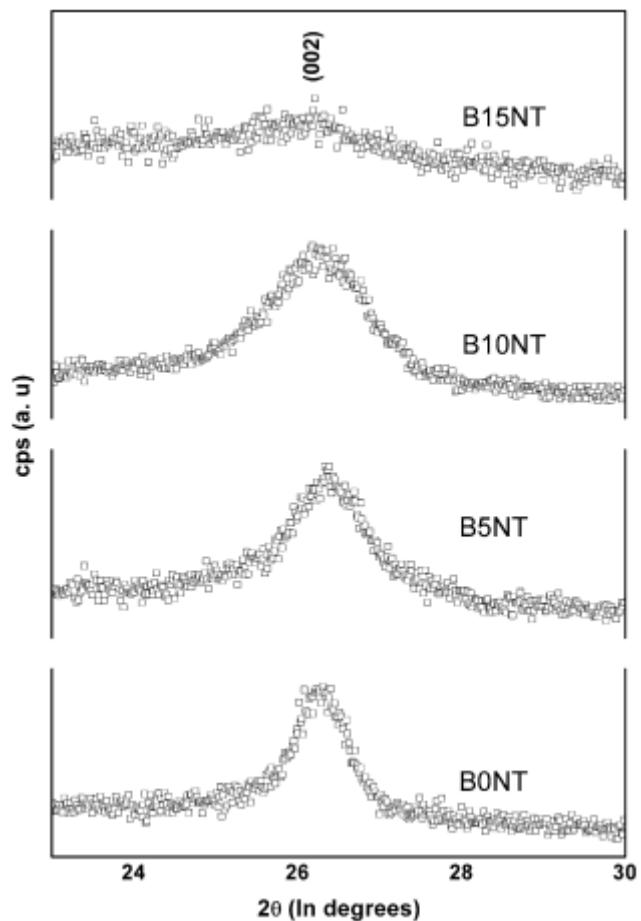


**Рис. 1.2.4.** Данные РСА для образца, содержащего 10% замещающих атомов В

Исследуя с помощью электронной микроскопии углеродные нанотрубки, содержащие примесные атомы бора, можно сделать заключение, что появление легирующей добавки приводит к изменению структуры, что отличается от высказываемых ранее предположений [47]. Все группы исследователей сходятся во мнении, что малая концентрация атомов замещения приводит к тому, что они равномерно распределяются по объему нанотрубки, а остаются у торца, противоположного подложке, а сама нанотрубка сохраняет чистый углеродный состав [36]. После достижения определенного порогового значения атомы бора начинают распределяться от торца по всему телу нанотрубки. То есть и смещением границы по длинам на рисунке 1.2.1, и деформирование поверхности на изображениях просвечивающего микроскопа являются детекторами проникновения легирующей примеси атомов В по всему объему нанотрубки. Рисунки 1.2.1 б, 1.2.2 а иллюстрируют факт того, что при концентрации 5% замещающий бор остается только на торце нанотрубки. С ростом легирующих атомов В изменения наблюдаются уже по всей нанотрубке (см. рис. 1.2.2 б, в, 1.2.3 в, г). Авторами [48] было высказано предположение, что появление замещающих атомов бора приведет к смещению атомов углерода из положения равновесия

и, как следствие, нарушению равномерной структуры нанотрубок из гексагональных ячеек.

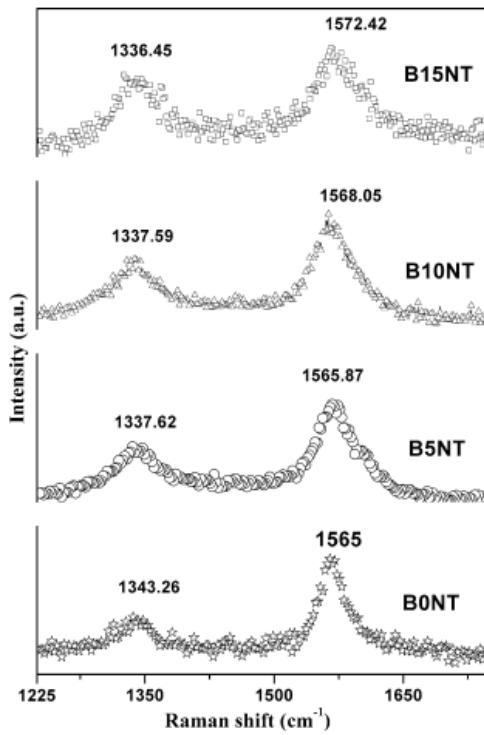
Результаты рентгеновской дифрактометрии для чистой и бороуглеродной нанотрубок приведены на рисунке 1.2.5 с сопоставлением Брэгговского пика (002). При высоких температурах происходит разрушению структур из углерода. При этом с увеличением концентрации замещающих атомов В происходит уменьшение угла рассеяния, что на графиках соответствует уменьшению высоты пика [41, 49]. То есть при росте концентрации замещающих атомов В происходит увеличение межплоскостного расстояния в массиве нанотрубок.



**Рис. 1.2.5.** Дифрактограммы исследуемых углеродных нанотрубок

Рисунок 1.2.6 демонстрирует результаты Рамановской спектроскопии бороуглеродных нанотрубок. Результаты исследования показали, что при приближении концентрации бора к 15% происходит большое разрушение упорядоченности структуры УНТ и в целом можно сделать вывод о

концентрации дефектов в нанотрубках как функции от количества примесных атомов бора.



**Рис. 1.2.6.** Рамановская спектроскопия бороуглеродных нанотрубок

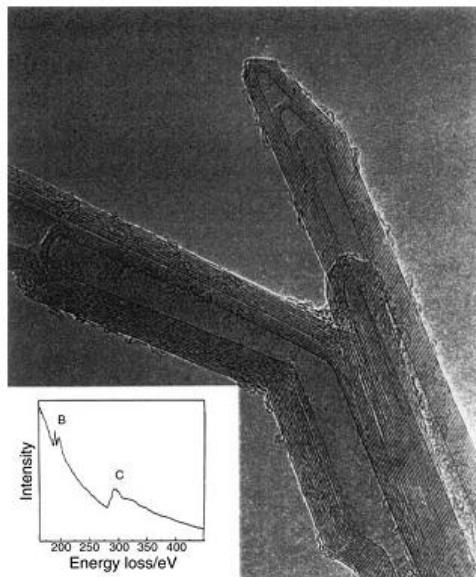
В результате изучения структуры нанотрубок с различным содержанием замещающих атомов бора можно сделать следующие промежуточные выводы [50]. С помощью методов рентгеноструктурного анализа было подтверждено присутствие легирующих атомов В в нанотрубке. Рост концентрации бора в нанотрубке до 15% позволяет получить стабильную нанотрубку, в которой легирующий элемент распределен по всему объему. Хотя нанотрубки с таким содержанием замещающих атомов В образуют менее плотные массивы, чем чистые углеродные. А при содержании атомов В 5%, они остаются только на торцах нанотрубки, не проникая в ее объем по всей боковой поверхности.

### 1.3. Экспериментальные исследования углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора

Как уже упоминалось ранее, концентрация легирующих атомов бора оказывает влияние на электронные свойства материалов, в частности из-за того, что меняется диамагнитная восприимчивость и подвижность носителей

заряда. В предыдущем пункте был рассмотрена технология, при которой происходит формирование бороуглеродной нанотрубки изначально. Но авторы работы [51] отмечают, что это не единственная возможная технология. Помимо представленного способа использования боросодержащего прекурсора, возможно добавление бора к нанотрубке в процессе роста, но из другого источника, либо насыщение поверхности уже сформированной наноструктуры. Если рассмотреть другой известный способ получения нанотрубок – электродуговой – то обнаруживается [52-54], что добавление бора в графитовый электрод способствует увеличению длину получаемых нанотрубок, а атомы бора (при концентрации замещающих атомов 25%) встраиваются в гексагональную структуру без разрушения ячеистости формирующего нанотрубку слоя [52-54]. При использовании бороуглеродного электрода длина нанотрубок увеличивается в 25 раз, сохраняя средний диаметр в рамках тех же значений, что и для чистых нанотрубок [52-55]. Поскольку создание закрытых с одной стороны нанотрубок является существенной исследовательской задачей, например, для создания газовых хранилищ, то наличие легирующего бора может оказать положительное влияние на ее решение, так как его присутствие на торце нанотрубки приводит к образованию не только гексагонов, но и пентагонов.

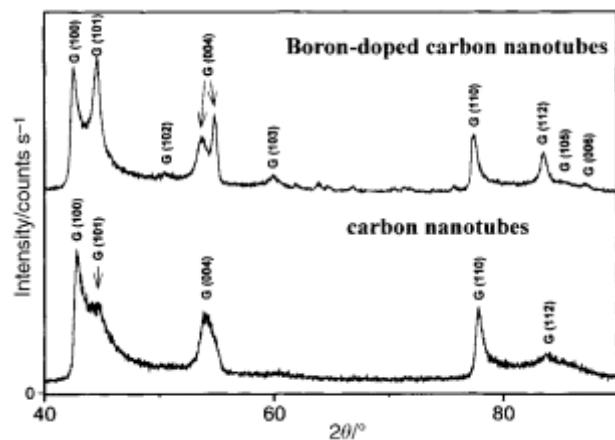
Вкладка рисунка 1.3.1 иллюстрирует спектrogramму углеродных нанотрубок с легирующей добавкой бора. На ней виден пик на 188 эВ, соответствующий  $sp^3$ -гибридизации, что подтверждает наличие примесных атомов бора в анализируемой наноструктуре. Распределение атомов В происходит по всему объему нанотрубки. Источником легирующей примеси в описываемом эксперименте служил порошок нитрида бора, добавляемый к электроду. Но при этом, частиц азота в анализируемых полученных нанотрубках обнаружено не было. Этот результат не является новым, аналогичные наблюдения описаны в [55], но только ранее не было обнаружено равномерное распределение бора по всему объему нанотрубки.



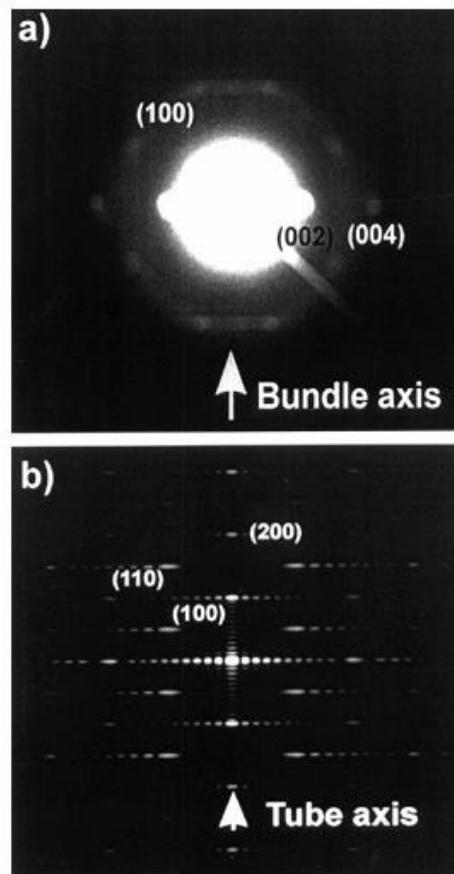
**Рис. 1.3.1.** Снимок вершины нанотрубки, на вкладке – спектрограмма с обозначением пика на 188 эВ

РСА анализ легированных бором углеродных нанотрубок показал высокую степень упорядоченности кристаллической решетки, характерной также и для чистых углеродныхnanoструктур и характеризующейся 101 отражением (Рис. 1.3.2). Отражение в указанной плоскости рентгенограммы соответствует четким границам между слоями одностенных нанотрубок [56]. Это существенный результат, поскольку благодаря ему возможно зафиксировать различие одностенных и многостенных нанотрубок. В последних чаще встречаются участки с винтовой и цилиндрической симметрией в рамках одной nanoструктуры, что нарушает четкую упорядоченность всего массива нанотрубок [57, 58]. По мнению авторов [55] структура типа зигзаг является наиболее предпочтительной для легированных бором углеродных нанотрубок. Используя метод дифракции электронов, исследователи проверили свою гипотезу как на одиночных боросодержащих нанотрубках, так и их массивах. Измерения дифракции электронов, результаты которых приведены на рисунке 1.3.3, показали, что образования нанотрубки типа зигзаг чаще встречаются в изучаемом массиве. По всему изучаемому объему было обнаружено, что нанотрубки имеют структуру типа «зигзаг» и четко упорядочены, что в корне отличается от результатов

получения нанотрубок химическим методом. Причем наличие четких границ между легированными бором углеродными нанотрубками отличает их от беспримесных – в чистых УНТ необходимо либо аппаратное разделениеnanoструктуры, либо формирование нанослоев других элементов, разделяющих массивы УНТ. Изучение легированных бором углеродных нанотрубок методами просвечивающей электронной микроскопии подробно описано в работе [54].



**Рис. 1.3.2.** Рентгенограммы боросодержащей (вверху) и многослойной углеродной (внизу) нанотрубок.



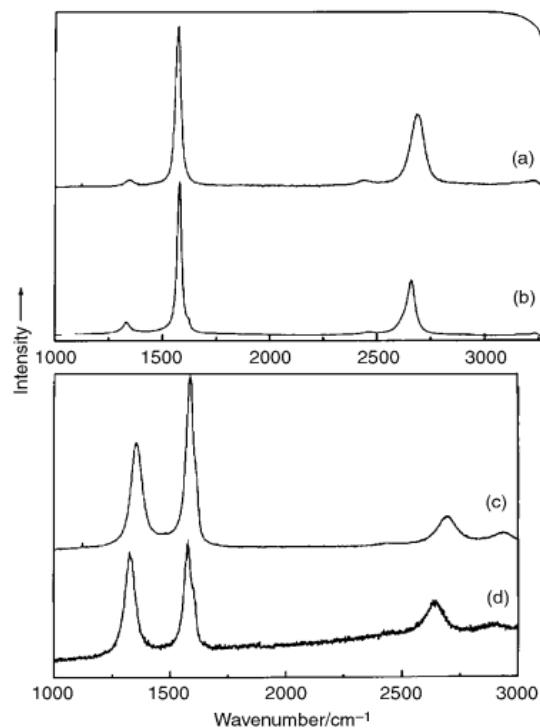
**Рис. 1.3.3.** сопоставление результатов дифракции электронов реального массива нанотрубок (а) и модельного представления зигзаг нанотрубки (б).

В многостенной бороуглеродной нанотрубке с помощью метода РСА было установлено количество формирующих ее слоев, оказавшееся равное 42 [56]. На верхней рентгенограмме рисунка 1.3.2 можно увидеть, что пик 004 расщепляется в случае присутствия легирующих атомов бора. Данное расщепление объясняется нарушением упорядоченности в межслоевом пространстве. При этом такие отклонения зафиксированы как с помощью РСА, так и наблюдений с использованием просвечивающей микроскопии и находятся в согласии между собой.

О наличии замещающих атомов бора в нанотрубке также свидетельствует наличие колебаний в инфракрасном диапазоне, вызванных нарушением симметрии. В [59] описано исследование с помощью ИК спектроскопии содержащих азот углеродных наноматериалов. Но, как отмечается в [60], проведение аналогичного исследования для нанотрубок с

легирующими добавками бора считалось затруднительным в силу его преимущественно локализации у вершин нанотрубки, а не по всему объему.

Сопоставление спектрограмм чистой и содержащей бор углеродных нанотрубок приведено на рисунке 1.3.4. Длины волн для анализа были 514,5 нм и 632,8 нм. В случае содержащих бор УНТ наблюдается уширение на 20% пиков, находящихся левее 1700  $\text{cm}^{-1}$ . При сопоставлении частот проявляются и другие различия. Соотношение их для чистых составляет 0,06, в то время, как для легированных бором 0,90 при значении длины волны 514,5 нм. При работе с длиной волны 632,8 нм в случае чистых нанотрубок значение 0,10 возрастает до 1,40 после легирования бором. Изменения значений объясняются тем, что появление примесных атомов бора вносит изменение в упорядоченность структуры, имеющее последствием и изменение электронно-энергетических свойств нанотрубки. Поэтому на подробном анализе их электронно-энергетического строения также стоит остановиться подробно.



**Рис. 1.3.4.** Вверху: Рамановский спектр испускания для МУНТ на длинах волн 514,5 нм (а) и 632,8 нм (б). Внизу: Рамановский спектр испускания боросодержащих нанотрубок на длинах волн 514,5 нм (в) и 632,8 нм (г).

Микроволновое измерение проводимости было использовано для изучения проводящих характеристик легированных бором углеродных нанотрубок. Если чистые многостенные нанотрубки являются полупроводниками, в которых проводимость определялась повышением температур, то легирование бором приводит к изменению типа проводимости на металлический. Уровень Ферми в боросодержащих нанотрубках находится между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, амещен в сторону валентной зоны [61]. Изучаемая нанотрубка получает новых носителей зарядов – дырок от замещающих атомов бора, что следствием имеет и рост проводящей способности материала. Но на подвижность носителей заряда, уменьшая ее, влияет тот факт, что боросодержащая нанотрубка – примесная гетероструктура. А учитывая данные спектроскопии, РСА и просвечивающей электронной микроскопии, можно говорить о неравномерности распределения атомов бора по объему нанотрубки, что приводит к неравномерному распределению электронной плотности по поверхности УНТ, легированной атомами В.

При анализе многостенныхnanoструктур обнаружено, что эффективнее атомы углерода замещаются бором во внешних слоях. Исследования группы Карролла (Carroll et al.) с применением тунNELьной микроскопии показали, что в боросодержащих нанотрубках, содержащих 25% атомов В, наблюдается схлопывание энергетической щели [62].

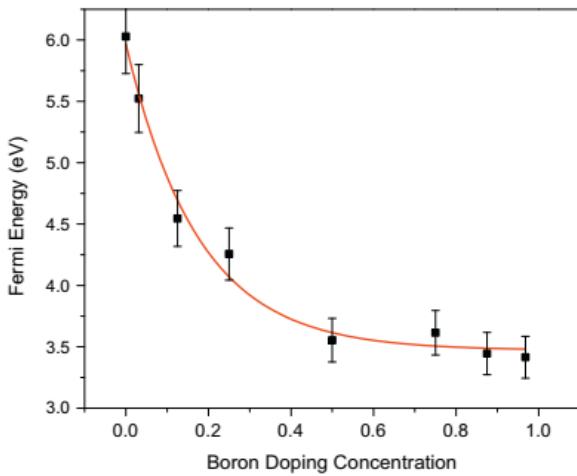
Вероятность нахождения атомов бора во внешних слоях многослойных нанотрубок объясняется тем, что даже проведение реакции замещения во внешних слоях требует значительного количества энергии, а во внутренних слоях, из-за дополнительного напряжения, данные затраты будут еще больше, что делает процесс энергетически невыгодным [63].

#### **1.4. Физико-химические свойства углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора**

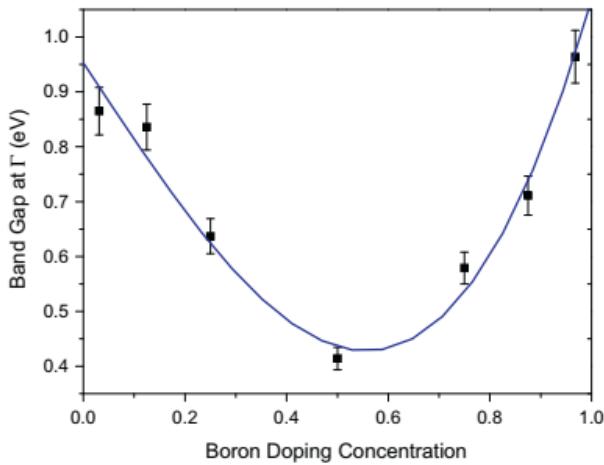
Было замечено, что добавление атомов бора в (8,0) нанотрубки приводит к уменьшению энергии Ферми [64] до 4,256 эВ с 6,028 эВ (значение чистых нанотрубок) за счет частичного перекрывания валентной зоны и зоны проводимости. Вычисленная зонная структура показывает, что [64] вблизи дна валентной полосы присутствует энергетическая щель для всех значений  $k$ -точек в элементарной ячейке. С увеличением содержания атомов В данная особенность структуры рассматривается как неотъемлемая часть соотношения дисперсии. Плоскость зоны в различных  $k$ -точках, по-видимому, вносит значительный вклад в оптическое поглощение. Анализ плотности состояний (8,0)  $B_3C$  углеродных нанотрубок указывает [64] ряд пиков, соответствующих сингулярностям ван Хова, типичным для низкоразмерных систем конденсированного вещества. Измерение методом сканирующей туннельной спектроскопии при низкой температуре может использоваться для проверки положения пиков. Видно, что как в чистом, так и в легированном случае вклад р-электронов в валентную зону выше, по сравнению с его противоположными частями s-электронов. Вклад s-электронов в диапазоне проводимости в обоих случаях является незначительным. В  $B_3C$  случае вклад р-электронов на уровне Ферми был существенно увеличен по сравнению с чистым случаем. Фактически, более высокое значение плотности состояний на уровне Ферми означает характер металлизации  $B_3C$ . На рис. 1.4.1 показано изменение энергии Ферми при легировании бора. Замечено, что с увеличением бора при работе энергия Ферми экспоненциально уменьшается [64]. Это следует из того факта, что электронная конфигурация атома В равна  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Поэтому допирование атомом В всегда снижает общее количество электронов,  $N_0$  в системе, что, с другой стороны, подразумевает снижение энергии Ферми с допированием бора. Это наблюдалось также в многослойных углеродных нанотрубках, легированных бором [65, 66]. Теперь, обратим внимание на разрыв полосы в самой симметричной точке элементарной ячейки. На рис. 1.4.2 показан график изменения ширины запрещенной зоны в точке Г в зависимости от изменения концентрации атомов В. С помощью методов

аппроксимации данных, полученных из расчетов структуры полосы, установлено, что минимум промежутка в полосе получается при некоторой критической концентрации легирования (55%). Такая конструкция полосового зазора в наиболее симметричной точке элементарной ячейки может быть полезной в различных устройства, в том числе сенсорах.

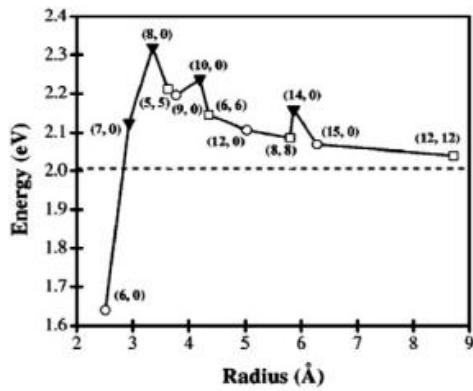
Экспериментально было доказано [67], что различная концентрация бора в УНТ оказывает влияние на хиральность нанотрубки в процессе их формирования. Это привело к рассмотрению электронных свойств и свойств стабильности, отрицательно заряженной ВС нанотрубки. Исследование проводилось с использованием «метода жестких связей» DFT [68]. Исследование [68] показывает, что отрицательно заряженные бороуглеродные нанотрубки метастабильны и энергетически активны. Электронная структура нанотрубок аналогична боросодержащим нанотрубкам, содержащим литий и может служить базисом для создания металлофазных композитов на основе боросодержащих нанотрубок. На рис. 1.4.3 показано схематическое изменение запрещенной зоны, заряженных ВС нанотрубок, в зависимости от радиуса. На рис. 1.4.3 видно, что все зигзагообразные структуры имеют более широкие запрещенные зоны, чем планарная ВС структура, заряженная отрицательно. Разница в энергетических разрывах по существу зависит от спиральности, а также от диаметра труб. Кроме того, зазоры между полосами трубок типа armchair ( $n, n$ ) и zig-zag ( $3n, 0$ ) меньше, чем у трубки с сопоставимым радиусом, имеющей спиральную симметрию ( $m \approx n-3q$ , где  $q$  - целое число). Это согласуется с расчетами рассматриваемой модели [9].



**Рис. 1.4.1.** Изменение энергии Ферми в зависимости от концентрации легирующего бора [64].

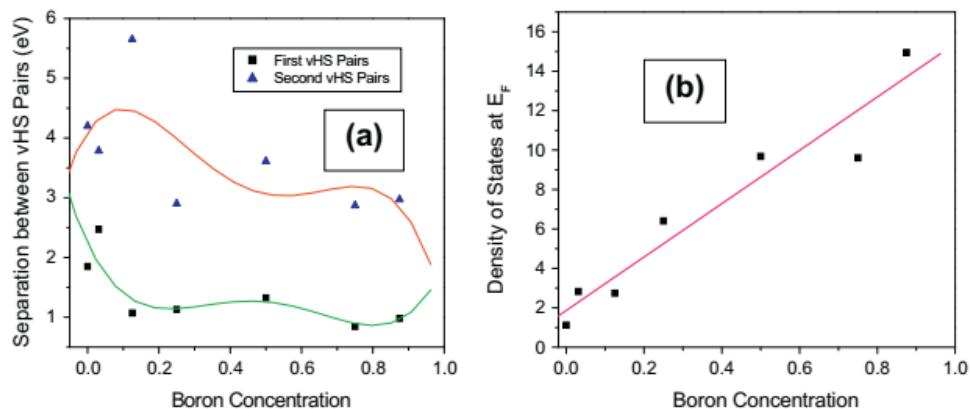


**Рис.1.4.2.** Изменение запрещенной зоны в точке С с концентрацией легированного бора [64].



**Рис. 1.4.3.** Запрещенные зоны заряженных нанотрубок ВС как функция радиуса трубки. Запрещенная зона для плоскости структуры ВС (2) обозначена пунктирной линией при 2,01 эВ [68].

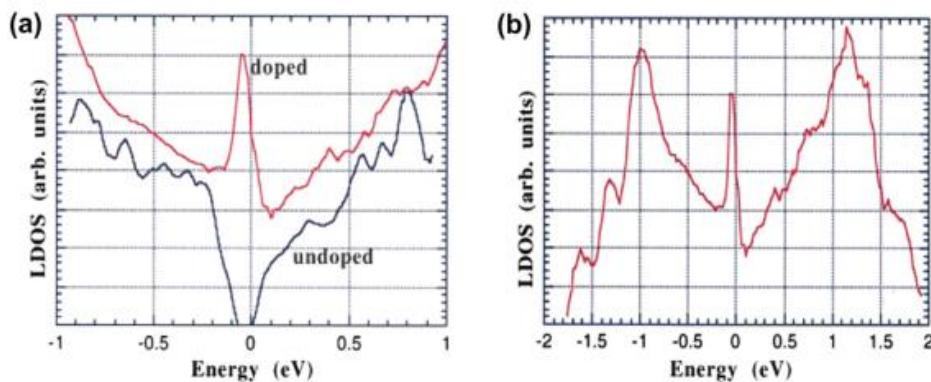
Также было вычислено расстояние пары сингулярности ван Хова (в энергетическом режиме, обозначенном  $E_{11}^s$  или  $E_{22}^s$ ) относительно энергетического уровня Ферми. Здесь  $E_{11}^s$  и  $E_{22}^s$  соответственно обозначают первую и вторую пару сингулярности ван Хова полупроводниковой ОУНТ относительно уровня энергии Ферми. Таким же образом  $E_{22}^M$  указывает расстояние между второй парой сингулярности ван Хова металлических ОУНТ. Нелинейное изменение сингулярности ван Хова с концентрацией легирования показано на рис 1.4.4 а. Это изменение расстояния между двумя пиками сингулярности ван Хова вокруг энергетического уровня Ферми с допирующей концентрацией является довольно значительным при объяснении оптического поглощения. Уже упоминалось, что плотность состояний при энергии Ферми является важным параметром, связанным с возможностью сверхпроводимости. Также мы показываем один из вариантов распределения плотности состояний на рисунке 1.4.4 б.



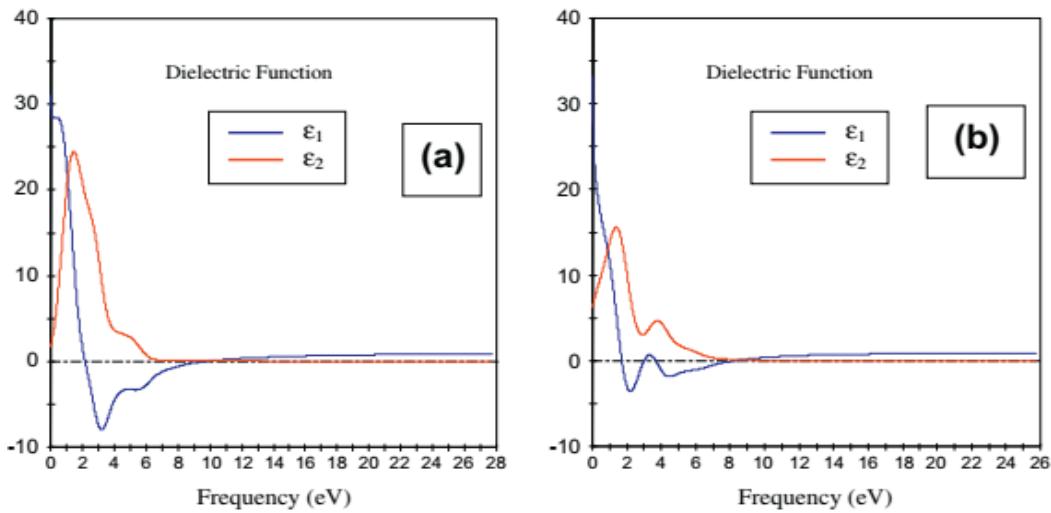
**Рис. 1.4.4.** (а) Типичная нелинейная вариация разделения пар сингулярности ван Хова с концентрацией бора (непрерывная линия показывает вариацию); (б) Линейное изменение плотности состояний при энергии Ферми с различной концентрацией бора.

Оказалось, что плотность состояний при энергии Ферми не является постоянной и увеличивается, с увеличением концентрации бора. Необходимо заметить отличающееся поведение нанотрубок (10,0) с замещенными атомами бора. Расчеты методом DFT [69] указывают на увеличение плотности

состояний при энергии Ферми при снижении концентрации атомов бора. Необходимо отметить, что нелинейное изменение плотности состояний при энергии Ферми для низкого легирования ( $0 < x < 0,175$ ) было замечено [70]. Научной группой Кэрролла (Carroll et al.) [62] проведено сравнение локальных плотностей состояния чистой углеродной нанотрубки и УНТ, легированной атомами бора, вычисленными из спектров туннелирования, и обнаружено закрытие видимого промежутка в легированной бором УНТ системе. Кроме того, они также заметили, что вблизи уровня энергии Ферми в валентной полосе появился значительный акцепторный признак. Это ясно показано на рис. 1.4.5 а. На рисунке 1.4.5 б хорошо видны участки локализаций плотности состояний вдали от зоны Ферми для содержащих бор нанотрубок. На этом графике также видно, что оба участка локализаций практически симметрично расположены относительно зоны Ферми. Данные явления довольно стандартны для двумерных систем с  $\pi$  и  $\sigma$  связями, содержащими сингулярность ван Хова. Данные особенности энергетического строения существенны для анализа оптических свойств бороуглеродных наноструктур.



**Рис. 1.4.5.** (а) Сравнение локальной плотности состояний легированной бором и чистой УНТ. На графиках хорошо видно различие энергетического строения в области энергии Ферми (0эВ). (б) Локальная плотность состояний УНТ, легированной бором (см. [62])



**Рис. 1.4.6.** Диэлектрическая проницаемость нанотрубок (8,0): а) чистая углеродная нанотрубка; б) бороуглеродная BC<sub>3</sub> нанотрубка [64]

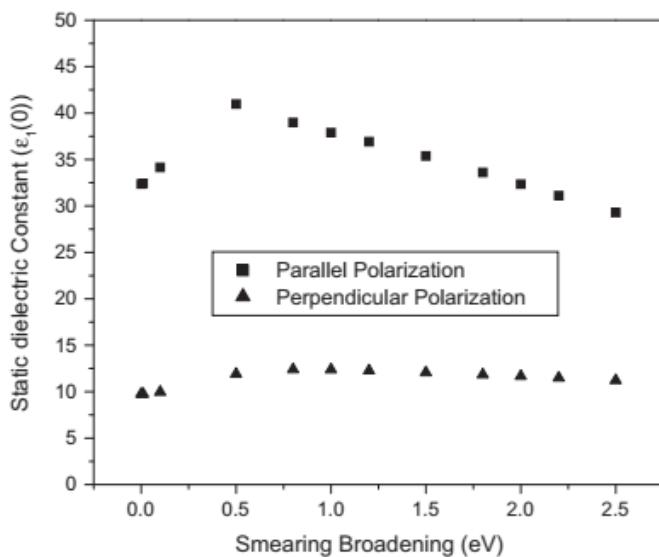
Для дальнейшего обсуждения свойств боросодержащих наноструктур необходимо пояснить правила вычисления мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости. Знание этих двух слагаемых существенно, поскольку с его помощью возможно рассчитать многие другие оптические константы. Однако, из вычислений мнимой части для всех нанокомпозитов очевидно, что мы получаем целые положительные значения для чистой и квазиметаллической УНТ, описываемые уравнением (3):

$$\varepsilon_2(q \rightarrow 0_{\bar{u}}, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \psi_k^c | \bar{u} \cdot \bar{r} | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (3)$$

Этот результат удовлетворяет теореме в непрерывной среде, утверждающей, что диэлектрическая проницаемость всегда положительна [71] для любого материала в тепловом равновесии. Изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации В было рассмотрено в [64] и показано, что даже небольшого введения атомов бора достаточно, чтобы резко изменить значение данной величины по сравнению с чистой (8,0) ОУНТ. Действительная часть диэлектрической проницаемости, рассчитывается численно по отношению Краммерса-Кронига:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{(\hbar\omega_p)^2}{(5,4E_g)^2} \quad (4)$$

На рис. 1.4.6 схематически показана диэлектрическая постоянная (действительная, а также мнимая), как для чистой  $\text{BC}_3$  (8,0) так и для легированной системы, как функция частоты для параллельной поляризации электромагнитного поля. Как видно из самой фигуры, такое ограничение (позитивность) не подчинено реальной части диэлектрической постоянной  $\epsilon_1$ . Статическая диэлектрическая постоянная (строго говоря  $\omega \rightarrow 0$ , но в данном числовом вычислении  $\omega = 0,0150 \text{ Гц}$ ) зависит от пределов чувствительности, используемого метода моделирования. На рис. 1.4.7, показано химически нелинейное изменение статической диэлектрической постоянной для легированной бором системе типа (7,0) (замещается бором один атом углерода) параллельно и перпендикулярно поляризации приложенного электрического поля с размытием. Интересно отметить, что статическая диэлектрическая постоянная по существу зависит от поляризации и размытия.



**Рис. 1.4.7.** Изменение статической диэлектрической постоянной легированной бором полупроводниковой УНТ (7,0) с размыванием.

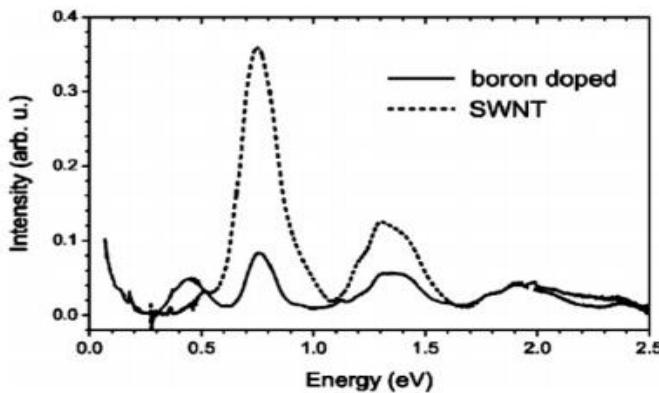
В последующих вычислениях для сравнения фиксируется расширение при 0,5 эВ с различными концентрациями бора, поскольку при этом расширении получается наибольшее значение статической диэлектрической постоянной. Анизотропное поведение по отношению к различным ароматам УНТ и электромагнитного поля обобщено в [64].

Было замечено [64], что дтэлектрическая проницаемость всех различных УНТ, имеющих диаметр менее 1 нм, нарушает соотношение  $\varepsilon_1(0) < 5$ . Это также было замечено при вычислении [72] оптических свойств УНТ, имеющих диаметр 4 Å. Считалось, что точность статических значений возникает из-за ненулевых положительных значений полосовых промежутков всех видов УНТ, в том числе и малого диаметра. Для квазиметаллических трубок, таких как (9,0), замена одного из атомов углерода в гексагональной сети на один атом В всегда увеличивает значение статической диэлектрической постоянной независимо от поляризации [64]. Другими словами, значение статической диэлектрической восприимчивости увеличивается в легированном случае для данного конкретного типа УНТ. Можно использовать простую оценку статического значения реальной диэлектрической проницаемости с использованием уравнения (4). Простая оценка с использованием уравнения (3) на основе частоты плазмы и ширины запрещенной зоны в точке С для полупроводниковой УНТ (7,0) определяется как 87,22 и 51,58 для чистого и легированного случая соответственно. Эти значения вполне разумно согласуются со значениями для параллельной поляризации [64]. Аналогичное вычисление (действительной) статической диэлектрической постоянной для чистой трубки (9,0) с учетом интервала полосы [73], равного 0,08 эВ, дает 6401, который является довольно высоким по сравнению с значениями полученными методами *ab initio* [64]. Величина статической диэлектрической постоянной в квазиметаллическом случае упорядоченно увеличивается во всех направлениях поляризации и даже при неполяризованном свете, имеющем направление падения (1,0,0). Эта особенность квазиметаллических ОУНТ может использоваться для их отличия от полупроводниковых или металлических ОУНТ. Причина может быть обусловлена наличием небольшого промежутка между полосами вместе с увеличением количеств свободных носителей заряда в допированной системе.

Спектры поглощения в значительной степени зависят от природы УНТ и направления поляризации. Спектры поглощения ограничены только УФ-

областью. Наличие пиков в спектрах указывает максимальное поглощение при данной конкретной энергии. При допировании атомами бора и величина пиков, и их положение существенно изменяются [64].

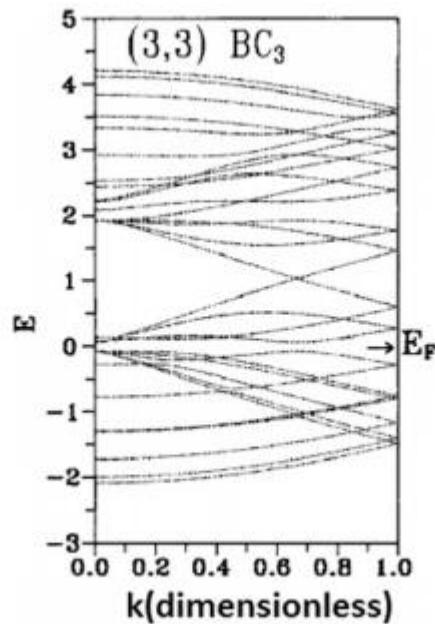
Fuentes и др. [74] подробно исследовали теоретические и экспериментальные исследования электронных, а также оптических свойств высокомолекулярного бора, замещающего до 15 % атомов ОУНТ. Оптическая абсорбционная спектроскопия может также давать информацию о диэлектрической постоянной и совместной плотности соответствующей системы. На рисунке 1.4.8 представлено типичное экспериментальное сравнение спектров поглощения чистых ОУНТ и ОУНТ с бор-замещенными атомами в диапазоне 0,05 эВ и 2,5 эВ. Из рисунка видно, что чистая ОУНТ характеризуется двумя сильными пиками поглощения при 0,75 эВ и 1,35 эВ. Эти два пика связаны с оптическими переходами между первой парой сингулярности ван Хова полупроводниковой трубы [74]. Однако менее доминирующий пик при 1,93 эВ обусловлен первыми металлическими переходами. Таким образом, абсорбционные спектры чистой ОУНТ имеют долю полупроводниковой и металлической ОУНТ. Тем не менее, спектр ОУНТированной бором показывает, что положения пика совпадают с положениями чистой трубы, но при этом имеют значительно меньшую интенсивность, как видно на рисунке 1.4.8. Исследование также демонстрирует появление дополнительного пика при 0,4 эВ в спектре ОУНТ с атомами борна. Считается, что этот пик [75] происходит от возбуждений электронов из занятой валентной зоны в полосу акцептора. Это было дополнительно проверено в числовом отношении [74] посредством *ab initio* DFT расчетов «методом жестких связей» BC<sub>3</sub> нанотрубок в рамках приближения локальной плотности (LDA).



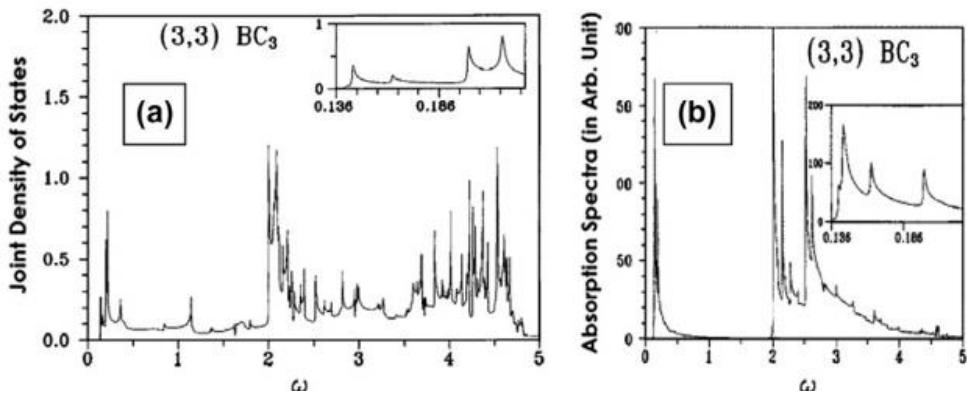
**Рис. 1.4.8.** Спектры оптического поглощения ОУНТ легированной атомами бора (сплошная линия) и чистой ОУНТ (пунктирная линия) [74].

Из всех этих нанокомпозитов  $B_xC_y$  свойства  $BC_3$  исследовались с разной точки зрения. Это исследование было проведено по нескольким причинам. Прежде всего их можно легко синтезировать химическим путем, а также методом дугового разряда. Во-вторых, их геометрическая структура близка к графитовому слою. В-третьих (и самое главное),  $BC_3$  нанотрубки тесно связаны с боронитритридными трубками [76]. Поскольку полупроводниковые боронитридные нанотрубки имеют много интересных низкочастотных пиков поглощения, ожидается, что  $BC_3$  также могут иметь некоторые подобные признаки в своих оптических спектрах поглощения. С учетом этих немаловажных оптических свойств  $BC_3$  трубы анализировали в пределах градиентной аппроксимации DFT в рамках модели жестких связей [76]. Даже с учетом появления небольшого количества пиков в расчетах [74], это исследование [76], показывает богатую структуру пиков поглощения в пределах заданного диапазона частоты, возникающей из типичных одномерных энергетических полос. На рисунке 1.4.9 показана энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости  $BC_3$  нанотрубок (3,3) [76]. Из рисунка видно, что, кроме некоторых линий, большинство полос имеют параболический вид. Это показывает, что плотность состояний для параболической полосы рассеивается, в то время как плотность состояний для линейной полосы является конечной. Более того, близко к энергетическому уровню Ферми появляются и локализованные состояния. Рисунок 1.4.10 а

представляет собой схематический график совместной плотности распределения  $\text{BC}_3$  нанотрубок (3,3) как функцию частоты. Внешний вид асимметричных расходящихся пиков является характерным признаком этих трубок. Эти пики являются сигнатурой 1D энергетических полос. Наконец, на рисунке 1.4.10 б представлены спектры поглощения  $\text{BC}_3$  нанотрубок (3,3). Учитывая совместную плотность распределения и спектры поглощения ясно, что некоторые пики не появляются в спектрах оптического поглощения, поскольку соответствующие матричные элементы исчезают. Спектры поглощения характеризуются низкочастотными пиками и пороговыми пиками поглощения. Следует отметить, что пороговые пики поглощения, связанные с первыми пиками поглощения, равны запрещенной щели. Из рисунка 1.4.10 б видно, что пороговый пик поглощения появляется при 0,33 эВ очень близко к прогнозируемому Fuentes et al. [74] 0,4 эВ. Теория [76] также предсказывает, что пики поглощения очень чувствительны к радиусу и приложенному магнитному потоку. Это исследование имеет важное значение для понимания пороговой частоты поглощения и низкочастотных пиков в других полупроводниковых и металлических нанотрубках.



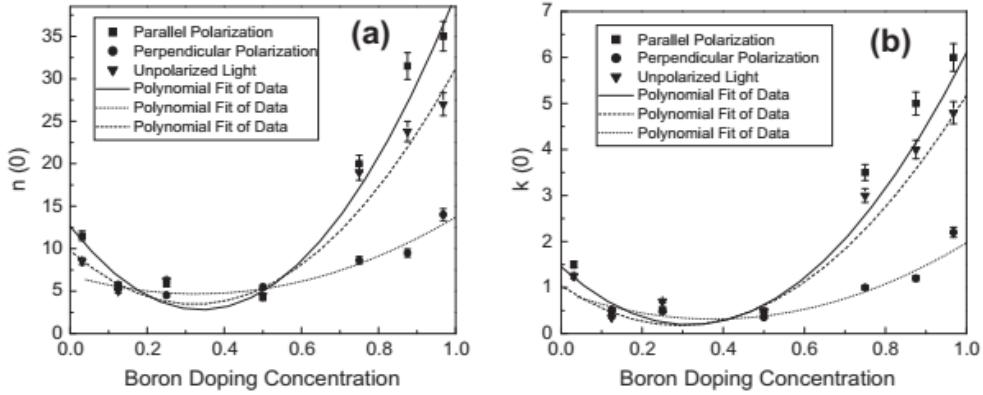
**Рис. 1.4.9.** Полосчатая диаграмма  $\text{BC}_3$  нанотрубок (3,3) [76]



**Рис. 1.4.10.** (а) Совместная плотность состояний как частота функции (во вставке при низкочастотном режиме); (б) Спектры поглощения  $\text{BC}_3$  нанотрубок как функция частоты (как вкладыш показывает функцию для низкочастотного режима) [76].

Поведение статического показателя преломления (реального, а также мнимого) в структурах, допированных бором было исследовано Jana et al. [77] и показано на рис. 1.4.11. Следует отметить, что при моделировании статические значения вычисляются при  $\omega = 0,0150$  Гц. Как реальная, так и мнимая часть показывает существование минимального значения [77] для определенной концентрации допированных атомов бора во всех трех случаях. Следует отметить, в частности, что изменение мнимой части не является существенным по сравнению с реальной. Однако из-за принятой шкалы минимум мнимой части едва заметен. Такое поведение показателя преломления напоминает нелинейное поведение статических диэлектрических постоянных, описанных в литературе [64].

Было замечено, что наряду со статическими коэффициентами преломления [77], существует уникальное минимальное значение статической отражательной способности при определенном допировании бора для всех трех случаев. Однако минимальное значение  $R(0)$  и значение концентрации легирования для каждого случая различны. Минимальное значение статической отражательной способности очень велико по сравнению с обычным стеклом/воздухом (4,6%), очищенными от воды сапфирами/воздухом (7,7%) и темно-серым стеклом/воздухом (4,6%).



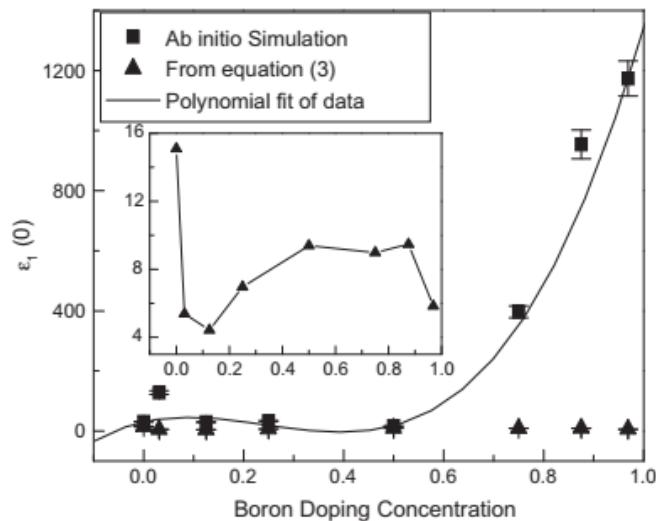
**Рис. 1.4.11.** (а) Изменение статического действительного показателя преломления  $n(0)$  ОУНТ (8,0) с концентрацией бора для всех трех случаев; (б) то же самое для статического мнимого показателя преломления  $k(0)$  [77].

Отметим, что статические значения  $R(0)$  не являются наивысшим значением отражательной способности, в некоторых случаях существуют другие значения, происходящие на конкретной конечной частоте. Мы изображаем на 1.4.11 вариацию  $R_{\max}(\omega)$  как функцию легирования бором [77]. Как и статические случаи, мы замечаем схожую тенденцию поведения  $R_{\max}$  для параллельного и неполяризованного случая. Но случай для перпендикулярной поляризации полностью отличается от других ситуаций. В этом случае линейное увеличение  $R_{\max}$  с легированием бором устанавливается посредством подгонки данных. Исследование сортировки такого поведения по простому физическому аргументу может быть полезно для некоторых применений в оптических устройствах.

Например, яркость изображения можно адаптировать к минимальному значению отражательной способности. Ранее упоминалось, что функция потерь является прямым показателем коллективных возбуждений систем. В численных вычислениях предел  $q \rightarrow 0$  подразумевает, что мы рассматриваем поведение функции потерь при длинноволновом пределе. Пиковая положение этой функции потерь определяет типичную энергию плазмонов в системе.

Отмечено появление одного пика в чистой, а также легированной УНТ в отличие от множества пиков в металлической чистой и легированной наносистеме [64]. Такой эффект представляет собой уникальный

коллективный режим возбуждения только в параллельной поляризации. Однако, одиночный пик [64] при 9,73 эВ, смещается к 9,78 эВ при модификации УНТ атомами бора. Появление одиночного пика (9,5-10 эВ) при пределе длин волн ( $q \rightarrow 0$ ) можно отнести к типичному уникальному коллективному возбуждению  $\pi$ -электронов. Это значение можно сравнить со значениями [78], полученными для  $\pi$  плазмонов при 5,2 эВ пик и  $\sigma + \pi$  плазмонов при 21,5 эВ для волнового вектора 0,15 Å. Смещение пика в сторону более низкой частоты можно отнести к уменьшению частоты плазмы из-за уменьшения общего числа электронов при допировании. Это следует из того факта, что энергия Ферми также уменьшается с допированием бором в системе. При перпендикулярной поляризации появление множества пиков подразумевает существование различных коллективных возбуждений с участием  $\sigma$  и  $\pi$  электронов в системе. Это можно рассматривать как одну из характерных особенностей любого типа ОУНТ при перпендикулярной поляризации. Из-за существования нескольких пиков, однако, сложно системно проанализировать их поведение с допинговой концентрацией.

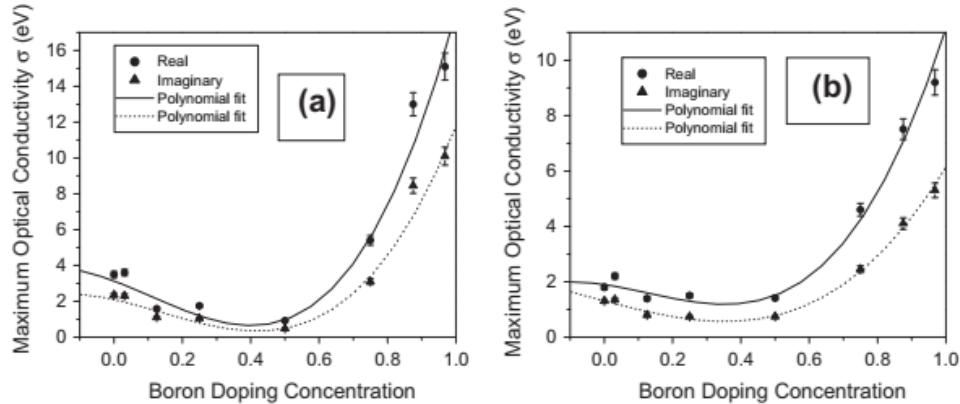


**Рис. 1.4.12.** Сопоставление значений диэлектрической проницаемости, рассчитанной *ab initio* и по уравнению (4). На вкладке представлены значения, вычисленные из уравнения (4) [64].

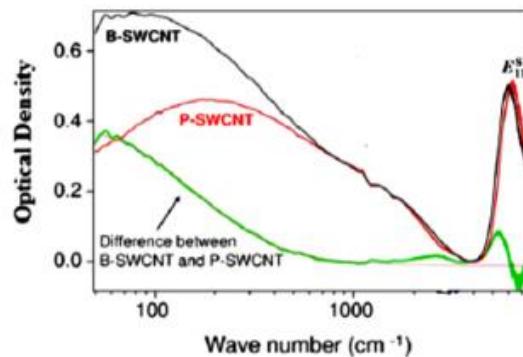
Было также отмечено, что минимальное значение частоты плазмы (соответствующая концентрация легирования) для параллельной поляризации

при 6,94 эВ (44%) [64], в то время как для неполяризованного света при 6,64 эВ (33%). Исследование также демонстрирует, что концентрация, при которой имеет место минимальное значение  $\omega_p$ , велика при параллельной поляризации в сравнении с неполяризованным случаем. С этими плазменными частотами и полосовым зазором в точке С мы используем формулу (20) для вычисления статической реальной диэлектрической постоянной. Однако следует помнить, что уравнение (20) является строго действительным для чистой полупроводниковой ОУНТ. Эти вычисленные значения сравниваются на рис. 1.4.12 с модельными значениями ab intio для параллельной поляризации. На этом рисунке мы отмечаем, что формула (20) предсказывает наибольшее значение для чистой ОУНТ (8,0), в то время как моделирование предполагает другой экстремальный случай, т.е. легированный. Все вычисленные значения из формулы (20) меньше, чем у единичного дипирования. Кроме того, все эти значения нарушают ограничение верхней границы, как было показано для чистой трубы [79]. Подобное поведение наблюдалось и для неполяризованного случая. Представленные выше результаты основаны на некотором конкретном выборе параметров, однако качественные выборочные характеристики оптической величины остаются неизменными при изменении параметров. На рисунке 1.4.13 показано изменение максимальной оптической проводимости (как реальной, так и мнимой) в зависимости от изменения концентрации бора для параллельной поляризации, неполяризованного света с падением (1,0,0) и перпендикулярной поляризации [80]. Типичная полиномиальная подгонка предполагает наличие уникального минимального значения  $\sigma_{max}(\omega)$  при конкретном содержании бора во всех трех случаях. Значения концентрации, при которой происходят минимумы, различаются в каждом случае, указывая на зависимость природы падающего электромагнитного поля. Лю и др. [81] измерили оптическую плотность (- $\log_{10}$  (коэффициент передачи)) нетронутой и ОБУНТ и показана на рис. 19. Видно, что оптическая плотность ОБУНТ больше, чем у чистой углеродной нанотрубки. Наиболее интересно, что полоса, наблюдаемая около  $6000 \text{ см}^{-2}$ ,

может быть связана с сингулярностью ван Хова типичной полупроводниковой нанотрубки [81]. Кроме того, утверждалось [81], что характерная полоса в режиме низкой энергии может быть связана с плазменными колебаниями, происходящими от избытка свободных носителей в легированном боре.



**Рис. 1.4.13.** Изменение максимальной оптической проводимости ОУНТ (8,0) с различным содержанием бора для (а) параллельной поляризации; б) в неполяризованном свете [80]

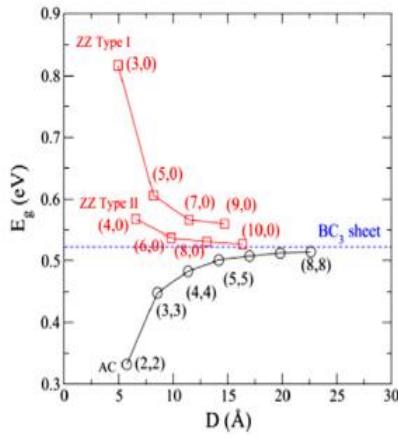


**Рис. 1.4.14.** Оптическая плотность чистых тонких пленок ОУНТ (красный) и ОБУНТ (черный) на кремниевой подложке в зависимости от волнового числа [82].

Теоретические расчеты [83] с использованием модели жестких связей вместе с методом приближения локальной плотности для  $\text{BC}_3$  нанотрубок показали, что они являются узкощелевыми полупроводниками независимо от диаметра, а также хиральности. Считая  $\text{BC}_3$  нанотрубки одномерной структурой, можно говорить о том, что они очень подходят для изучения квантовых явлений, таких как эффект Ахаронова-Бома (АВ), квантовая

проводимость и квантовая емкость. Даже они могут иметь высокий потенциал в производстве субмикронных масштабируемых устройств и нанокомпозитов. Кроме того, полупроводниковая  $\text{BC}_3$  нанотрубка может также служить в качестве конденсаторной пластины в наноразмерном металло-оксидном полупроводниковом полевом транзисторе (MOSFET). Кроме того, существуют хорошие экспериментальные данные этих систем полученных различными методами синтеза, которые подтверждены теоретическими расчетами.

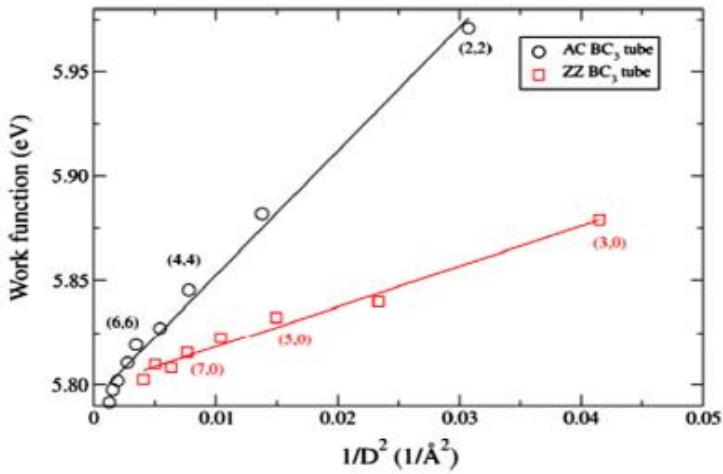
В последнее время электронные структуры [84] различных  $\text{BC}_3$  нанотрубок сравнивают различными теоретическими методами, такими как метод жестких связей, полуэмпирические методы и *ab initio*. Эти три метода расчета показывают, что у трубы типа arm-chair имеется запрещенная зона, однако расположение ее бывает различным. При этом метод жестких связей и полуэмпирические методы при расчете электронного строения нанотрубок типа зиг-заг ( $n, 0$ ) показывают четкие границы зон, в то время как *ab initio* демонстрирует их размытие. Кроме того, полуэмпирический метод в случае зигзагообразных трубок показал, что ширина запрещенной зоны не зависит от диаметра трубы. На рисунке 1.4.15, запрещенная зона между полосами различных  $\text{BC}_3$  нанотрубок, полученные по первым принципам, показаны как функция диаметра. На рисунке видно, что энергии запрещенной зоны как кресла, так и зигзагообразных  $\text{BC}_3$  нанотрубок постепенно приближаются к энергии плоскости  $\text{BC}_3$  с увеличением диаметров нанотрубок. Этот факт обусловлен уменьшением эффектов кривизны.



**Рис.1.4.15.** Запрещенная зона между полосами различных  $\text{BC}_3$  нанотрубок в зависимости от их диаметра [84].

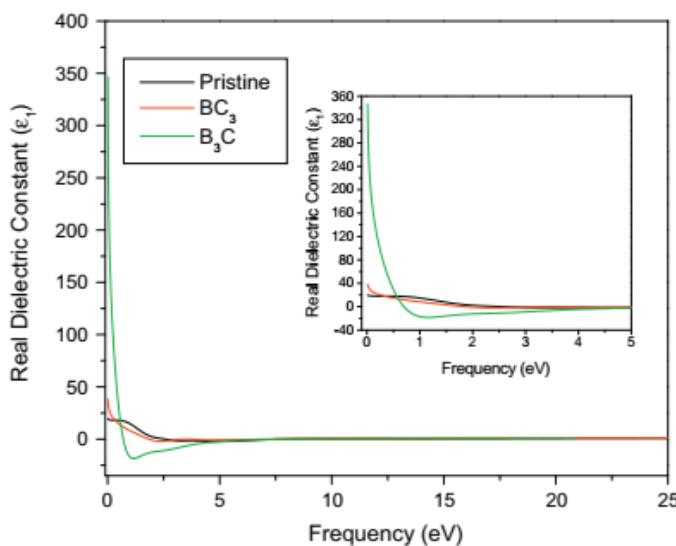
Кроме того, сходство между рассматриваемыми  $\text{BC}_3$  нанотрубками и двумерными замкнутыми одночастичными системами может быть изучено посредством вычисления рабочей функции как функции диаметра. Рабочая функция является важным параметром для исследований загрязняющих выбросов. На рисунке 1.4.16 изображена рабочая функция, вычисленная по первым принципиальным расчетам для различных  $\text{BC}_3$  нанотрубок типа кресло и зигзаг, на графике изображены различные диаметры нанотрубок.

В рамках приближения Конна-Шема можно представить  $\text{BC}_3$  как квантовую систему, ограниченную вакуумом снаружи и внутри нанотрубки [84]. Поскольку ширина энергетической зоны является произведением среднего значения энергии и количества уровней энергии в ширине полосы, линейность рабочей функции  $\text{BC}_3$  нанотрубок с  $1/D^2$  может быть определена как результирующая двухмерной квантовой замкнутой системы в таком пределе, где количество уровней существенно не изменяется с диаметром.



**Рис. 1.4.16.** Работа в зависимости от диаметра  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа кресло и зигзага [84].

На Рис. 1.4.17 графически представлена [85] диэлектрическая проницаемость (реальная) для чистой УНТ (8,0),  $\text{BC}_3$  и для  $\text{B}_3\text{C}$  нанотрубок, как функция частоты. На рисунке видно, что статическое значение диэлектрической проницаемости  $\text{BC}_3$  системы выше, чем чистой УНТ. Было замечено, что диэлектрическая проницаемость  $\text{B}_3\text{C}$  выше, чем  $\text{BC}_3$  для любого типа поляризации. Численные значения [85] качественно согласуются с более высоким значением диэлектрической проницаемости,  $\text{B}_3\text{C}$  в сравнении с  $\text{BC}_3$ . В частности, диэлектрическая проницаемость в пределе длин волн длинноволнового диапазона для  $\text{B}_3\text{C}$  системы в 9 раз больше, чем у  $\text{BC}_3$  в неполяризованном электромагнитном поле с нормальным падением (1,0,0).



**Рис. 1.4.17.** Изменение диэлектрической проницаемости чистой УНТ (8,0),  $\text{BC}_3$  и  $\text{B}_3\text{C}$  [85].

Наличие пиков в спектрах поглощения указывает на максимальное поглощение при данном значении энергии. Было замечено, что [85] по сравнению с  $\text{B}_3\text{C}$  существует несколько пиков в спектрах поглощения. Существование этих насыщенных пиков поглощения в общем частотном диапазоне согласуется с теоретическими расчётами методом жестких связей, сделанными на  $\text{BC}_3$  нанотрубках (3,3) и (6,0) [76]. Спектры оптического поглощения легированных бором ОУНТ регистрировали [74] в пределах 0,25 мэВ. В этом эксперименте ОУНТ получали стандартным методом лазерной абляции. Объемный спектр потерь энергии электронов показал, что средняя концентрация легирования бором составляла около 15%. Спектр  $\text{B}-1\text{s}$  [75] из ОБУНТ указывает на яркий пик на уровне 192 эВ, который соответствует  $1\text{s} - \pi^*$  резонансу, в то время как менее явный пик на уровне 199 эВ порождает с  $1\text{s} - \sigma$  резонансу. Однако спектр  $\text{C}-1\text{s}$  ОБУНТ показывает что экситонная  $1\text{s} - \pi^*$  поглощение на уровне 285,3 эВ и  $1\text{s} - \sigma$  поглощение на уровне 292 эВ. Они очень близки к чистому ОУНТ, что указывает на то, что замещение атомами бора не очень влияет на химическую среду атомов углерода. Кроме того, интенсивность абсорбционной спектроскопии УНТ легированных бором меньше, чем чистых УНТ [74]. Однако в спектре преобладают два сильных пика поглощения при 0,75 эВ и 1,35 эВ, которые связаны с двумя первыми допустимыми оптическими переходами между сингулярностью ван Хова полупроводниковой ОУНТ [74]. Была замечена анизотропная сигнатура  $\text{BC}_3$  и  $\text{B}_3\text{C}$  систем для неполяризованного случая и параллельной поляризации соответственно в функции потерь [85]. Для неполяризованного случая было замечено [85], что в диапазоне частот (7-12 эВ) функция потерь  $\text{BC}_3$  меньше, чем у  $\text{B}_3\text{C}$ . Однако выше 12 эВ потери у  $\text{BC}_3$  выше, чем у  $\text{B}_3\text{C}$ . Кроме того, основной пик  $\text{BC}_3$  при 7,24 эВ смещается к 9,89 эВ. В то время как в параллельной поляризации как видно из рис. 1.4.17, единственный пик  $\text{B}_3\text{C}$  на уровне 8,39 эВ смещен к 8,81 эВ для системы  $\text{BC}_3$ . Типичные сравнения

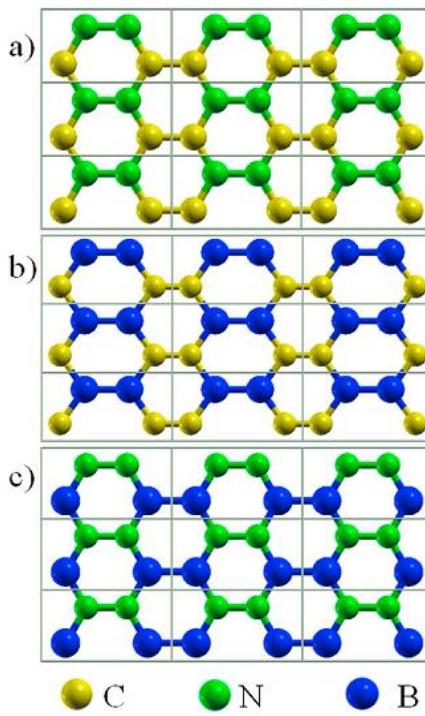
различных электронных и оптических свойств этих двух системам с чистыми УНТ приведены в [85].

## **1.5. О влиянии примесных атомов на свойства углеродных нанотрубок**

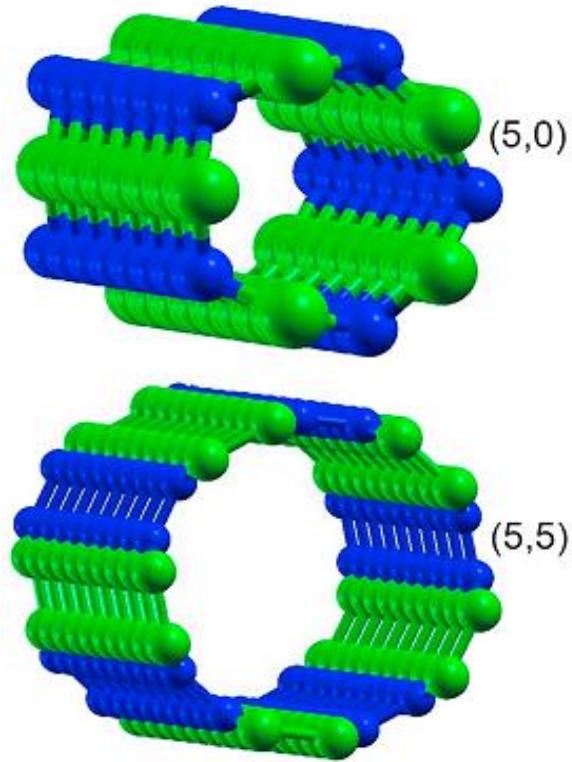
Поскольку нанотрубы часто рассматриваются как частный случай свернутого квазипланарного слоя, в работе [86] описывается моделирование с помощью методов теории функционала плотности (ТФП) слоев графена с атомами бора и азота. СВ и CN наноструктуры оказались металлами, в то время как гексагональный BN оказался полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,52 эВ. Дальнейшее изучение боронитридных нанотрубок показало, что они скорее оказываются диэлектриками с шириной запрещенной зоны 5,5 эВ [87, 88].

Как правило, при выполнении расчетов с использованием ТФП в работе [89] использовался потенциал РВЕ [90] для расчета обменно-корреляционной энергии. Порог чувствительности данного метода составляет  $10^{-3}$  эВ/Å для силы и  $10^{-4}$  эВ для энергии. Как правило, при моделировании выбирается бесконечная модель нанотрубы, находящаяся в вакууме для исключения влияния факторов внешней среды.

Для изучения электронно-энергетического строения были рассмотрены зигзаг нанотрубы с хиральностью  $(n,0)$ , где  $n$  варьировалось от 3 до 9 и кресло  $(n,n)$  с  $n$ , меняющимся от 2 до 9. Взаимная атомная ориентация в нанотрубках представлена на рисунке 1.5.1. Фрагмент кластеров нанотрубок на примере BN с хиральностью  $(5,0)$  и  $(5,5)$  представлен на рисунке 1.5.2.



**Рис. 1.5.1** Модель структуры элементарной ячейки углеродной нанотрубки, содержащей замещенные атомы бора и азота



**Рис. 1.5.2.** Кластерный фрагмент нанотрубки

В таблице 1.5.1 представлены оптимизированные значения длин связей между элементами в нанотрубке. Как правило, с увеличением диаметра происходит уменьшение длины связи между ближайшими атомами.

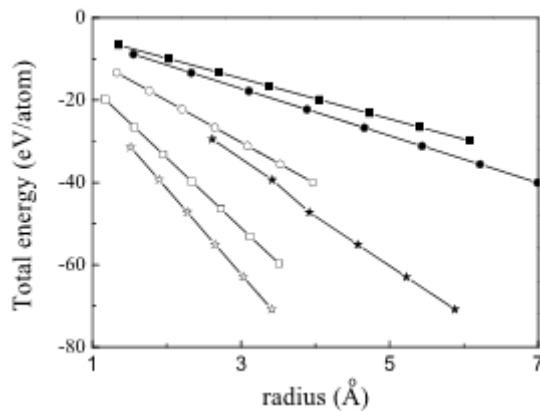
Усредненные значения длин связей данным расчетным методом оказались равны  $d_{C-C}=1,33$  Å;  $d_{C-B}=1,56$  Å;  $d_{B-B}=1,65$  Å. Данные результаты также совпадают с данным, приведенными в [83] для  $BC_3$  нанотрубок. Анализ нанотрубки CN показал, что при малых значениях диаметра данная структура является нестабильной. Объяснением этого может послужить большая электроотрицательность азота по сравнению с бором. Нанотрубки с большим диаметром оказались стабильны. Для боронитридных нанотрубок наблюдается увеличение длины связи, что связывается с ослаблением по мере роста диаметра  $sp^2$ -гибридизации между бором и азотом.

**Таблица 1.5.1.** Длины связей для бороуглеродных нанотрубок различной хиральности.

Хиральность	Длина связи C-C, Å	Длина связи C-B, Å	Длина связи B-B, Å
Кресло			
(2,2)	1,36	1,52	1,67
(3,3)	1,35	1,60	1,67
(4,4)	1,35	1,55	1,66
(5,5)	1,34	1,55	1,66
(6,6)	1,34	1,55	1,66
(7,7)	1,34	1,55	1,66
(8,8)	1,34	1,55	1,66
(9,9)	1,34	1,55	1,66
Зигзаг			
(3,0)	1,33	1,60	1,64
(4,0)	1,35	1,54	1,60
(5,0)	1,40	1,52	1,64
(6,0)	1,40	1,52	1,64
(7,0)	1,40	1,52	1,64

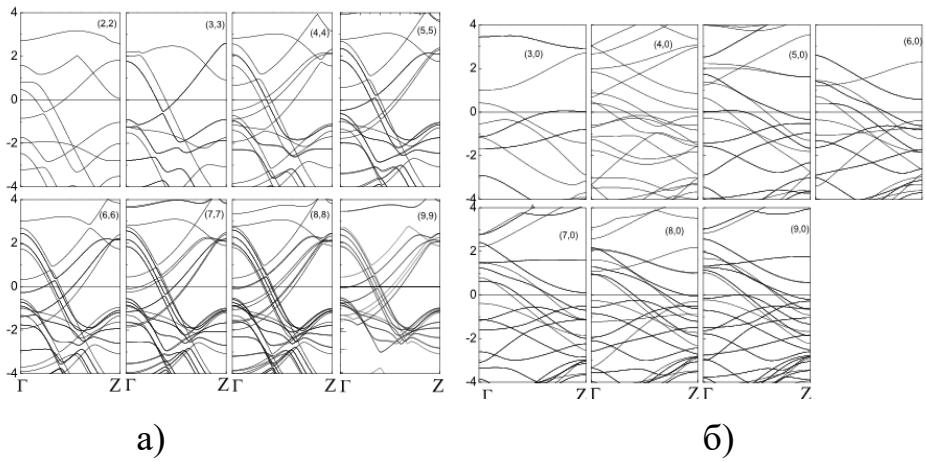
(8,0)	1,40	1,52	1,64
(9,0)	1,40	1,52	1,64

Зависимость удельной энергии от радиуса приведена на рисунке 1.5.3. На графике видно, что у нанотрубок типа зигзаг данная величина меньше, чем у кресла. Это позволяет сделать вывод о большей стабильности ( $n,0$ ) нанотрубок. Для всех исследуемых объектов обнаружена зависимость по уменьшению удельной энергии с увеличением радиуса нанотрубки, что свидетельствует о возрастании стабильности структуры с уширениемnanoструктуры и уменьшением напряжения, обусловленного кривизной поверхности.



**Рис. 1.5.3.** Графики зависимости удельных энергий от радиуса: ● - бороуглеродные типа кресло; ○ – бороуглеродные типа зигзаг; ★ - CN нанотрубки типа кресло; ☆ - CN нанотрубки типа зигзаг; ■ - боронитридные нанотрубки типа кресло; □ - боронитридные нанотрубки типа зигзаг.

На рисунке 1.5.4 показана зонная структура бороуглеродных нанотрубок. Они оказались металлами независимо от хиральности и диаметра, как и нанослои, описанные в [86].



**Рис. 1.5.4.** Зонная структура ВС нанотрубок: а) кресло; б) зигзаг

Таким образом, было проведено сравнительное исследование ВС, СН, BN нанотрубок различных диаметров. Было установлено, что с ростом диаметра происходит увеличением стабильностиnanoструктур. При этом, стабильные формы СН-нанотрубок начинаются с  $n=4$ , что соответствует диаметру  $3\text{\AA}$ . BN-нанотрубы демонстрируют полупроводниковую проводимость, зависящую от хиральности и типа нанотрубки. В случае зигзаг нанотрубок происходит постепенное уменьшение запрещенной зоны и полное ее исчезновение при больших диаметрах. В случае нанотрубок типа кресло происходит незначительное изменение при увеличении диаметра. СН-нанотрубы малого диаметра также по типу проводимости можно отнести к полупроводникам. Все ВС нанотрубы оказались металлами. При проверке модели с применением различных функционалов оказалось, что все они демонстрируют одни и те же результаты расчетов.

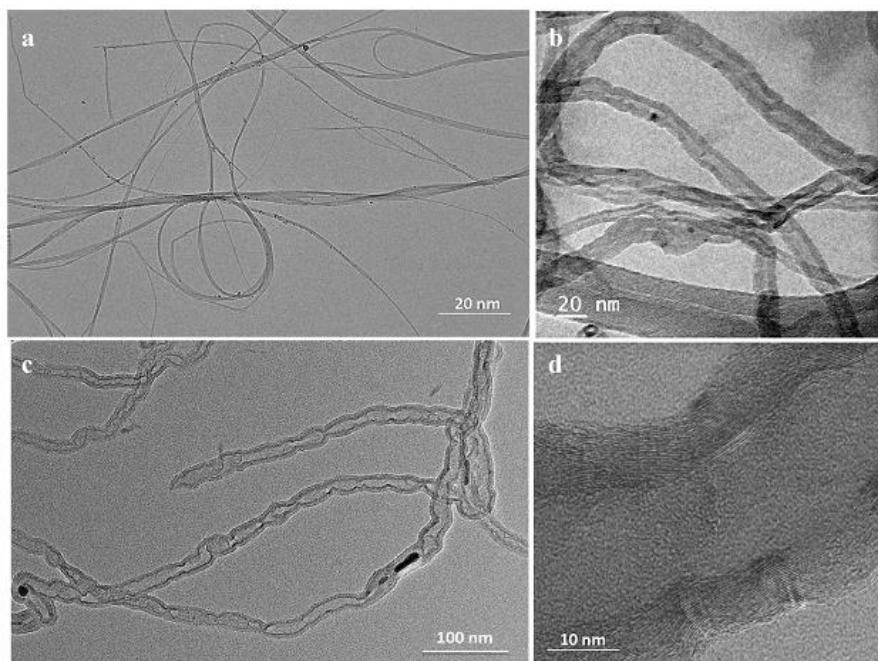
## **1.6. Исследование сорбционных свойств углеродсодержащих наноструктур с примесными атомами бора на примере взаимодействия с атомарным водородом.**

Последние полвека происходит интенсивный поиск способов уменьшения выбросов ядовитых газов (угарного и углекислого) в атмосферу. Одним из направлений в данных исследованиях является переход к новым источникам энергоносителей [91]. В данную область входят «зеленые технологии», развитие и совершенствование которых является для ученых важной и актуальной задачей. Водородное топливо в контексте решаемых задач становится наиболее вероятным кандидатом на замещение современных энергоносителей [91, 92]. Ведь водород – самый распространенный во Вселенной элемент, его энергоемкость на единицу массы максимальны, а в результате горения происходит только образование воды [93]. Главными препятствиями на пути повсеместного распространения водородного топлива являются затруднения, связанные с его хранением и транспортировкой. Решения данных проблем описаны в многочисленных работах, как правило относящихся к физическим или химическим областям знаний [94]. Среди предложенных наиболее эффективным способом хранения водорода выглядит использованием наноструктурированных материалов. Для определения возможности применения в качестве водородных хранилищ, были проведены исследования широкого класса наноматериалов с различным содержанием углерода и бора в них [95-101].

Было установлено, что добавление бора препятствует окислению углеродных нанотрубок и повышает их коррозионную стойкость [102]. Для создания бороуглеродных нанотрубок были предложены две хорошо зарекомендовавшие себя технологии [103]: проведение реакции замещения в присутствии катализаторов части атомов углерода на бор в уже готовых нанотрубках (*ex-situ*) и использование боросодержащих прекурсоров в процессе роста нанотрубок (*in-situ*). Поскольку углеродные нанотрубки зарекомендовали себя в качестве эффективного адсорбента водорода,

интересной задачей является сопоставление результатов по взаимодействию его с нанотрубками, содержащими определённые количества замещенных атомов бора и выявить наиболее перспективный для использования в качестве газовых хранилищ наноматериал.

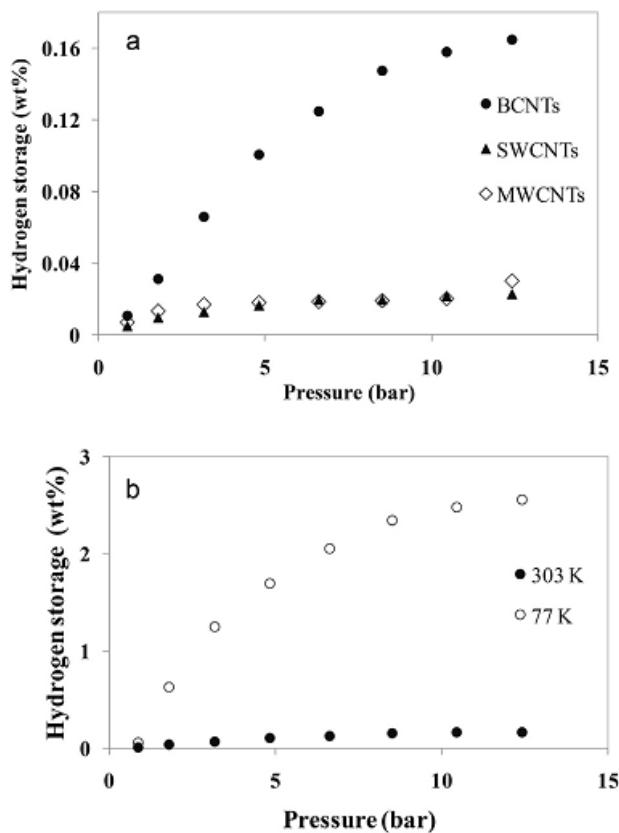
На рисунке 1.6.1 показано ПЭМ изображение чистых и боросодержащих углеродных нанотрубок. Однослойные углеродные нанотрубки, представленные на рисунке 1.6.1 а, связаны в пучки, а значения их диаметра варьируются от 5 до 15 нм. МУНТ представляют собой довольно тонкие структуры с диаметром от 20 до 25 нм, содержащие 10-12 слоев. Боросодержащие нанотрубки также были многослойными, число слоев в них также составляет 20-25, что хорошо видно на рисунке 1.6.1 в и 1.6.1 г.



**Рис. 1.6.1.** ПЭМ изображения нанотрубок: а) однослойные углеродные нанотрубки; б) многослойные углеродные нанотрубки; в) общий план боросодержащих нанотрубок; г) высококачественное изображение боросодержащих нанотрубок. Для их получения использовалось осаждение триэтил бората в качестве прекурсора.

Далее данные нанотрубки насыщались водородом по всему объему при постоянной температуре 303 К и меняющемся давлении (от 0 до 15 барр). Описывающие этот процесс изотермы представлены на рисунке 1.6.2. Было

проведено сравнение процентов по массе поглощенного водорода среди исследуемых нанотрубок. При стандартных условиях ( $10^6$  Па и 303 К) оказалось, что эффективнее всего водород поглощается бороуглеродными нанотрубками (0,157% мас.), затем идут одностенные углеродные нанотрубки (0,022% мас.), а наименее эффективны многостенные нанотрубки (0,02% мас.). Как правило, между углеродными нанотрубками и кислородом имеет место физическая адсорбция. То есть при необходимости создания водородных хранилищ на основе УНТ требуется привлечение дополнительных энергетических затрат, например, за счет особых температурных условий. Поэтому при комнатных температурах их использование в качестве водородных хранилищ невыгодно. Также установлено, что изменение давления незначительно влияет на поглощение водорода [103].



**Рис. 1.6.2.** Графики поглощения водорода: а) для различных углеродных нанотрубок; б) в зависимости от температуры при  $T=77$  К (белые точки на графике) и  $T=303$  К (черные точки на графике)

Зарядовое распределение на поверхности нанотрубки является одним из важных факторов, влияющих на успешное протекание адсорбции.

Формирование гетероструктуры на поверхности боросодержащих нанотрубок способствует возрастанию эффективности изучаемого процесса, как это отмечено в работе Висванатхана (Viswanathan et al) [104]. В рассматриваемом процессе в качестве гетероатомов выступают атомы бора [105]. Даже наличие 2% атомов бора может вызывать существенные изменения в физико-химических свойствах нанотрубок. Введение атомов бора нарушает упорядоченность углероднойnanoструктуры и приводит к образованию дополнительных адсорбционных центров.

В таблице 1.6.1 представлены основные сорбционные характеристики для рассматриваемых типов нанотрубок. Как видно из нее, боросодержащие нанотрубки обладают большей возможностью насыщения атомами водорода, объяснение чему было приведено выше. Поскольку наибольшей эффективной поверхностью обладают однослойные углеродные нанотрубки, можно сделать вывод об отсутствии корреляции между емкостью насыщения водородом и данным параметром. То есть, при увеличении эффективной поверхности не обязательно должно происходить увеличение емкости насыщения [102, 106].

**Таблица 1.6.1.** Основные характеристики процессов адсорбции водорода на углеродные нанотрубки (при  $10^6$  Па и 303 К)

Тип нанотрубки	Содержание водорода (об.%)	Эффективная поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ )
ОУНТ	0,026	901
МУНТ	0,02	150,27
Боросодержащие	0,157	197

На рисунке 1.6.2 б показаны изотермы насыщения водородом боросодержащих nanoструктур при 77 К и 303 К (при изменении давления от 0 до  $1,5 \cdot 10^6$  Па). Качественно эти изотермы подобны, несмотря на различные температуры. При давлении 10 барр содержание водорода в боросодержащих нанотрубках при температуре 303 К составило в объемных процентах 0,157%, а при 77 К – 2,804%. 18 кратное увеличение адсорбирующихся атомов может

быть объяснено усилением ван-дер-ваальсового взаимодействия при пониженных температурах.

Интересно провести сравнение между УНТ, модифицированными различным элементами, а не только бором. УНТ, содержащие палладий, описанные в работе [107], вмещают 0,123% при 10<sup>6</sup> Па и 303 К. Группа Шарма (Sharma et al.) в [108] сообщают о поглощении 0,023% углеродными нанотрубками, содержащими азот. Группа Чена (Chen et al.) в [109] сообщают о повышении емкости допированных азотом углеродных нанотрубок до 0,128%. Еще одной характеристикой механизмов адсорбции является коэффициент разделения, вычисляемый по формуле:

$$R_f = \frac{1}{1 + K_L P}$$

Здесь  $K_L$  – Лэнгмюровская константа равновесия определяется по формуле:

$$K_L = Q_m b$$

В ней  $Q_m$  – максимальная емкость по графику, составившая для ОУНТ 0,033%, для МУНТ 0,022%, для боросодержащих нанотрубок 0,414% (при 303 К). Для боросодержащих нанотрубок при температуре 77 К максимальная емкость составляет 9,804%. То есть ряд емкости насыщения водородом можно представить для чистых и содержащих бор нанотрубок в виде:

Боросодержащие нанотрубки (77 К) > Боросодержащие нанотрубки (303 К) > ОУНТ (303 К) > МУНТ (303 К).

В таблице 1.6.2 представлены основные сорбционные характеристики для других видов углеродных нанотрубок, содержащих примеси.

**Таблица 1.6.2.** Основные характеристики процессов адсорбции водорода на углеродные нанотрубки, содержащие примеси (при 303 К)

Замещающий элемент	Содержание примеси (ат%)	Емкость насыщения водородом (об%)	R <sub>f</sub>	Источник
Pd	6	0.123	0.8	[53]

N	5.4	0.023	0.97	[22]
N	1.5	0.128	0.84	[54]
B	2	0.165	0.76	[103]

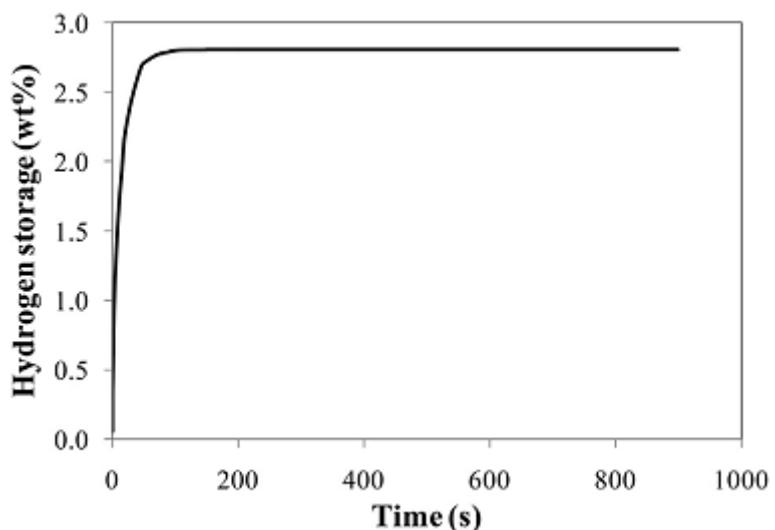
Анализ представленных в таблице характеристик показывает, что среди углеродных нанотрубок, содержащих примеси, боросодержащие также являются лучшими кандидатами на роль водородных хранилищ.

Далее предстоит сравнить боросодержащие нанотрубки, полученные разными методами. В таблице 1.6.3 представлены основные сорбционные характеристики для нанотрубок, полученных при исходном использовании боросодержащих прекурсоров и с помощью реакций замещения [110]. Как из нее видно, нанотрубки, полученные *in-situ*, оказались лучшими адсорбентами, чем *ex-situ*. Сравнение было выполнено для температур 303 К и 77 К. Процентное содержание бора в нанотрубках удалось получить примерно одинаковым. Содержание бора в *ex-situ* нанотрубках составило 1,6% по данным рентгеноструктурного анализа.

**Таблица 1.6.3.** Основные характеристики процессов адсорбции водорода на полученные *in-situ* и *ex-situ* боросодержащие нанотрубки

Получение боросодержащих нанотрубок	Температура, К	Емкость насыщения водородом (об%)
In-situ	303	0.157
	77	2.47
Ex-situ	303	0.027
	77	1.5

На рисунке 29 показано насыщение боросодержащих нанотрубок водородом с течением времени. Как видно из графика, после стремительного насыщения происходит фиксация процентного содержания на постоянной величине. Примерно 95% процентов прореагированного водорода оказалось адсорбировано за интервал меньше 50 с., что позволяет говорить о достаточно быстром протекании реакции.



**Рис. 1.6.3.** Зависимость емкости насыщения водородом от времени для боросодержащих нанотрубок при 77 К и 20 барр.

Таким образом можно сделать вывод, что из всех рассмотренных нанотрубок, полученные *in-situ* боросодержащиеnanoструктуры являются наилучшим адсорбентом водорода.

## 1.7. Выводы к главе 1.

Современная наука испытывает большую потребность в новых материалах, одним из которых, благодаря своим уникальным электронным свойствам, стали углеродные нанотрубки. В научных работах описан целый ряд возможных способов модифицирования углеродных нанотрубок с целью управления их сорбционными свойствами. Реакция замещения атомов углерода на бор среди них является наиболее перспективной и эффективной из-за близости элементов в периодической таблице Менделеева, что означает сходство их электронного строения и свойств [6]. Как это нередко встречается в полупроводниковых материалах, в углеродных нанотрубках с замещенными атомами бора возможна реализация проводимости *n* и *p* типов. Но однозначно эффективной технологии получения большого количества однослойных углеродных нанотрубок, содержащих заданное содержание замещающих атомов бора, пока не предложено. Но количество работ в данной области велико, а некоторые методики близки к высокоэффективному техпроцессу,

поскольку легирование бором углеродных нанотрубок позволяет решить такие существенные для наноэлектроники задачи, как управление проводящими и сенсорными свойствами материала за счет контроля и варьирования электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне [6].

Однако, в настоящее время предложен целый ряд способов получения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора [43].

О потенциале углеродных нанотрубок свидетельствует тот факт, что даже спустя 30 лет после своего открытия они остаются актуальным объектом для исследований. Количество промышленной продукции, изготавливаемой с применением углеродных нанотрубок, исчисляется тысячами тонн ежегодно. Свое применение углеродные нанотрубки находят в самых различных областях – от изготовления фильтров до автомобильной промышленности и спортивных товаров. Но эффективное использование углеродных нанотрубок по-прежнему невозможно без детального выяснения и систематизации данных о способах управления различными их свойствами, в том числе сорбционными. Поэтому систематизация исследований и составление теоретического базиса, позволяющего делать прогнозы о влиянии на физико-химические свойства и электронное строение углеродных одномерных и двумерныхnanoструктур, остаётся важной задачей. И в представляющей диссертационной работе мы предлагаем модели и способы управления сорбционными свойствами углеродных нанослоев и нанотрубок с помощью введения в их поверхность примесных атомов бора в различной концентрации и конфигурации.

## **ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Электронная структура твердых тел как кристаллического, так и некристаллического (аморфного) строения может быть описана с помощью специальной теории. Она охватывает описание разнообразных свойств твердых тел (механические, оптические, магнитные, электрические и другие), а также различные процессы и явления, происходящие на поверхности и по всему объему тела.

Подробное объяснение некоторых явлений все еще требует точного объяснения и обоснования, несмотря на долгую историю развития такой науки, как физика твердого тела. Как правило, это связано с проблемами математической интерпретации некоторых механизмов. Эта проблемность проистекает из сложности решения основного уравнения — уравнения Шредингера — используемого для решения подобных задач.

Одним из способов, предлагаемых теорией твердого тела, является использование зонной схемы, в рамках которой электронно-энергетическое строение и связанные с ним свойства описываются через поведение электрона в периодическом поле. Очевидно, что эта схема работает только в тех случаях, когда можно пренебречь электрон-электронным взаимодействием. Наибольшее распространение среди квантово-химических методов расчета получили модельные гамильтонианы Хаббарда или Гейзенберга, различные приближения уравнения Хартри-Фока, а также теория функционала плотности (автор W. Kohn - Нобелевский Лауреат 1999 года). Благодаря им становится возможным получить новые данные о свойствах и явлениях в твердых телах, таких как электронно-энергетическое строение, распределение плотности состояний и т.д.

### **2.1 Зонная теория твердых тел**

Современная теория твердых тел базируется на зонной теории. С ее помощью были определены важнейшие свойства материалов с различной проводимостью, а также детально уяснена их природа [111].

В рамках зонного подхода для изучения электронной структуры твердого тела основным из строгих условий является периодичность рассматриваемой кристаллической структуры. Данное свойство становится определяющим при осуществлении переноса на основе трансляционной симметрии потенциала  $V(r)$ , оказывающего воздействие на электроны. А именно на этом факте и основывается принцип задания зонной структуры. Для рассматриваемой задачи уравнение Шредингера:

$$[-\nabla^2 + V(r) - \epsilon] \cdot \Phi(r) = 0 \quad (2.1.1)$$

В выражении (2.1.1)  $\Phi(r)$  - функция блоховского типа вида [112]:

$$\Phi(r) = \exp(i \cdot kr) \cdot U_k(r) \quad (2.1.2)$$

здесь  $U_k(r)$  – периодическая функция, с периодом равным периоду решетки. Период решетки в этом случае оказывает влияние на трансляционную симметрию потенциала, которая в выражении (2.1.2) учитывается за счет задания волнового числа  $k$ .

Исходя из периодичности  $U_k(r)$ , то же свойство распространяется и на  $\Phi(r)$ :

$$\Phi(r+R) = \exp(i \cdot kR) \cdot \Phi(r) \quad (2.1.3)$$

здесь  $R$  - вектор трансляции решетки в прямом пространстве. Уравнение (2.1.1) представляет собой бесконечную систему уравнений для бесконечного твердого тела, которое за счет введения условия периодичности  $k$  можно перевести к системе с множеством  $k$  точек, для каждой из которых будет определяться периодическая функция  $\Phi$ . Если рассмотреть данную задачу для одного электрона, то его поведение описывается одноэлектронным уравнением Шредингера. Полученные при его решении собственные состояния заполняются в соответствии с принципом Паули [112].

Описание энергии электрона  $E$  в зависимости от изменения  $k$  характеризуется дисперсионной зависимостью  $E(k)$ . При числе атомов в кристалле, стремящемся к бесконечности, одноэлектронные спектры становятся непрерывными функциями волнового числа, за счет чего гамильтониан также становится непрерывным в рамках

разрешенного интервала энергий, называемого энергетической зоной (зоной разрешенных энергий).

В ходе выполнения серии расчетов зонной структуры для различных соединений и сопоставлении результатов с экспериментом, была выявлена их согласованность, что позволяет сделать вывод о корректности использования зонной теории для описания электронных состояний кристаллических тел. В частности, это относится к описанию ширины зоны, расстоянию между ними и их месту в энергетической структуре кристалла, а также ряду других параметров.

Очевидно, что бездефектная и бесконечная структура — это грубое приближение строения реального твердого тела. Введение в рассмотрение поверхностных явлений, наличия примесей, воздействия различных излучений, дефектов структуры приводит к нарушению периодичности, а следовательно, нарушению условий применимости основы зонной теории — теоремы Блоха [113].

Таким образом, современные методы расчета применимы только к некоторым группам объектов, а именно — металлам и сплавам, а также структурам с высокой степенью симметрии. К сожалению, зонная теория не позволяет в полной мере описать всех изменений в электронной структуре и химических связях при добавлении в материал примесей, что является основой конструирования новых материалов в физике и химии [113].

Все вышеперечисленные факторы заставляют отказаться от рассмотрения в рамках  $k$ -пространства реальных структур, обладающих конечными размерами, различными неровностями и дефектами поверхности, а также содержащими примесные атомы. Поэтому происходит переход от Фурье-преобразований волновых функций и потенциалов к реальным параметрам материала, таким как геометрия реального кристалла и виды химической связи между его структурными компонентами.

Но отход от трансляционной симметрии не позволяет полностью решить исследовательскую задачу. Для преодоления этого разногласия принято выделять часть твердого тела — кластер, сформированный частью атомов кристалла. В

соответствии с выделяемой частью, такой модельный эксперимент получил название «кластерный подход».

## **2.2. Общая характеристика теоретических квантовохимических методов**

Успехи современной теории твердого тела напрямую взаимосвязаны с развитием такой науки как квантовая химия. В инструментарии данной науки наиболее востребованными для проведения расчетов различных высокомолекулярных систем являются два вида методов: полуэмпирические методы и неэмпирические *ab initio* методы.

### **2.2.1 Общая характеристика неэмпирических методов**

В рамках неэмпирических методов решается уравнение Шредингера для случая многоэлектронной задачи. Все интегралы, описывающие поведение системы, описываются в квантовой химии с помощью математических методов с параметризированием только фундаментальных постоянных. Наиболее распространенным является приближение Борна-Оппенгеймера, при котором ядра выступают в качестве неподвижных зарядов. Из-за подробного решения всех составляющих уравнения, данные методы получили название *ab initio* (лат. – от начала). Среди них наибольшее распространение получил метод Хартри-Фока. Частным его случаем является и теория функционала плотности. В рамках данной теории на основании экспериментальных данных описываются функционалы плотностей состояний составляющих системы. Благодаря обращению к экспериментальным данным, теория функционала плотности оказывается более эффективной и производительной, чем метод Хартри-Фока. А сопоставление результатов модельного и практического эксперимента показало и большую точность данного метода. Поскольку при решении квантово-химических задач с помощью теории функционала плотности происходит обращение к экспериментальным данным, то этот метод

находится на рубеже неэмпирических и полуэмпирических методов исследования. Точность неэмпирических методов основана на получении наименьшего значения полной энергии в соответствии с вариационным принципом.

Как отмечалось выше, основной чертой неэмпирических методов является решение уравнения Шредингера и определение энергетического строения и волновые функции для различных структурных составляющих твердого тела без использования экспериментальных данных. При работе с неэмпирическими методами необходимо оперировать только знаниями о числе электронов, ядер и зарядов в системе. При решении уравнения Шредингера в рамках неэмпирических методов используется адиабатическое приближение — то есть сначала находятся волновые функции и энергии электронов при фиксированном положении ядер, а затем поиск аналогичных величин для ядер, находящихся в электронном поле.

Типичная схема проведения модельного эксперимента неэмпирическими методами обычно выглядит так. Изначально формируется набор ЛКАО, соответствующий электронным состояниям, подлежащим исследованию. Потом определяется кристаллическая структура с фиксированным положением в ней атомов или молекул. Как правило, данные положения выбираются такими, чтобы показать систему в интересующем состоянии (готовый нанокомпозит), а также в начальной (или конечной точке) — в зависимости от рассматриваемого явления. В зависимости от хода эксперимента возможно возникновению дополнительных геометрических конфигураций атомов.

После этого в каждом варианте конфигурации рассчитываются молекулярные интегралы, позволяющие построить основные электронные состояния и орбитали молекулы. После этого полученные значения проверяются вариационным методом или с помощью метода электронной корреляции. Для этого есть несколько методов, наиболее распространенные

среди которых — метод валентных связей и метод конфигурационного взаимодействия. Указанные методы позволяют узнать большое количество характеристик системы, такие как поляризуемость, матричные элементы операторов и вероятность квантовых переходов.

Следующим шагом является обнаружение стабильной и равновесной конфигурации ядер по минимуму на профиле поверхности потенциальной энергии. Затем аналогичным образом происходит изучение зависимости свойств молекул от конфигурации ядер.

После этого для каждого электронного состояния определяется потенциал, в котором движутся ядра. Затем в рамках профиля потенциальной энергии происходит решение уравнения Шредингера и находятся колебательно-вращательные энергетические уровни и волновые функции соответствующих состояний. После этих операций можно получить полный спектр данных об энергетическом строении и свойствах молекулы как единого объекта (волновые функции, средние значения и матричные элементы операторов физических свойств). Поученные данные могут с помощью методов статистической физики быть экстраполированы на свойства макровещества. Особенно это ценно, когда экспериментальное изучение объекта может быть затруднено (физика плазмы).

Основные области применения неэмпирических методов в настоящее время: структура и взаимное расположение ППЭ, особенности протекания химических, описание воздействия на вещество излучения, внешних воздействий (например, при моделировании взаимодействия с растворителями).

Основные недостатки неэмпирических методов:

- большая трудоемкость проводимых расчетов, доступная только суперкомпьютерам.

- В них не учитывается величина корреляционной энергии, сопоставимая в частных случаях со значениями ковалентной связи.

### **2.2.2 Общая характеристика полуэмпирических методов**

В силу трудоемкости решения уравнений *ab initio* были разработаны полуэмпирические методы расчета для решения задач квантовой химии, которые в базисе своем опираются на более простые теоретические схемы. При использовании этих методов считается, что влияние оказывают только валентные электроны и наиболее значимые и легко рассчитываемые интегралы. Часть этих интегралов приравнивается к нулю, другая часть берется из экспериментальных данных, а третья часть аппроксимируется удобными аналитическими выражениями. Такое упрощение приводит к росту погрешности измерений в силу используемых допущений. Для ее уменьшения часто прибегают к параметризации некоторых характеристик, присущих исследуемому свойству конкретного класса химических соединений. Приведем в качестве примера такой метод, как нулевое дифференциальное перекрывание (Zero Differential Overlap — ZDO). Из-за отсутствия учета двух различных атомных орбиталей и параметризации варьирующихся подынтегральных выражений, определенные с его помощью значения полной энергии не являются показателем его эффективности. Здесь эффективность метода определяется только за счет минимизации погрешностей при изучении того или иного свойства.

Благодаря отличиям от методов *ab initio*, использование полуэмпирических методов позволяет решить некоторые проблемы, оказывающие влияние на точность расчетов:

- Благодаря ряду допущений, задачу из двухэлектронной, требующей вычисления интегралов  $(\mu\nu | \rho\sigma)$ , становится возможной свести к одноэлектронной;

- Благодаря параметризации некоторых величин, основанной на применении результатов экспериментов, возможно от расчетов одно и двухэлектронных интегралов, интегралов перекрывания, перейти к оценке их значений.

Если провести сравнение методик решения молекулярного уравнения Шредингера с позиций полуэмпирических и неэмпирических методов, то расхождение в них будет минимально. Общая схема расчета для обоих типов метода является главной характеристикой [114]. Однако, каждая из стадий расчета существенно упрощается.

Перечисленные выше отличия могут оказывать как положительное, так и негативное влияние на полуэмпирические методы. Основные преимущества полуэмпирических методов:

- значительное увеличение скорости расчета, в результате чего становится возможным расчет крупных, содержащих сотни атомов органических молекул (для неэмпирических методов это число не превышает двух десятков);
- за счет использования экспериментальных данных, полученных с высокой точностью, в качестве параметров при работе с полуэмпирическими методами, их точность может даже превышать *ab initio* в частных случаях для расчетов отдельных характеристик некоторых классов химических, преимущественно органических, соединений.

Однако, у полуэмпирических методов есть несколько существенных недостатков:

- Точность полуэмпирических методов оказывается ниже, чем у *ab initio* в расширенном базисе;
- Зачастую, схема параметризации может оказать существенное влияние на точность метода. Поэтому для квантово-химических расчетов комплексных соединений или соединений, имеющих металлоорганическую основу, необходимо использовать

специальные расчетные схемы. При этом, расчет органических соединений дает результаты с высокой точностью;

- Если схема задана некорректно, то неверно будут смоделированы процессы и явления, которые подлежат исследованию. Эти ошибки приведут, в свою очередь, к неверному установлению свойств и характеристик изучаемых объектов. Это может быть существенным недочетом при изучении таких классов материалов, как нанокомпозиты, так как на данный момент они не изучены в полном объеме.

Исходя из вышесказанного, можно понять, что применение полуэмпирических методов основывается на грамотном подборе веществ, подлежащих корректному расчету, а также на знании приближений и схемы параметризации каждого метода. Рассмотрим далее конкретные методы в порядке повышения их сложности.

### **2.3. Краткая характеристика основных современных полуэмпирических методов**

#### **2.3.1. Метод INDO**

Метод INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – Частичное Пренебрежение Дифференциальным Перекрыванием) – последний из полуэмпирических методов, разработанных Дж. Поплом. Главная задача данного метода в преодолении одного из существенных недостатков метода CNDO, а именно недостаточно качественный расчет характеристик молекул.

В методе INDO произведен частичный отказ от приближения Нулевого Дифференциального Перекрывания, т.е. учитываются все одноцентровые двухэлектронные интегралы ( $\mu\nu|\mu\nu$ ), при этом их значения входят в список параметров метода. Эти интегралы находятся из атомных спектров, полученных при эксперименте, определяя для этого разность между

энергиями термов (полос поглощения) атомов и затем пользуясь соотношениями типа:

$$E(^1D) - E(^3P) = 2(p_x p_y | p_x p_y) \quad (2.3.1)$$

$$E(^1S) - E(^1D) = 3(p_x p_y | p_x p_y) \quad (2.3.2)$$

### 2.3.2. Метод MNDO и MNDO/PM3

Большое распространение среди полуэмпирических получил метод MNDO (МПДП - модифицированное приближение двухатомным перекрыванием) допускающий нулевое дифференциальное перекрывание (НДП) атомных орбиталей  $\chi_\mu$  и  $\chi_\lambda$ , не принадлежащих одному атому. То есть остаются только двухцентровые интегралы, а трех и четырехцентровые приравниваются к нулю.

Матричные элементы гамильтонiana системы из атомов А и В в этом случае будут иметь вид:

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

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

Здесь атомные орбитали А обозначены  $\chi_\mu$  и  $\chi_v$ , соответственно для АО атома В вводится обозначение  $\chi_\sigma$  и  $\chi_\lambda$

Фокиан в рамках схемы MNDO получается из следующих составляющих:  
- одноцентровая энергия  $U_{\mu\mu}$ , равная результату сложения кинетической энергии электрона на  $\mu$ -АО атома А с потенциальной энергией  $V_A$  взаимодействия с остовом атома А:

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle, \quad (2.3.5)$$

Значения одноцентровой энергии оцениваются на основании результатов спектроскопических исследований;

- одноцентровые двухэлектронные кулоновские и обменные интегралы:

$$\langle \mu\mu | vv \rangle = g_{\mu\nu}, \quad \langle \mu\nu | \mu v \rangle = h_{\mu\nu} \quad (2.3.6)$$

- двухцентровые одноэлектронные оставные резонансные интегралы:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left( \beta_{\mu}^{\circ(A)} + \beta_{\lambda}^{\circ(B)} \right) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB}, \quad (2.3.7)$$

где  $S_{\mu\lambda}$  – интегралы перекрывания между  $\mu$ -АО атома А и  $\lambda$ -АО атома В,  $\beta_{\mu}^{\circ(A)}$  и  $\beta_{\lambda}^{\circ(B)}$  – одноцентровые параметры.

- потенциальная энергия оства атома В, равная  $V_{\mu\nu,B} = -Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_{BSB} \rangle$ , характеризующая характер и величину взаимодействия электрона, распределенного по  $\chi_{\mu} \chi_{\nu}$  – атома А и оства атома В;

- двухцентровые двухэлектронные интегралы отталкивания  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  могут быть записаны выражением:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dr_1 dr_2 \quad (2.3.8)$$

( $r_1$  и  $r_2$  – радиус-векторы для первого и второго электронов соответственно).

А полная энергия исследуемой многоэлектронной системы:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} E_{AB}^N \quad (2.3.9)$$

Для описания и расчета величины энергии взаимодействия между оствами атомов в рамках метода MNDO вводится величина :

$$E_{AB}^N(MNDO) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \times [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})], \quad (2.3.10)$$

здесь  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – параметры, полученные из эксперимента и определяющиеся только исходя из природы атомов;  $s_A$ ,  $s_B$  – s-функции на атоме А и В соответственно.

В (2.3.9)  $H_{\mu\nu}$  – матричные элементы оствного гамильтониана, которые в схеме MNDO имеют вид:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} [-Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle], \quad (2.3.11)$$

$$H_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda}^{\alpha(AB)} \cdot S_{\mu\lambda}^{AB}, \quad (2.3.12)$$

Для вычисления одноцентровых членов  $U_{\mu\nu}$ ,  $g_{\mu\nu}$  и  $h_{\mu\nu}$  используется методика, аналогичная и проистекающая из метода Олеари, основанного на использовании спектроскопических данных для параметризации.

Энергия взаимодействия между АО атомов А и В описывается посредством двухцентровых интегралов отталкивания  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ . Для их расчета суммируют взаимодействия между мультипольными моментами  $M_{hm}$  этих двух распределений зарядов. Основываясь на классической концепции, интегралы отталкивания выражаются в терминах операторов мультиполь-мультипольных взаимодействий  $[M_{\ell_1 m}^A, M_{\ell_2 m}^B]$ :

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_m [M_{\ell_1 m}^A, M_{\ell_2 m}^B] \quad (2.3.13)$$

$$[M_{\ell_1 m}^A, M_{\ell_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{\ell_1 + \ell_2}} \sum_{i=1}^{2^{\ell_1}} \sum_{j=1}^{2^{\ell_2}} f(R_{ij}) \quad (2.3.14)$$

Где  $\ell$  - порядок мультипольного момента, а  $m$ - его ориентация  $i, j$  - точечные заряды взаимодействующих конфигураций атомов А и В;  $R_{ij}$  - расстояние между ними. Функция  $f(R_{ij})$  выбирается на основании аппроксимации Дьюара-Сабелли-Клопмана:

$$f(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{\ell_1}^A + \rho_{\ell_2}^B)^2}}, \quad (2.3.15)$$

или аппроксимации Матага-Нишимото:

$$f(R_{ij}) = \frac{1}{R_{ij} + \frac{1}{(\rho_{\ell_1}^A + \rho_{\ell_2}^B)}} , \quad (2.3.16)$$

где  $\rho_\ell$  для каждого элемента является характеристикой монополя, диполя и квадруполя ( $\ell = 0, 1, 2$ ).

Метод MNDO-PM/3 отличается от MNDO только параметризацией интегралов взаимодействий и модифицированной формулой для остаточного отталкивания:

$$E_{AB}^N(\text{PM/3}) = E_{AB}^N(\text{MNDO}) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \cdot \left( \sum_{i=1}^2 a_i^A \exp \left[ b_i^A \cdot (R_{AB} - c_i^A)^2 \right] + \sum_{i=1}^2 a_i^B \exp \left[ b_i^B \cdot (R_{AB} - c_i^B)^2 \right] \right), \quad (2.3.17)$$

где  $\alpha_A, \alpha_B, a_i, b_i, c_i$  – эмпирические параметры, зависящие от типа атомов.

С течением времени менялись расчетные схемы и приближения полуэмпирических методов. Эти изменения были следствием попыток оптимизировать время расчетов не потеряв при этом точность модельных экспериментов. В настоящее время, благодаря развитию техники, данные методы продолжают совершенствоваться, приближаясь к методам *ab initio*.

## 2.4 Расчет молекулярных характеристик

Большинство молекулярных характеристик могут быть получены с помощью квантово-химических расчетов с применением описанных выше методов. Однако среди общего числа можно выделить несколько наиболее значимых в плане физического смысла.

Основные электронно-энергетические характеристики молекул, которые можно получить на основании расчетов полуэмпирическими методами:

- 1). Электронная энергия ( $E_{el}$ ), соответствующая энергии всех электронов в молекуле.
- 2). Энергия отталкивания атомных остовов ( $E_{rep}$ ).
- 3). Полная энергия молекулы  $E_{tot} = E_{el} + E_{rep}$ .
- 4). Энталпия образования при нормальных условиях  $\Delta H^\circ_f$ , рассчитываемая по формуле

$$\Delta H_f^0 = \sum_I \Delta H_f^0(I) + (E_{tot} - \sum_I E(I)) \quad (2.4.1)$$

здесь  $\Delta H_f^0(I)$  и  $E(I)$  – соответствуют стандартным теплоте образования и полной энергии  $I$ -го атома (данные величины, как правило, приведены в специальных таблицах). Разность полной энергии и сумм энергий отдельных

атомов называют энергией связывания (в формуле 2.4.1 она соответствует выражению в скобках). В приведенной выше формуле для энталпии образования нет учета колебательной составляющей, включая энергию нулевых колебаний  $E_{zv}$ . Учесть этот недостаток позволяет параметризация метода.

Также одними из основных процессов в наноструктурах, являются их геометрические параметры - длина связи, валентный и торсионный углы. В полуэмпирических методах погрешность для определения длины связи составляет 0,01 Å, а валентных углов – в несколько градусов. В силу особенностей параметризации, порядок значений погрешностей имеет величину, аналогичную для тех же данных, получаемых экспериментальным путем.

Одним из видов исследований, связанных с энергетической структурой твердых тел, является установление закономерностей, обуславливающих зависимость ее от геометрии системы. В частности, для наноструктурированных материалов этот вид задач особенно актуален, поскольку взаимное расположение структурных элементов, атомов и молекул в наноматериале может определять вероятность протекания изучаемых процессов. Примерами таких проблем являются: изучение сорбции различных атомов на поверхность, а также внутреннего заполнение нанотрубок; исследование типов проводимости в наноструктурах и т.п. Для установления основных характеристик и параметров исследуемых явлений с помощью квантово-химических расчетов строятся поверхности потенциальной энергии. Основываясь на результатах анализа этих профилей, можно установить основные физико-химические свойства нанообъектов, а также их изменение в ходе протекания различных процессов. Помимо этого, вид поверхности потенциальной энергии в целом позволяет сделать вывод о наиболее вероятном механизме реализации изучаемого явления.

Но не только по анализу поверхности потенциальной энергии можно судить о протекании физических явлений. Существенный вклад в понимание

изучаемых процессов вносит исследование молекулярных орбиталей (МО). В рамках широко распространенных методов квантовой химии энергия МО рассчитывается как собственные значения оператора Фока. Наибольший интерес для исследователей при анализе МО имеют нижняя вакантная и верхняя заполненная молекулярные орбитали (НВМО и ВЗМО, соответственно), поскольку именно их вид, а также интервал энергий между ними, определяют электронные и физико-химические свойства рассматриваемых нанообъектов. Среди них можно назвать ширину энергетической щели, определяемую как разность между значениями энергии ВЗМО и НВМО, и множество других примеров.

## **2.5. Метод функционала плотности**

В основе метода теории функционала плотности (Density functional theory) лежит принцип вычисления основных характеристик различных химических систем с использованием функционала электронной плотности  $n(r)$ . В данной функции учтены три переменные, отвечающие за основное состояние и спектр возбуждения молекулы. Первыми учеными, установившими возможность введения такого функционала функционала для многоэлектронной системы, находящейся при нулевой температуре были Кон и Хоэнберг [115]. Но принцип задавания таких функционалов в их работе не был освещен. Построить такой функционал практическим способом впервые удалось Кону и Шэму (the Kohn-Sham ansatz) [116].

### **2.5.1 Метод Томаса-Ферми: пример функционала плотности**

Перед появлением метода Кона-Шэма существовали другие методы, математический аппарат которых он использовал. Среди них стоит выделить метода Томаса-Ферми, поскольку именно в нем предлагалось подходить к описанию взаимодействующих частиц посредством электронной плотности. Данный метод базируется на приближении, в котором кинетическая энергия

вступающих во взаимодействие движущихся во внешнем поле электронов аппроксимируется выражением для свободных электронов:

$$\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} \quad (2.5.1)$$

Учитывая указанное допущение, полная энергия входящих в систему электронов принимает вид:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} + \int dr v_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.5.2)$$

Затем вводится условие, описывающее число частиц в системе:

$$\int dr n(r) = N \quad (2.5.3)$$

Для варьирования по плотности, вводится множитель Лагранжа, чтобы освободиться от учета связи. Он вводится через функционал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left( \int dr n(r) - N \right) \quad (2.5.4)$$

После варьирования функционала получаем выражение вида:

$$\int dr \left\{ \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0 \quad (2.5.5)$$

здесь

$$v(r) = v_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (2.5.6)$$

Потенциал поля, в котором движется электрон. Второй член выражения отвечает за взаимодействие с остальными электронами системы (самосогласованное поле).

С учетом условия стационарности получается:

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu = 0 \quad (2.5.7)$$

Переписывая это выражение в другом виде, получается

$$n(r) = \left( \frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\mu - v(r)) \right)^{3/2}$$

Формула (2.5.8) получается, исходя из ряда приближений: мы рассматриваем систему в квазиклассическом приближении, она подчиняется статистике Ферми, и движение электрона происходит во внешнем самосогласованном поле  $v(r)$ . Но уравнение (2.5.6) является решением уравнения Пуассона для самосогласованного поля. Исходя из того, что нам известна плотность электронов и описан принцип задачи внешнего потенциала, становится возможным вычисление энергии электронного газа и других существенных для проведения исследования величин.

В последующем метод Томаса-Ферми был модифицирован следующими дополнениями: 1) произведен учет квантовых поправок; 2) добавлены уравнения для обменных эффектов; 3) появилась возможность производить расчеты в условиях конечных температур. Но главное отличие его от реальных систем заключается в квазиклассическом приближении, что не позволяет использовать метод Томаса-Ферми для работы с реальными системами.

### 2.5.2 Теоремы Кона-Хоэнберга

В методе Томаса-Ферми была отмечена важная особенность вступающего во взаимодействие электронного газа: его средняя энергия зависит только от плотности  $n(r)$ . Несмотря на приближенный вид выражения (2.5.8) можно предположить, что оно будет работать и в общем случае [116].

Задачу установления соответствия между такими величинами, как внешний потенциал, электронная плотность и волновая функция решают теоремы Кона и Хоэнберга [116].

**Теорема I.** Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале  $v_{ext}(r)$ , потенциал  $v_{ext}(r)$  определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния  $n(r)$  [116].

Гамильтониан системы взаимодействующих электронов, описываемых в теореме:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5.9)$$

Здесь первый член соответствует кинетической энергии электронов, второй – энергии электронов во внешнем поле, а третий – взаимодействию электронов между собой [116].

**Теорема II.** Существует универсальный функционал  $E[n]$  электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала  $V_{ext}(r)$ . Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала  $V_{ext}(r)$  экстремум  $E[n]$  достигается для электронной плотности основного состояния  $n(r)$  [116].

Однозначное соответствие между плотностью электронов и внешним потенциалом описывается в первой теореме Кона-Хоэнберга. Системы, удовлетворяющие этому условию, называются « $V$ -представимыми». Благодаря такому определению электронных плотностей, возможно перейти к однозначному определению с их помощью функционалов от плотности, например, среднюю энергию  $E[n]$ . В силу однозначности определения всех свойств функционал будет принимать вид [116]:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr V_{ext}(r) n(r) \quad (2.5.10)$$

Также можно записать

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr V_{ext}(r) n(r) \quad (2.5.11)$$

Введя обозначение

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (2.5.12)$$

Функционал  $F_{HK}[n]$  получается из учета внутренних свойств системы, а именно взаимодействия электронов между собой и их кинетической энергией.

### 2.5.3 Уравнение Кона-Шэма. Модельная система

На пути перехода описываемых ранее теорем из теоретических формулировок в практическое приложение важной вехой является появление уравнения Кона-Шэма. Основная мысль данного уравнения состоит в том, что гамильтониан системы, описываемый выражением (2.5.10) возможно заменить на систему с описанием функционала плотности в явном виде. Данные вычисления являются одним из главных недостатков данной теории, поскольку выполнить их не всегда возможно.

Для уяснения принципов работы теории можно обратиться к приближению Хартри, в котором на электрон действует одночастичный потенциал:

$$\nu_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad 2 \quad (2.5.13)$$

Здесь первый член соответствует потенциалу ядра с зарядом  $Z$ , а второй – потенциалу остальных электронов с плотностью  $n(r)$ .

То есть волновую функцию каждого электрона можно описать уравнением:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_H(r) \right) \Psi_j(r) = \varepsilon_j \Psi_j(r) \quad (2.5.14)$$

Под индексом  $j$  здесь понимается пространственные индексы и спин электрона. Соответственно, средняя плотность электронов будет задаваться выражением:

$$n(r) = \sum_j |\Psi_j(r)|^2 \quad (2.5.15)$$

Счетчик индекса  $j$  учитывает проход по всем состояниям, заполненным электронами по принципу Паули. Уравнения (2.5.13)-(2.5.15) называются **уравнениями самосогласованного поля или уравнениями Хартри**.

Вид уравнения (2.5.14) совпадает с одночастичным уравнением Шредингера для случая невзаимодействующих электронов, при их движении

во внешнем поле с потенциалом  $v_H(r)$ . Рассмотрим применение метода Кона-Хоэнберга для этой системы. Функционал Кона-Хоэнберга примет вид:

$$E_{KH}[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + \int dr v_{ext}(r)n(r) \quad (2.5.16)$$

Как говорилось выше, первый член уравнения  $T_s[n]$  - соответствует кинетической энергии свободных электронов с плотностью  $n(r)$ , которая описывает энергию основного состояния. При варьировании выражения (2.7.16) по плотности получаем:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + v_{ext}(r) - \varepsilon = 0 \quad (2.5.17)$$

Здесь добавляется множитель Лагранжа для учета сохранения числа частиц. Второй и третий член этого соотношения являются эффективными потенциалами вида (2.5.13) (2.5.14) с четом условия (2.5.15).

То есть, экстремум функционала Кона-Хоэнберга за счет выбора кинетической энергии можно привести к тому же виду, что и для теории Хартри.

#### 2.5.4 Вариационный принцип Кона-Хоэнберга

Ведем новую формулировку вариационного принципа для системы взаимодействующих электронов. Опираясь на данный принцип, можно получить уравнение Шредингера следующего вида:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.5.18)$$

Здесь условие нормировки для варьируемой функции:  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

По теории Кона-Хоэнберга между электронной плотностью и функцией существует однозначная связь, отображаемая в приведенной ниже схеме

$$\begin{aligned} v_{ext} &\Leftarrow n(r) \\ \Downarrow \quad \Updownarrow \quad \text{где } \Psi_{gs} &- \text{ волновая функция основного состояния.} \\ \Psi &\Rightarrow \Psi_{gs} \end{aligned}$$

Следовательно, можно описать процедуру варьирования функции двумя последовательными шагами. Изначально следует зафиксировать плотность

$n(r)$  и провести варьирование пробной функции  $\Psi$  по функционалу, имеющему зависимость от волновой функции; назовем ее  $\Psi[n]$ :

$$E[n] = \min_{\Psi} \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle \quad (2.5.19)$$

После этого становится возможным выполнить варьирование  $E[n]$  относительно плотности  $n$ . Этими операциями мы получим выражение функционала Кона-Шэма через плотность основного состояния.

### 2.5.5 Уравнение Кона-Шэма

Покажем вывод уравнения Кона-Шэма. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии с учетом изложенных выше теорем:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = T_s + V_H + V_{ext} + (T - T_s + U - V_H) \quad (2.5.20)$$

В (5.5.20) последний член отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{XC} = (T - T_s + U - V_H) \quad (2.5.21)$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность – между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая – между энергиами кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности, перепишем функционал Кона-Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n] \quad (2.5.22)$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left[ \frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0 \quad (2.5.23)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r), \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \Psi_{i\sigma}(r) \quad (2.5.24)$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже  $\varepsilon_{i\sigma}$ ) задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{i\sigma}(r) + \nu_{KS}(r)\Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r) \quad (2.5.25)$$

Следующая формула определяет вид потенциала Кона-Шэма:

$$\nu_{KS}(r) = \nu_{ext}(r) + \nu_H(r) + \nu_{XC}(r) \quad (2.5.26)$$

$$\nu_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (2.5.27)$$

$$\nu_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \quad (2.5.58)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (2.5.29)$$

Выражение (2.5.25) является уравнением Кона-Шэма. Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением (2.5.26). В пункте 2.5.3 при описании уравнения Хартри был описан физический смысл первых двух членов. Ключевое отличие от этого уравнения – учет обменно-корреляционного потенциала и собственных значений  $\varepsilon_{i\sigma}$ .

Уравнение Кона-Шэма является обобщенным случаем теории Хартри. Точному описанию многоэлектронных эффектов препятствует сложность определения выражений для обменно-корреляционной энергии. То есть именно ему отводится главная роль в рассматриваемой теории. Рассмотрим же способ определения этой энергии.

## 2.5.6 Обменно-корреляционная энергия

Функционал Кона-Шэма благодаря одноименной теории становится возможно выразить через плотность. Но теория – это математическая концепция. В реальности же вид выражения для корреляционной энергии остается не выясненным.

Но успеху теории Кона-Шэма в практике способствовало обнаружение удачного способа аппроксимации выражения для обменно-корреляционной энергии.

Одной из самых распространенных ее видов является аппроксимация локальной плотности (local-density approximation или LDA). Суть этого приближения:

$$V_{XC}^{LDA} = \int dr v_{XC}(n(r))n(r) \quad (2.5.30)$$

здесь  $v_{XC}(n)$ - обменно-корреляционная энергия рассчитанная для одной частицы электронного газа.

При этом возможно перейти к выражению для обменно-корреляционной энергии, справедливому для произвольного значения плотности [117]:

$$v_{XC}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)}\right) \quad (2.5.31)$$

Для проверки его точности использовался прямой расчет по численной схеме Монте-Карло. Оказалось, что точность выражения составляет  $\pm 1\%$ .

После внедрения приближения LDA появилось множество трудов, посвященных доработке указанной аппроксимации. Самыми распространенными из них стали следующие:

1. Была выведена формула для учета так называемой обменно-корреляционной дырки при распределении электронной плотности для определения обменно-корреляционной энергии. Это достигается за счет введения в вычисления парных корреляционных функций с учетом ряда приближений.

2. Следующим востребованным функционалом стала обобщенная градиентная аппроксимация (generalized gradient approximation - GGA), в которой дополнительно вводился учет неоднородного распределения электронной плотности. Это достигается за счет разложения обменно-корреляционной энергии по градиентам плотности. Уравнение для разложения имеет вид:

$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}^{LDA} + \int dr f(n(r), |\nabla n(r)|)n(r) \quad (2.5.32)$$

Подынтегральный член является функцией с известным приближенным выражением.

### 2.5.7 Функционал B3LYP

В современных квантово-химических расчетах функционал BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr) является наиболее информативным и апробированным на большом количестве различных химических соединений. Модифицированной версией этого обменного функционала является B3LYP.

В рамках теории функционала плотности суть этого функционала заключается в аппроксимации обменно-корреляционного функционала. Функционал B3LYP относится к гибридным, поскольку в нем обменная энергия, рассчитанная точно с применением метода Хартри-Фока, суммируется с обменно-корреляционной энергией, полученной одним из трех способов: значения взяты из эксперимента; значения рассчитаны с применением других функционалов; значения получены с помощью *ab initio* расчетов.

Функционал, используемый для вычисления обменной энергии, называется неявным, так как его выражение происходит через орбитали Конна-Шема, а не через электронную плотность.

Основоположником этого подхода стал Аксель Беке, применивший его в 1993 году.

По сравнению с методами *ab initio* в методе Хартри-Фока возможно достижение большей точности при вычислении множества параметров, поскольку при выполнении точных расчетов нелокальность тяжело задать с помощью условий уравнений.

Геометрия системы, частоты колебаний и атомная энергия – вот лишь некоторые примеры, в которых применение метода Хартри-Фока выглядит более целесообразным.

Функционал строится на основе взаимосвязи электронной плотности с набором обменно-корреляционных функционалов и линейной комбинации обменного функционала  $E_X^{HF}$ . Результаты экспериментов выступают в качестве основы при параметризации линейных комбинаций. Как известно, методы, в которых часть информации берется из эксперимента, относятся к полуэмпирическим.

Общий вид функционала B3LYP (трехпараметрический функционал Беке, Ли-Янга-Парра) выглядит следующим образом:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.5.33)$$

здесь  $a=0.2$ ,  $b=0.72$ ,  $c=0.81$ ,  $E_X^{GGA}$  - функционал Беке,  $E_C^{GGA}$  - корреляционный функционал Ли, Янга и Парра.

На стадии предварительных подборов функционала к основному его недостатку надо отнести сложность оценки точности без сопоставления результатов расчетов с другими методами либо экспериментальными наблюдениями. Но на основании работ по подбору функционалов и их внедрению в квантово-химические расчеты становится очевидным, что с уменьшением машинного времени, требующегося для решения задач, точность метода оказывается сопоставима с *ab initio* расчетами.

## 2.6 Кластерные модели твердых тел, в том числе композитных

Одним из основных этапов современного исследования, особенно в сфере новых материалов, является проведение модельных экспериментов. В силу сложности и многогранности свойств реальных объектов, иногда построение модели является наилучшим способом их познания [118].

### **2.6.1 Модель молекулярного кластера**

В основе изучения электронной структуры кристаллов лежит построение их квазимолекулярных моделей. Данные модели основаны на создании небольшого фрагмента кристалла – молекулярного кластера с набором свойств, аналогичных макрообъекту. Среди таких свойств наиболее существенными при изучении физики полупроводников являются распределение электронной плотности и особенности электронно-энергетической структуры кристалла. Главным основанием, позволяющим перейти к квазимолекулярным моделям является то, что расчеты их свойств, проводимые для кристаллов и молекул, базируются на описании взаимодействия между ядрами и электронами в единой системе [119-123].

Наиболее распространенные кластерные модели в настоящее время – это модель молекулярного кластера и квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). Основным различием между этими моделями является способ описания граничных условий при проведении расчетов электронной структуры выделенной из общего объема тела квазимолекулы (кластера). В рамках модели молекулярного кластера для учета взаимодействия с соседними атомами вводят псевдо (фиктивные) атомы для компенсации оборванных связей, либо просто рассматривают кластер как обособленную молекулу без учета взаимодействия на его границах [124]. Другой подход применяется в периодических кластерных моделях, где пытаются за счет введения циклических граничных условий установить тождество граничных атомов и тех структурных единиц, которые расположены в центре кластера.

В силу меньшего числа атомов в молекулярных системах, у них меньше групп симметрии, чем у реальных кристаллов. Этим обуславливается допустимость применения молекулярных моделей для рассмотрения электронной структуры твердых тел относительно физической природы поставленной перед исследователем задачи. То есть, переходить к квазимолекулярным моделям от теории твердых тел целесообразно, если

рассматриваются явления, сложно описываемые в рамках зонной теории. Среди таких задач можно выделить описание механизмов адсорбции в их совокупности с поверхностными явлениями в кристаллах, наличием в них примесей или дефектов структуры и т.д. [125-128]. Удобно рассматривать поведение электронной плотности отдельных атомов или влияние на ее перераспределение соседних в рамках кластерного подхода. То есть, при наличии особых структурных элементов (примесь на поверхности, адсорбируемые атомы и молекулы) в кристаллах, данные приближения очень важны.

Для выделения правильной по размеру квазимолекулы твердого тела нужно прежде всего решить вопрос о симметрии рассматриваемой системы [122, 123]. Корректным считается соблюдение в квазимолекуле точечной симметрии кристалла, который моделирует кластер. Для успешного решения данной задачи в кристалле вводится термин сфер взаимодействия – то есть в теле кристалла строится координационная сфера, захватывающая часть соседних атомов вокруг произвольно выбранного центрального атома. Число таких сфер выбирается, исходя из исследовательских задач.

Одноэлектронные уровни в кристаллах образуют уровни, формирующиеся в валентную зону и зону проводимости. При этом разность энергий между этими зонами соответствует величине энергетической щели или запрещенной зоне.

При описании ионных кристаллов часто используют наиболее простую модель, а именно - модель молекуллярного кластера. В рамках этой модели отсутствует учет граничных условий [129]. В них за счет выбора формы и размера кластера происходит подавление граничных эффектов с помощью выравнивания электростатического потенциала, что достигается благодаря слабой ковалентной связи в этих структурах. Если выбирается незаряженный кластер, то граничные эффекты будут сведены к минимуму.

Поставленная при исследовании задача и анализируемая система являются определяющими факторами при установлении способа учета граничных условий. Как правило, оборванные валентные связи атомов на границе кластера насыщаются за счет псевдоатомов [124]. При этом стараются подобрать схожие

по электроотрицательности с составляющими кристалл одновалентные атомы. Примером такой замены является замыкание оборванных связей в кластерах алмаза и графита с помощью атомарного водорода. При выборе фиктивных атомов стоит помнить, что они должны удовлетворять следующим требованиям: а) энергетические зоны кристалла должны быть корректно отображены в энергиях молекулярных орбиталей (МО) кластера; б) зарядовое распределение, обусловленное стехеометрией кристалла, должно сохраняться при переходе к кластерному рассмотрению задачи; в) выбор фиктивных атомов не должен отразиться на размерных эффектах кластера, либо влиять на процессы при изменении его размеров. Наиболее успешным становится такой подзод при наличии у атома одной оборванной связи. Выбор нескольких фиктивных атомов или их подбор при наличии более чем одной разорванной валентной связи становится крайне затруднителен.

Основными достоинствами метода молекулярного кластера являются: 1) упрощение задачи расчета электронной структуры бесконечного твердого тела за счет перехода к квазимолекулярной задаче; 2) успешный учет поверхностных дефектов и примесей твердых тел в рамках кластерных подходов; 3) при желании возможно ввести учет взаимодействия кластера как квазимолекулы с остальной частью твердого тела.

Но у рассматриваемого метода также имеется и ряд недостатков: 1) при отсутствии мер по компенсации разорванных связей возникает неэквивалентность состояний атомов на границе и в центре кластера; 2) возникновение границы кластера приводит к различию в энергетическом спектре по сравнению с объемом твердого тела; 3) Искажается распределение электронной плотности из-за того, что происходит насыщение нескомпенсированных валентностей необходимым числом электронов и кластер оказывается сильно заряженным; 4) при переходе от симметрично совершенного кристалла к кластеру могут возникнуть трудности, обусловленные различиями в их структуре. То есть для решения задач, в которых определяющую роль имеют

симметрия выделенного центра и ближний порядок кластерный подход может быть неприменим в силу того, что его класс симметрии ниже, чем у кристалла.

## 2.6.2 Модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки

Со временем происходило развитие подходов к учету граничных условий, в том числе с помощью оценки вклада поля самого кристалла. Как уже говорилось выше, такие модели возникали на основании потребности в более достоверном энергетическом спектре кристалла, свободном от искажений, вносимых оборванными связями. Одним из способов избавления от этих недостатков стало представление кластера наноструктуры как квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [120]. В рамках этой модели возможно накладывать на кластер циклические условия, что приводит к такому формированию граничных условий, при котором оборванные связи как бы отсутствуют, что делает эту модель тождественной кристаллу. Но при этом сохраняется кластерный подход к определению основных характеристик свойств. Главным условием корректного использования этой модели является симметричность изучаемых нанообъектов. Переход от элементарной ячейки к расширенной происходит с помощью линейных преобразований векторов трансляции:

$$\vec{a}_j = \sum_{i=1}^3 l_{ij} \cdot \vec{a}_i, \quad (2.6.1)$$

где  $l_{ij}$  - целочисленные коэффициенты, а  $|\det(l_{ij})| = L \neq 1$  представляет отношение объемов расширенной и минимальной ячеек.

В случае необходимости учета электронной структуры нанообъекта к обычному определению РЭЯ добавляется квазимолекулярность (К), включающая в себя все особенности конкретного кристалла, такие как его форма, размеры и базис. При этом стоит понимать, что КРЭЯ не является самостоятельной молекулой, а только кластером, описывающим модель кристаллической решетки для удобства расчета гамильтониана и связанных с ним физико-химических характеристик наноструктур.

Рассмотрим основные этапы построения квазимолекулярной расширенной элементраной ячейки [120]. Поскольку одной из исследовательских задач является изучение одноэлектронных энергий, то первой стадией является построение суженной зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве с центром зоны в эквивалентных точках обычной зоны, для которых необходимо знание электронных состояний.

Для определения суженной зоны Бриллюэна необходимо задать векторы трансляции обратной решетки, правилам построения которых уделено внимание в работе [120]. Исходя из формулы для прямой решетки, для обратной решетки имеем формулу для перехода в виде:

$$\vec{b}_j = \sum_{i=1}^3 l_{ij}^{-1} \cdot \vec{b}_i, \quad (2.6.2)$$

где векторы обратных решеток:  $\vec{b}_i$  – вектор исходной решетки;  $\vec{b}'_j$  - вектор новой решетки. Как следует из описания, данные векторы позволяют построить суженные зоны Бриллюэна для обратной и исходной решетки. С физической точки зрения это означает, что чем больше становится обратная решетка, тем меньше прямая. И происходит это в соответствии с выбранным коэффициентом  $L$ .

Волновые векторы взаимосвязаны с единичными векторами обратной решетки выражением:

$$k_j = \sum_{i=1}^3 q_{ij} \cdot \vec{b}_i \quad (j=1, 2, \dots, t) \quad (2.6.3)$$

В зависимости от числа элементарных ячеек  $N$  в основной области кристалла, каждый вектор трансляции  $k_j$  задает свое представление  $T_a^{(N)}$  для их набора и каждой в отдельности.

Свойство эквивалентности точек  $k_j$  началу отсчета ( $k = 0$ ), соответствующей расширенной элементарной ячейке, говорит о том, что данные векторы можно представить в виде линейной комбинации единичных векторов обратной решетки суженной зоны:

$$k_j = \sum_{i=1}^3 p_{ij} \cdot \vec{b}_i, \quad (2.6.4)$$

где  $r_{ij}$  - целые числа или ноль;  $b_i'$  - единичный вектор обратной решетки.

Далее мы переходим к построению векторов трансляции  $a_j'$  прямой решетки. Данные векторы определяются соотношением  $(a_j' \cdot b_i') = 2\pi\delta_{ij}$ ,  $i=1, 2, 3$ . Благодаря этим векторам трансляции и происходит переход от элементарной к расширенной элементарной ячейке. Другими словами, они показывают, сколько в расширенной элементарной ячейке содержится обычных элементарных ячеек. Теперь остановимся на сути термина «квазимолекулярная». Он означает, что рассматриваемая система исследуется только при нулевом значении волнового вектора. Завершается работа с квазимолекулярной расширенной элементарной ячейкой тем, что для нее с помощью квантово-химических расчетных методов определяются основные электронные состояния. Далее рассмотрим основные приближения, позволяющие работать с расширенными элементарными ячейками не как с изолированными телами, а как с частями кристаллов или массивных твердых тел.

### 2.6.3 Модель циклического кластера

Циклические кластерные подходы, учитывающие граничные условия используются не только в модели КРЭЯ. Они используются и в других моделях, например, разработанная Зангером [130, 131] и в последствии усовершенствованная Перкинсоном и Стюартом [132] модель периодического (циклического) кластера (ЦКЛ).

В модели циклического кластера рассмотрение начинается с прямой решетки: в заданный кластер, который имеет форму РЭЯ кристалла, вводятся циклические граничные условия (ЦГУ) для одноэлектронных состояний Борна-Кармана. При построении данного кластера используют симметричное протяжение ячейки по векторам трансляций. Таким образом создается эффект «бесконечного кристалла» (совершенный или с локальным центром), который «составлен» из физически эквивалентных друг другу РЭЯ.

## 2.6.4 Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера

### 2.6.4.1 Циклические граничные условия

Поскольку у всех кристаллических тел есть одна основная особенность, а именно то, что их кристаллическая структура в них периодична, следовательно, можно сохранять данное свойство, задавая группы атомов в пространстве на протяжении требуемого цикла повторений.

Кристаллы выполняются из решеток Браве, представляющих точки, расположенные относительно других одинаковым и повторяющимся образом, при этом сохраняя свою ориентацию относительного окружающих его частей. Вектор трансляции кристаллической решетки складывается из суммы из основных векторов трансляции  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ :

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

где  $n_1, n_2, n_3$  – целые числа. Вектора  $\mathbf{a}_n$  называются векторами трансляции.

Для точного учета граничных условий бесконечного кристалла желательно смоделировать квазимолекулярную расширенную элементарную ячейку таким образом, чтобы это была циклическая система.

Для того, чтобы задать корректные модельные представления зонной структуры кластерных фрагментов, целесообразно пользоваться граничными условиями, содержащими условия цикличности. Это позволит построить последовательные регулярные модели протяженных кристаллов [120, 121, 123, 132]. Переход к циклическому кластеру через наложение циклических граничных условий с молекулярными орбиталями  $\phi_i$ :

$$\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6.5)$$

Состояния ЦКЛ соответствуют  $N = N_1 N_2 N_3$  точкам зоны Бриллюэна (ЗБ) [132, 133]:

$$\mathbf{K}(m_1, m_2, m_3) = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (2.6.6)$$

где  $N_1, N_2, N_3$  – кратности растяжения векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  трансляций примитивной ячейки (ПЯ) при построении РЭЯ;  $m_1, m_2, m_3$  – целые числа,

пробегающие значения от 0 до  $N_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) соответственно;  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  – базисные векторы трансляции в пространстве обратной решетки. Набор точек  $K(m_1, m_2, m_3)$  отвечает высокосимметричным точкам на границе и осях симметрии ЗБ. Чтобы точки высокой симметрии входили в набор всей звездой, необходимо, чтобы  $N_1=N_2=N_3$ , то есть ЦГУ должны быть наложены на РЭЯ, получающуюся равномерным растяжением примитивной ячейки вдоль векторов элементарных трансляций [133-135].

#### **2.6.4.2. Приближение MNDO для циклической системы**

В рамках методов MINDO/3, Вольфсберга-Гельмгольца, CND0 или Хюкеля модель циклического кластера была успешно апробирована ранее. Но одним из используемых методов в данной диссертационной работе является MNDO, поэтому подробнее остановимся на том, как происходит использование циклического кластера в его рамках [136-138]. В рамках данного метода происходит «внедрение» расширенной элементарной ячейки в периодическую структуру кристалла по ионной составляющей для учета электростатического взаимодействия. То есть кластер, имеющий циклические граничные условия за счет них обретает условную периодическую бесконечность, аналогичную помещению его внутрь массивного твердого тела. С помощью данной модели успешно проведены расчеты ионно-ковалентных систем с периодической структурой [139-141].

Используя набор канонических атомных орбиталей  $\{\chi\}$  можно построить набор молекулярных орбиталей  $\{\phi\}$ :

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (2.6.7)$$

где  $C_{\mu i}$  – коэффициенты разложения МО по базису атомных орбиталей.

Запишем Гамильтониан (оператор Хартри-Фока-Рутана  $\mathbf{F}$ ) для канонических атомных орбиталей расширенной элементарной ячейки в рамках метода MNDO:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \quad (2.6.8)$$

$$+ \sum_{B(\neq A)}^{(P) \text{ ЭЯ}} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right],$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_\sigma^{(B)} P_{v\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2.6.9)$$

где  $\mu, \mu', \nu, \nu'$  – канонические АО  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -типа на атоме А;  $\lambda, \sigma$  – АО на атоме В ( $\neq A$ );  $Z_B$  – заряд остова атома В;  $\delta_{\mu\nu}$  – символ Кронекера;  $s_B$  – АО  $s$ -типа на атоме В;  $P_{\mu\nu}$  – элементы матрицы плотности – порядков связей  $P$ :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot C_{\mu i}^* \cdot C_{\nu i}, \quad (2.6.10)$$

где  $n_i$  – заселенность  $i$ -ой МО (сумма по занятым МО).

Диагональный матричный элемент из (2.6.8)  $U_{\mu\mu}$  представляет результат сложения потенциальной энергии притяжения электрона, находящегося на  $\mu$ -АО к остову атома А и кинетической энергии этого электрона:

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle, \quad (2.6.11)$$

где  $V_A$  – потенциал остова атома А. Величины  $U_{\mu\mu}$  подбираются на основе данных атомной спектроскопии.

Величина  $\beta_{\mu\lambda}$  в (2.6.9) представляет собой двухцентровой одноэлектронный остоятельный резонансный интеграл, который в методе MNDO задается в виде:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left( \beta_{\mu}^{\circ(A)} + \beta_{\lambda}^{\circ(B)} \right) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB}, \quad (2.6.12)$$

где  $S_{\mu\lambda}$  – интегралы перекрывания между  $\mu$ -АО атома А и  $\lambda$ -АО атома В,  $\beta_{\mu}^{\circ(A)}$

и  $\beta_{\lambda}^{\circ(B)}$  – одноцентровые параметры.

В формулах (2.6.8) и (2.6.9)  $\langle \mu\mu' | vv' \rangle$  и  $\langle \mu\nu | \mu'\nu' \rangle$  – одноцентровые интегралы электронного отталкивания, из которых отличны от нуля только кулоновские и обменные интегралы  $\langle \mu\mu | vv \rangle$  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 орбиталей представляют собой энергию кулоновского взаимодействия между зарядовыми распределениями  $\chi_\mu\chi_\nu$  на атоме А и  $\chi_\lambda\chi_\sigma$  на атоме В:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_\mu(1)\chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2)\chi_\sigma(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.6.13)$$

( $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  – совокупность пространственных координат первого и второго электронов соответственно).

То есть в рамках метода MNDO циклический кластер является расширенной элементарной ячейкой, на которую наложены циклические граничные условия, описанные ниже.

#### **2.6.4.3 Учет электростатического взаимодействия кластера с кристаллохимическим окружением**

Как уже говорилось выше, для накладывания циклических граничных условий необходимо учитывать взаимодействие расширенной элементарной ячейки с твердым телом по ионной составляющей. Для этого как раз идет замена циклических граничных условий на электростатическое взаимодействие атома А, находящегося в расширенной элементарной ячейке, по ионной составляющей с атомом В, принадлежащему условно бесконечному твердому телу (как внутри расширенной элементарной ячейки, так и вне ее). Для этого в (2.6.8) необходимо перейти от суммирования по расширенной элементарной ячейке к суммированию по бесконечному объему твердого тела,

то есть вместо  $\sum_{B(\neq A)}^{(P ЭЯ)}$  нужно записывать  $\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)}$ . Соответственно, уравнения

(2.6.8) и (2.6.9):

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \quad (2.6.14)$$

$$+ \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right],$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{v\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle. \quad (2.6.15)$$

В выражении (2.6.15) для учета суммирования по всему бесконечному телу следует разделить пространство в окрестности атома А на две области. При этом не существенно, принадлежит атом А расширенной элементарной ячейке или нет. Это делается для разделения соседей атома А по степени удаленности. То есть в первую область (I) входят атомы В, расстояние до которых меньше радиуса, определяемого параметрами расширенной элементарной ячейки (т.е.  $R_{AB} \leq R_0$ ). Соответственно, в нее попадают все ближайшие атому А соседи. То есть с геометрической точки зрения область I представляет собой сферу с центром в атоме и радиусом  $R_0$ . Все остальные атомы бесконечного твердого тела попадают в область II, для них выполняется условие  $R_{AB} > R_0$ .

То есть выражение для оператора Хартри-Фока-Рутана  $F_{\mu\nu}^{AA}$  преобразуется в сумму выражений по двум областям, обозначенные  $W_{\mu\nu}^A(I)$  и  $W_{\mu\nu}^A(II)$ , соответственно:

$$\begin{aligned}
W_{\mu\nu}^A &= \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] = \\
&= W_{\mu\nu}^A(I) + W_{\mu\nu}^A(II) = \\
&= \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \\
&+ \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right].
\end{aligned} \tag{2.6.16}$$

Схема MNDO стандартно работает при проведении квантово-химических вычислений в границах сферы I (то есть области с радиусом  $R_0$ ). То есть все взаимодействия в данной области рассчитываются точно в рамках точности используемого метода.

Перейдем теперь к вычислению второго слагаемого в сумме для оператора Хартири-Фока-Рутана  $W_{\mu\nu}^A(II)$  по области II. Особенность данной области в том, что в ней присутствуют атомы, не принадлежащие расширенной элементарной ячейке, соответственно, ряд слагаемых, входящих в  $W_{\mu\nu}^A(II)$  уходит на бесконечность и вычисление двухцентровых интегралов становится невозможным. Описание процедуры вычисления двухцентровых интегралов отталкивания приведено в [137, 138]. Для остальных интегралов наблюдается пропорциональное удалению от атома A (центра области II) убывание интегралов, так как они являются мультипольными моментами высших порядков [138, 142]. Например, обменные интегралы  $\langle s_p_\alpha | s_p_\alpha \rangle \sim R_{AB}^{-3}$ , где  $\alpha \equiv x, y, z$ , а интегралы  $\langle p_\pi p_z | p_\pi p_z \rangle$  и  $\langle p_x p_y | p_x p_y \rangle$  убывают как  $R_{AB}^{-5}$ , где  $\pi \equiv x, y$ .

Следовательно, имеет смысл сохранить в слагаемом  $W_{\mu\nu}^A(II)$  интегралы, чья скорость убывания меньше  $R_{AB}^{-1}$ . То есть целесообразно учитывать только кулоновские интегралы  $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$ . Исходя из этого, в

(2.6.17) имеет место переход от одних интегралов к кулоновским через подстановку  $(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{\lambda\sigma}$ , и для слагаемого  $W_{\mu\nu}^A(\text{II})$  с учетом кулоновского взаимодействия:

$$W_{\mu\nu}^A(\text{II}) = \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\lambda\sigma} - Z_B \cdot \langle \mu\mu | S_B S_B \rangle \right]. \quad (2.6.17)$$

Исходя из условий удаленности атома В для области II, можно заменить интегралы отталкивания по формулам:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \approx R_{AB}^{-1} \quad \text{и} \quad \langle \mu\mu | S_B S_B \rangle \approx R_{AB}^{-1}. \quad (2.6.18)$$

После подстановки (2.6.19) в (2.6.18) и сворачивания суммы по  $\lambda$  и  $\sigma$ , получается приближенная формула для вычисления  $W_{\mu\nu}^A(\text{II})$ :

$$W_{\mu\nu}^A(\text{II}) \approx \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \left( \frac{1}{R_{AB}} \left[ \sum_{\lambda}^{(B)} P_{\lambda\lambda} - Z_B \right] \right) = -\delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(\text{II})} \frac{q_B}{R_{AB}}, \quad (2.6.19)$$

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

То есть был совершен переход к приближению точечных зарядов в бесконечной решетке кулоновских взаимодействий вместо двухцентровых электрон-электронных взаимодействий. Стоит учитывать, что в рамках данного приближения оказываются равны нулю все члены второго слагаемого в выражении для гамильтониана  $W_{\mu\nu}^A(\text{II}) = 0$ , в случае  $\mu \neq \nu$ , то есть не равны нулю только члены матрицы  $W_{\mu\mu}^A(\text{II})$ , находящиеся на диагоналях  $F_{\mu\mu}^{AA}$ .

Остановимся более подробно на расчете  $W_{\mu\mu}^A(\text{II})$  вида (2.6.19).

Добавим и вычтем из бесконечной суммы области II суммирование кулоновских взаимодействий по области I:

$$V_A^{(I)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(\text{I})} \frac{q_B}{R_{AB}}. \quad (2.6.20)$$

Выражение для области II примет вид:

$$\begin{aligned} W_{\mu\mu}^A(II) &= \left[ - \sum_B^{(II)} \frac{q_B}{R_{AB}} - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}} \right] - V_A^{(I)} = \\ &= - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} - V_A^{(I)} = V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)}, \end{aligned} \quad (2.6.21)$$

в данном выражении

$$V_A^{(\infty)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} \quad (2.6.22)$$

это 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. Формула (2.6.20) описывает вычисление потенциала Маделунга в области I. Теория твердого тела [143-146] подробно рассматривает правила вычисления потенциала Маделунга для бесконечного кристалла.

Подводя итог, можно сказать, что электростатическое взаимодействие расширенной элементарной ячейки с окружающим ее твердым телом моделируется путем учета следующих слагаемых: потенциала Маделунга для всего тела с встроенным в него РЭЯ, потенциала Маделунга для области I и молекулярных интегралов для атомов, входящих в область I.

Способ вычисления потенциала Маделунга для наноструктур, содержащих два вида атомов, был предложен в работе [147] в виде (2.6.23), путем обработки массива эмпирических данных:

$$V_A^{(\infty)} = - \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_B}{R_{AB}} \approx \frac{q_A}{R_{AB}^o} \left( 1.89 - \frac{1}{k_B} \right), \quad (2.6.23)$$

где  $R_{AB}^o$  – минимальное расстояние между атомами A и B,  $k_B$  – координационное число атома B (ближайшего к A),  $q_A$  – заряд на атоме A.

Если число атомов в кристалле больше двух, вычисления становятся более сложными. Стоит в этом случае учитывать тип ближайших соседей и вычислять потенциал Маделунга для каждой локализации двух или более видов атомов. То есть формула (2.6.23) [148] переходит в вид, учитывающий вклад от всех типов атомов  $B_C$ , отличающихся от атома A:

$$V_A^{(\infty)} = - \sum_{B(\neq A)}^{\infty} \frac{q_B}{R_{AB}} \cong \frac{q_A}{k_A} \sum_{B_C=1}^{k_A} \frac{1}{R_{AB_C}^o} \left( 1.89 - \frac{1}{k_{B_C}} \right), \quad (2.6.24)$$

где  $R_{AB_C}^o$  – минимальное расстояние между атомами A и  $B_C$ ,  $k_{B_C}$  – координационное число атома  $B_C$ , индекс C нумерует различные атомы B, ближайшие к A,  $k_A$  – координационное число атома A,  $q_A$  – заряд на атоме A. Как и в предыдущих выкладках, суммирование проводится по ближайшим к атому A соседям.

Можно сказать, что формула (2.6.23) является частным случаем более обобщенной формулы (2.6.24), применимой для кристалла, содержащего только два типа атомов.

После введения потенциала МАделунга и всех преобразований, гамильтониан для встроенного циклического кластера принимает вид [149]:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{AA} &= \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \\ &+ \delta_{\mu\nu} \left[ V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right], \end{aligned} \quad (2.6.25)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{v\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle. \quad (2.6.26)$$

По причине встраивания циклического кластера по ионной составляющей в твердое тело, описанная выше модель получила название ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК).

Сохранение ЦГУ для ковалентной (включающей обменное взаимодействие) составляющей двухцентровых взаимодействий соответствует выполнению указанных в разделе 2.3.2 условий при вычислении  $S_{\mu\lambda}$  и  $\langle \mu\nu|\lambda\sigma \rangle$ .

#### 2.6.4.4 Полная энергия ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера

Расчеты электронно-энергетических параметров системы, такие как профили потенциальной энергии различных процессов или оптимизация геометрии имеют свои особенности при работе с ковалентно-циклическими кластерами.

Рассмотрим энергию, приходящуюся на одну расширенную элементарную ячейку. Обозначим  $E_0$  энергию взаимодействия внутри и между атомами внутри расширенной элементарной ячейки, а под  $E'$  будем понимать энергию взаимодействия расширенной элементарной ячейки с остальной системой, состоящей из конечного числа  $N$  расширенных элементарных ячеек. Энергия, приходящаяся на одну расширенную элементарную ячейку, имеет вид:

$$E = \frac{1}{N} E_N = \frac{1}{N} \cdot \left[ N E_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N E_{ij} \right], \quad (2.6.27)$$

где  $E_{ij}$  – энергия взаимодействия между  $i$ -ой и  $j$ -ой РЭЯ [149].

Для всего ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера полная энергия примет вид:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{1}{2} E^{\text{ion}} = \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} E^{\text{ion}} = \\ &= \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} [E_1^{\text{ion}} + E_2^{\text{ion}}] = \\ &= \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} \sum_A^{(\text{РЭЯ})} \left[ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{\text{ion}} + q_A \cdot (-V_A^{(\infty)} + V_A^{(I)}) \right], \end{aligned} \quad (2.6.28)$$

Используя данную формулу, в которой полная энергия определяется через геометрические параметры системы, в рамках модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера можно вычислять потенциальные барьеры при переходах между стационарными состояниями, оптимизации геометрии системы, построения профилей энергии физико-химических процессов и т.д.

#### **2.6.4.5 Характеристики зонной структуры твердых тел в модели ИВ-КЦК**

Еще одним полезным приложением модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера является построение зонного строения наноструктур.

Ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  вычисляется как разность между верхней занятой молекулярной орбиталью (потолок валентной зоны) и нижней вакантной (дно зоны проводимости):

$$\Delta E_v = \varepsilon(\text{ВЗМО}) - \varepsilon_1. \quad (2.6.29)$$

Для определения центра тяжести валентной зоны  $\varepsilon^v$  берется среднее по одноэлектронным энергиям уровней, формирующих данную зону  $\{\varepsilon\}$ , то есть вычисляется по формуле [150]:

$$\varepsilon^v = \frac{1}{N} \sum_i \varepsilon_i, \quad (2.6.30)$$

где  $N$  – число занятых одноэлектронных состояний (по ним проводится суммирование).

Для изучения энергии оптического электронного перехода между уровнями энергии вычисляется разность между полными энергиями данных уровней. То есть можно вычислить ширину запрещенной зоны и как энергию синглет-триплетного перехода [119]:

$$\Delta E_g = \varepsilon_j - \varepsilon_i - J_{ij}, \quad (2.6.31)$$

где  $J_{ij}$  – кулоновский интеграл в базисе молекулярных орбиталей, который выражается через интегралы электронного отталкивания в базисе канонических атомных орбиталей [151]:

$$J_{ij} = \sum_{\mu, v} \sum_{\lambda, \sigma} C_{\mu i} \cdot C_{v i} \cdot C_{\lambda j} \cdot C_{\sigma j} \langle \mu v | \lambda \sigma \rangle. \quad (2.6.32)$$

Плотность электронных состояний для кластерных моделей рассчитывается по формуле, предложенной Мессмером [152]:

$$T(\varepsilon) = \sum_{\mu} \sum_i \frac{|C_{\mu i}|^2}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.6.33)$$

где  $\varepsilon$  – текущее значение энергии, величина  $\sigma = 0.003 \Delta E_v$  характеризует ширину "размазывания" уровней с энергиями  $\varepsilon_i$ .

## 2.6.5 Модель кристалла с дефектом

Допуская наличие в кристалле точечного дефекта, его расположение обычно полагается достаточно далеко от других подобных дефектов и не подвергается их влиянию, следовательно, его моделирование задается, как для одиночного

Однако, в реальном кристалле имеют место множественные дефекты, которые можно представить в виде периодически расположенных дефектных изменений структуры, наложенных на основную решетку кристалла, которая определяет систему в целом.

Возможно представить вклад периодических дефектов в структуру в виде функций Ванье, как это показано в работе [153]. Если рассмотреть задачу для одномерной структуры, то функции будут убывать экспоненциально при росте удаленности от дефекта и переходят в функции Ванье для идеального кристалла при увеличении периода дефекта. То есть используя функцию Ванье, можно оценить вклад локального уровня в дефектной структуре без изменения размеров элементарной ячейки [154].

Но зонная модель не лишена недостатков, среди них [155]: 1) кристалл рассчитывается в пространстве обратной решетки; 2) затруднительным становится вычисление искажений областей кристалла вблизи дефектов; 3) при рассмотрении полупроводниковых наноструктур целесообразнее пользоваться моделью заряженных центров. В рамках зонной модели сделать это затруднительно, поскольку не разработаны применимые решения для данной задачи.

Исходя из этого, при рассмотрении точечных дефектов более обоснованно применение циклических молекулярных моделей (модель КРЭЯ и модель периодического кластера), которые могут учитывать трансляционную симметрию в кристалле, но при этом не использующие волновой вектор.

При рассмотрении периодической модели кристаллов, содержащих дефекты, также практикуется подход по разбиению областей исследований на две области [155]. К первой области относится сам идеальный кристалл. Второй областью является участок кристалла с периодически локализованными в нем точечными дефектами.

Для корректной работы с центрами расположения дефектов по методу локальной комбинации атомных орбиталей существуют два подхода к построению уровней энергии: 1) расширение размера элементарной ячейки; 2) изменение радиуса взаимодействия таким образом, чтобы он не затрагивал аналогичные центры других элементарных ячеек. Анализируется положение локальных уровней энергии и при достижении стационарных значений дальнейший рост элементарной ячейки нецелесообразен [155].

Для исследования дефектов в структурах с различными проводящими характеристиками (от металлических до диэлектрических) кластерные модели хорошо себя зарекомендовали, благодаря простоте и адаптивности используемых молекулярных методов.

## **2.6.6 Основной вывод по подбору модели для теоретического исследования**

Каждая химическая система описывается рядом параметров и физических явлений. К ним относится положение электронов, описывающие их свойства эффекты (спиновые, релятивистские и т.д.), а также движение электрона вокруг ядра. Их одновременный анализ и учет невозможен. В таком случае составляют последовательное использование моделей, которые отвечают за актуальные в данном исследовании эффекты.

Невозможно единственно верно подобрать универсальную расчетную модель при исследовании молекулярных систем. На передний план выходит определение точности применяемой модели и способы решений квантово-химических уравнений.

Принципы применимости квантово-химической модели:

1. *Уникальность решения.* При рассмотрении каждого процесса должно быть уникальное решение уравнения Шредингера, учитывающее электронно-энергетическое состояние молекулы, расположение основных носителей зарядов и атомных ядер в ней и т.д.

2. *Трансферабельность.* Предлагаемое решение может быть адаптировано при изменении строения молекулярной системы, внесения или удаления из нее компонентов и т.д. (при этом конкретные параметры системы оказывают влияние на точность результатов расчета и их согласованность с практической осуществимостью такого расчета).

Также при проведении квантово-химических расчетов и построении модели для эксперимента *in silico* целесообразно учитывать следующее:

*Размерная согласованность.* При расчете двух бесконечно удаленных друг от друга молекул и случаев для их отдельных расчетов как изолированных систем, результаты должны быть равны в пределах погрешности.

*Воспроизведение точных результатов соответствующей N-электронной задачи.*

При сопоставлении предлагаемой модели в рамках кластерного подхода и расчета системы с помощью методов квантовой химии, результаты модельного эксперимента для  $n$ -электронной системы должны совпасть в пределах погрешности с результатами для аналогичной системы, рассчитанной с помощью точных *ab initio* методов.

*Вариационность.* Решение уравнения для полной энергии должно быть в верхней границе точных решений. При повышении точности результат должен только понижаться.

*Точность.* При сопоставлении с эмпирическими результатами предлагаемая модель в рамках метода должна давать точные результаты в пределах инструментальной погрешности эмпирического метода. Допускается качественное повторение явлений, приводимых в эксперименте для неисследованных ранее наносистем.

*Вычислительная эффективность.* Необходимо учитывать уровень современных технологий для возможности осуществления и выдачи наилучшего результата при использовании модели

## **ГЛАВА 3**

### **УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА**

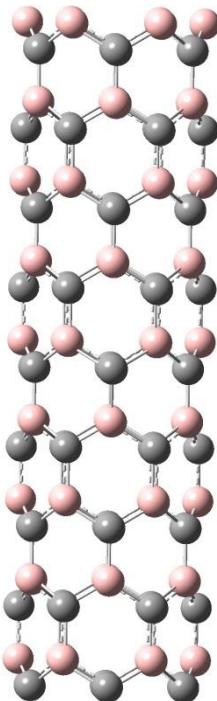
В данной главе представлены результаты исследования влияния примесных замещающих атомов бора на структуру и электронно-энергетическое строение углеродных нанотрубок. Исследованы несколько вариантов взаимной ориентации атомов бора и углерода в нанотрубках. Проведено исследование возможности реализации в данныхnanoструктурах ионной проводимости. Обсуждается влияние примесных атомов бора, взятых в различных концентрациях, на ширину запрещенной щели боросодержащих углеродных нанотрубок. Проводится сравнительный анализ энергетического строения и электронных свойств УНТ, содержащих различные концентрации замещающих атомов бора и устанавливается механизм контроля проводящих свойств нанотрубок при использовании замещенных атомов бора. Расчеты показали, что нанотрубки типа «кресло» являются диэлектриками, поэтому в данной диссертационной работе основным объектом исследования выступают нанотрубки типа «зигзаг».

#### **3.1. Особенности строения и энергетические характеристики углеродосодержащих nanoструктур с примесными атомами бора**

##### **3.1.1 Исследование особенностей строения ВС нанотрубок**

При модификации углеродных нанотрубок атомом бора целесообразно решить вопрос о том, как можно управлять сорбционными свойствами полученных нанотрубок смешанного состава. То есть установить влияние концентрации и взаимного расположения атомов на механизм этих явлений. Первым этапом изучения электронного строения и свойств нанотрубок является определение наиболее стабильной формы УНТ и влияния

на неё замещающих атомов бора. Начальной моделью для изучения влияния замещающих атомов бора на свойства углеродных нанотрубок стала равновесная концентрация атомов В и С в нанотрубке (50% замещающих атомов). Исследовались нанотрубы типа «зигзаг» [156]. Взаимное расположение атомов В и С показано на рисунке 3.1.1.



**Рис.3.1.1.** Фрагмент (6,0) нанотрубы с равновесной концентрацией атомов В и С.

Были рассмотрены нанотрубы разного диаметра. Для удобства обозначения, они обозначены соответствующими индексами хиральности  $n$ . В силу сохранения периодичности структуры были предложены ВС-нанотрубы, в которых  $n = 4, 6, 8, 10, 12$ . Индекс  $n$  соответствует числу гексагонов, расположенных по периметру нанотрубки типа «зигзаг», а длина моделируемого фрагмента нанотрубки составляла не менее 25 Å [157]. На основании проведенного в главе 2 обзора существующих методов компьютерного моделирования в качестве основного расчетного метода была выбрана теория функционала плотности. Длина связи между атомами бора и углерода полагалась равной 1.4 Å. Запрещенная зона, как основной параметр, определяющий полупроводниковые свойства нананотрубок, был определен в

результате квантово-химических расчетов. В таблице 3.1.1 приведены ее значения для различных диаметров нанотрубок [158].

Для определения электронной структуры нанотрубок были построены одноэлектронные спектры, показавшие, что энергетические уровни атомных орбиталей формируют валентную зону и зону проводимости. Запрещенная зона определялась как разность между потолком валентной зоны (верхняя занятая молекулярная орбиталь) и дном зоны проводимости (нижняя вакантная молекулярная орбиталь). Как это показано в таблице 3.1.1, углеродные нанотрубыки типа  $BC_n$  любого диаметра, исходя из значений запрещенной зоны, относятся к узкощелевым полупроводникам. Валентная зона нанотрубки формируется из s орбиталей атомов бора, а также s и p орбиталей атомов углерода. Зона проводимости сформирована из 2p-орбиталей борных и углеродных атомов. Проведение реакции замещения приводит к появлению неоднородного зарядового распределения в нанотрубке. Электронное облако смещается в сторону атомов углерода и на них появляется относительный отрицательный заряд  $Q = -0,7$ , а на атомах бора – относительный положительный заряд  $Q=0,8$ .

**Таблица 3.1.1.** Зависимость ширины запрещенной зоны для борсодержащих  $BC$  нанотрубок ( $n, 0$ ). Исследования проводились с применением функционала B3LYP в рамках расчетного метода DFT.

(n, 0)	D, Å	$\Delta E_g$ , эВ
(4, 0)	3,03	0,02
(6, 0)	4,77	0,09
(8, 0)	6,35	0,02
(10, 0)	7,72	0,02
(12, 0)	9,57	0,02

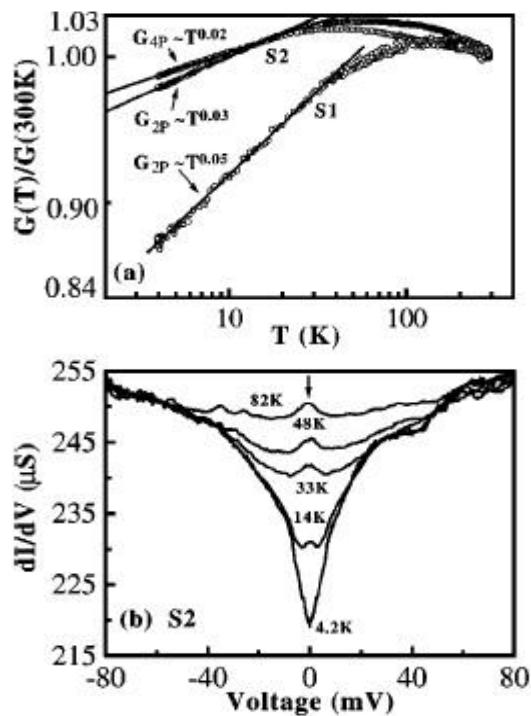
Таким образом, при установлении вклада замещающих атомов бора в электронное строение углеродной нанотрубки, содержащей равновесную концентрацию основных и замещающих атомов можно отметить, что она

становится узкощелевым полупроводником, при этом сохраняя ширину энергетической щели в исследуемом диапазоне независимо от диаметра. Для чистых углеродных нанотрубок типа «зигзаг», также относящихся к классу полупроводников, наблюдается иная ситуация – при увеличении диаметра уменьшается ширина запрещенной зоны. С точки зрения управления сорбционными свойствами такое постоянство величины энергетической щели является положительным эффектом, поскольку предсказанные эффекты будут справедливы для любого диаметра нанотрубок с содержанием примесных атомов 50%. Также было обнаружено, что при распределении электронной плотности в системе бор-углерод в рамках рассматриваемого фрагмента нанотрубок, бор выступает в качестве донора с положительным зарядом, приобретаемым вследствие локализации электронной плотности вблизи атомов углерода.

### **3.1.2. Электронная структура боросодержащих нанотрубок типа ВС: сопоставление модельного и реального экспериментов**

Углеродные нанотрубки, содержащие примесные атомы бора были получены различными способами. Например, в [65] описывается технология получения многослойных боросодержащих нанотрубок с помощью электродугового метода из графитовых электродов, содержащих борные примеси. В [66] описывается получение таких нанотрубок путем преобразования нановолокон с помощью литографии фокусированным ионным пучком. В обоих случаях были получены стабильные одномерныеnanoструктуры, содержащие примесные атомы бора. Отмечается, что благодаря включению борных примесей, появляются дополнительные каналы проводимости, что приводит к уменьшению уровня Ферми по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками [65]. Это совпадает и с результатами исследования нанотрубок методами квантовой химии, показавшим, что при появлении примесных атомов бора происходит определенное перераспределение электронной плотности в массиве нанотрубки за счет

появления новых донорно-акцепторных связей. При обработке полученных экспериментально наноструктур рассматривались нанотрубки различного диаметра – 27 нм (S1) и 17 нм (S2)



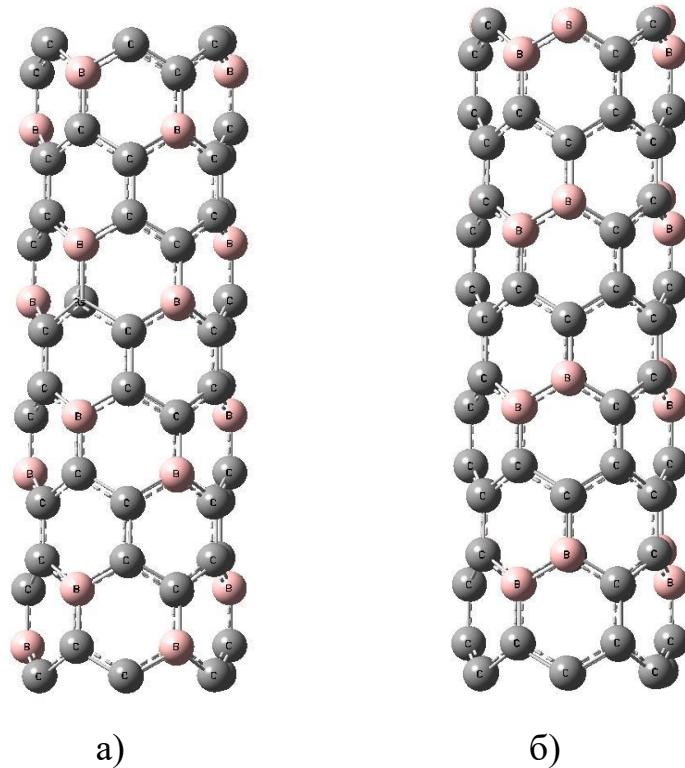
**Рис. 3.1.2.** а) относительная проводимость  $G(T)/G(300)$  для полученных образцов S1 и S2; б) аномалия нулевого смещения, видимая на зависимости электропроводности от напряжения при различных температурах. Пик, вызванный появлением примесных атомов бора отмечен стрелочкой

Данная особенность совпадает с результатами модельного эксперимента, представленными в таблице 3.1.5, а именно с тем результатом, что ширина запрещенной зоны оказывается ниже для боросодержащих нанотрубок, чем для чистых углеродных. В более ранней работе [66] сообщается о том, что углеродные нанотрубки с примесными атомами бора имеют меньшие значения сопротивлений при комнатной температуре по сравнению с углеродными ( $7.4 \times 10^{-7}$ – $7.7 \times 10^{-6} \Omega m$  и  $5.3 \times 10^{-6}$ – $1.9 \times 10^{-5} \Omega m$  соответственно) и в целом проявляют свойства, присущие полупроводникам. В работе [65] было проведено более детальное исследование электронных свойств углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. В

результате проведения экспериментальных измерений с помощью сканирующего туннельного микроскопа было установлено, что понижение уровня Ферми приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до значений меньше 0,1 эВ. Полученные результаты согласуются с данными модельного эксперимента, при котором значение  $\Delta E_g$  оказалось равным 0,02 эВ. На рисунке 3.1.2 приведены зависимости основных проводящих характеристик нанотрубок, полученные в результате обработки экспериментальных данных. Основными результатами данного исследования можно назвать то, что с ростом температуры будет происходить снижение сопротивления нанотрубок, а на изменение значений ширины запрещенной зоны оказывают влияние замещенные атомы бора. То есть при сопоставлении реальных и полученных в рамках модельного эксперимента результатов обнаружена их сходимость, свидетельствующая о корректности выбранной модели и метода квантово-химических расчетов. Компьютерное моделирование дополняет и позволяет лучше уяснить происходящие в нанотрубках явления и процессы, открывая перспективы для прогнозирования их полезных свойств.

### **3.1.3. Структура и основные характеристики ВС<sub>3</sub> нанотрубок**

Далее нами проводилось моделирование нанотрубок, в которых содержание замещающих атомов бора понижено до 25% для изучения их проводящих свойств. Данные наноструктуры были обозначены нами ВС<sub>3</sub>. В модельном эксперименте были предложены два вида атомного упорядочения атомов бора и углерода (виды А и Б). Подобное представление стало возможным в силу количества замещающих атомов бора и с учетом их равномерного распределения по гексагонам нанотрубки [159]. Для иллюстрации различий в этих типах атомного упорядочения на рисунке 3.1.3 приведены фрагменты кластеров рассматриваемых (6,0) нанотрубок обоих типов.



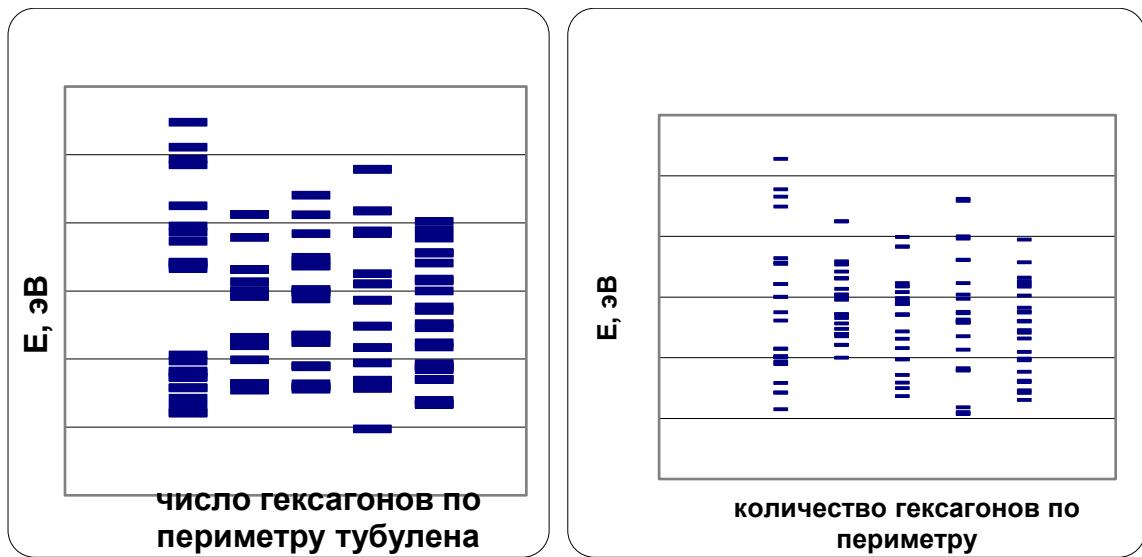
**Рис.3.1.3.** Варианты атомного упорядочения в кластерах  $\text{BC}_3$  нанотрубок (6,0): а) взаимное положение В и С атомов в нанотрубках вида А; б) взаимное положение В и С атомов в нанотрубках вида Б.

Были рассмотрены нанотрубы разного диаметра. Для удобства обозначения, они обозначены соответствующими индексами хиральности  $n$ . В силу сохранения периодичности структуры были предложены  $\text{BC}_3$ -нанотрубы, в которых  $n = 4, 6, 8, 10, 12$ . Индекс  $n$  соответствует числу гексагонов, расположенныхных по периметру нанотрубки типа «зигзаг», а длина моделируемого фрагмента нанотрубки составляла не менее 25 Å [160]. Для более корректного построения электронной структуры на расширенные элементарные ячейки накладывались граничные условия вдоль оси нанотрубок в соответствии с циклическими моделями кластеров по принципам, подробно описанным в главе 2. Для получения более достоверных результатов в качестве расчетных методов был выбран не только метод функционала плотности, но и полуэмпирический метод MNDO. Длина связи между атомами бора и углерода полагалась равной 1.4 Å. Запрещенная зона, как основной параметр, определяющий полупроводниковые свойства

нанотрубок, был определен в результате квантово-химических расчетов. В таблице 3.1.2 приведены ее значения для различных диаметров нанотрубок.

Результаты анализа значений ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  для нанотрубок вида А позволили установить особенности электронно-энергетического строения. Изучение зависимости значений ширины запрещенной зоны для нанотрубок различного диаметра установило, что с ростом  $d$  происходит сужение  $\Delta E_g$ . То есть, как и для чистых углеродных нанотрубках, в «зигзаг»  $BC_3$  нанотрубках типа А наблюдается зависимость между диаметром и шириной запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны позволили установить, что бороуглеродные нанотрубки вида Б являются узкощелевыми полупроводниками. S-орбитали борного атома и s- и p- орбитали углерода формируют валентную зону. Для более наглядной демонстрации наличия взаимосвязи между диаметром и энергетической щелью нанотрубок ее графическое представление изображено на рисунке 3.1.5 для обоих типов  $BC_3$  нанотрубок. В таблице 3.1.2 приведены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от диаметра нанотрубок. Неоднородное зарядовое распределение, как и в случае 50% концентрации замещающих атомов бора, наблюдается для структур типа  $BC_3$ . То есть электронная плотность смещается в сторону атомов углерода и на них появляется относительный отрицательный заряд  $Q = -0,07$ , а атомы бора приобретают относительный положительный заряд  $Q=0,13$  [161].

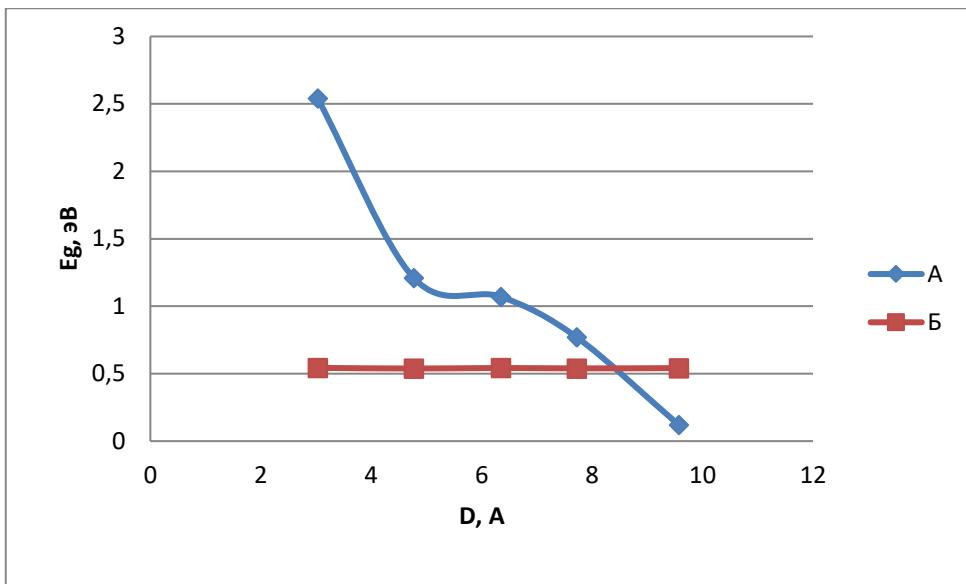
На рисунке 3.1.4 приведены построенные по результатам квантово-химических расчетов одноэлектронные спектры углеродных нанотрубок, содержащих 25% замещающих атомов бора.



**Рис. 3.1.4.** Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры  $\text{BC}_3$ : а) атомное упорядочение вида А; б) атомное упорядочение вида Б

**Таблица 3.1.2.** Зависимость ширины запрещенной зоны для борсодержащих нанотрубок ( $n, 0$ ). Расчетный метод – DFT с применением функционала B3LYP

(n, 0)	D, Å	$\Delta E_g$ , эВ
Бороуглеродные нанотрубы вида А		
(4, 0)	3,03	0,81
(6, 0)	4,77	0,54
(8, 0)	6,35	0,26
(10, 0)	7,72	0,19
(12, 0)	9,57	0,07
Бороуглеродные нанотрубы вида Б		
(4, 0)	3,03	0,54
(6, 0)	4,77	0,54
(8, 0)	6,35	0,54
(10, 0)	7,72	0,54
(12, 0)	9,57	0,54



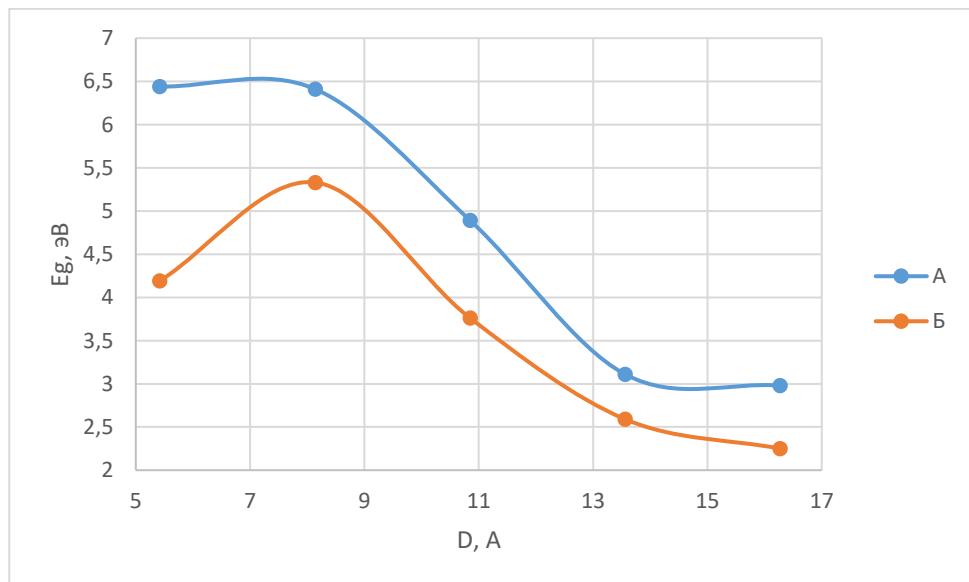
**Рис. 3.1.5.** Графическое представление зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра УНТ с борными примесями структуры  $BC_3$ , полученное при квантово-химических расчетах с применение циклической кластерной модели.

«Зигзаг» - не единственная структурная модификация одномерных наноструктур, существуют еще и нанотрубки с симметрией типа «кресло». Поэтому было интересно сравнить их электронное строение с аналогичным содержанием примесных атомов бора и их взаимным расположением в нанотрубке. Для проведения расчетов были выбраны нанотрубки (4, 4), (6, 6), (8, 8), (10, 10) и (12, 12). Исследование проводилось с использованием метода функционала плотности с использованием приближения обменного функционала B3LYP. Расстояние между атомами бора и углерода составляло 1,4 Å. На основании проведенных квантово-химических расчетов были получены значения уровней энергии нанотрубок, с помощью которых были построены одноэлектронные спектры рассматриваемых кластеров [162]. Вычисленные значения представлены в таблице 3.1.3

**Таблица 3.1.3.** Ширина запрещенной щели (эВ) для кластеров однослойных  $\text{BC}_3$  нанотруб (n, n).

(n, n)	Диаметр, Å		
		Тип А	Тип Б
(4, 4)	5,42	6,44	4,19
(6, 6)	8,14	6,41	5,33
(8, 8)	10,85	4,89	3,76
(10, 10)	13,56	3,11	2,59
(12, 12)	16,27	2,98	2,25

Энергетическая щель столь большого размера соответствует тому, что по типу проводимости бороуглеродные  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа кресло являются диэлектриками [163]. Однако и в этом случае наблюдается уменьшение величины энергетической щели с увеличением диаметра. То есть от нанотрубок большого диаметра можно ожидать появления полупроводниковых свойств. Графический вид зависимости ширины запрещенной щели от диаметра представлен на рисунке 3.1.6.



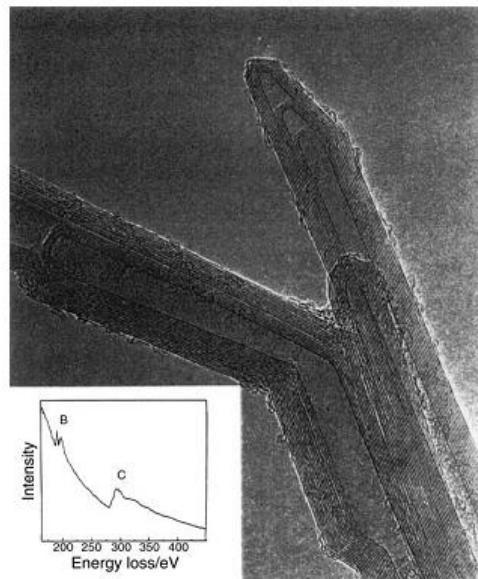
**Рис. 3.1.6.** Уменьшение значения энергетической щели с увеличением диаметра нанотрубок типа «кресло».

В результате проведенных исследований электронного строения углеродных нанотрубок типа зиг-заг с содержанием примесных атомов бора было установлено, что они по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения типа А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях, для типа Б. Это объясняется тем, что при наличии парных атомов бора они представляют собой точечные дефекты на поверхности нанотрубки, создавая большую неоднородность в распределении электронной плотности по сравнению с относительно равномерной структурой нанотрубки вида А. В этом случае изменение диаметра нанотрубок вида Б не так сильно влияет на изменение ширины запрещенной зоны в рамках изучаемого диапазона диаметров, как само наличие примесных атомов бора. Как и в случае с ВС нанотрубками, в ВС<sub>3</sub> наноструктурах атом бора выступает донором, смешая электронное облако в сторону атома углерода. Однако заряд на последнем оказывает меньше, чем в случае равновесной концентрации атомов В и С. Все проведенные расчеты подтвердились сходимостью результатов, полученных двумя различными методами – MNDO и DFT. Таким образом, было установлено, что даже за счет изменения взаимного расположения атомов бора в углеродной нанотрубке возможно осуществлять управление электронными характеристиками нанотрубок, что, как следствие, повлечет за собой и влияние на механизмы сорбции на них различных веществ.

### **3.1.4. Изучение структурных особенностей углеродных нанотрубок с примесными атомами бора: сопоставление экспериментальных и теоретических данных.**

Как уже отмечалось выше (см. Глава 1, п.3.1.2), при получении углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, одним из самых распространенных методов получения является метод дуктового разряда. Иногда в качестве исходного сырья используются графитовые электроды,

содержащие примесные атомы бора. Но в [55] описывается более сложная технология, при которой получение боросодержащих наноструктур происходило из порошка нитрида бора. При этом, как показано на рисунке 3.1.7, результаты спектрограмм продемонстрировали отсутствие атомов азота в нанотрубке, что хорошо согласуется с нашим предположением о существовании углеродных нанотрубок с исключительно борными примесями, стабильность которых была предсказана в модельных экспериментах.



**Рис. 3.1.7.** Снимок вершины нанотрубки, на вкладке – спектrogramma с обозначением пика на 188 эВ

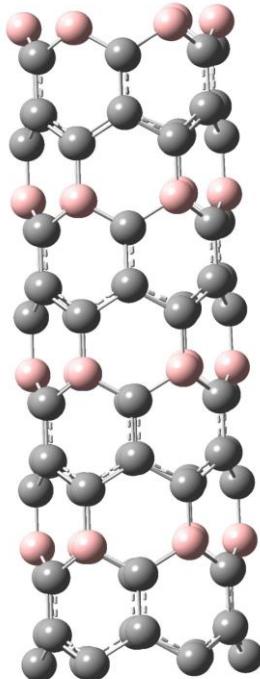
Но помимо простого предсказания той или иной наноструктуры перед исследователями встал вопрос о наиболее стабильной форме атомного упорядочения в нанотрубках, а также об их хиральности. Как указывалось выше, для нанотрубок с содержанием бора 50 % и 25 % наиболее стабильными по результатам квантово-химических расчетов оказались нанотрубки типа «зигзаг». Для определения реальной структуры углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, одиночные наноструктуры и их массивы изучались методом дифракции электронов. Проведенные исследования, подробно описанные в [54, 55] позволяют сделать вывод, что однослойные нанотрубки действительно имеют структуру зигзаг.

Также в этих работах изучается электронная структура боросодержащих нанотрубок с концентрацией атомов В 25%. В отношении данных нанотрубок было обнаружено с помощью методов спектроскопии, что появление атомов бора приводит к увеличению концентрации носителей заряда, как и в случае с большим содержанием атомов В (см. п. 3.1.2). Однако, из-за того, что атомы В все же являются примесными, в [61] делается предположение о снижении подвижности зарядов в  $BC_3$  нанотрубках. Именно поэтому, при проведении модельного эксперимента, в углеродных нанотрубках с данной структурной формулой наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны по сравнению с ВС нанотрубками. Возможным объяснением этого может служить тот факт, что равновесная концентрация атомов В действительно приводит к формирования особых каналов проводимости, как это предполагается в [55], а неравномерные включения, характерные для  $BC_3$  структуры, снижают подвижность зарядов. Также, несмотря на точные данные о том, что бороуглеродные нанотрубки имеют структуру «зигзаг», взаимное расположение в них атомов бора и углерода остается открытым с точки зрения реальных экспериментов вопросом. Поэтому, возможно, ухудшение проводимости может быть вызвано и неравномерным распределением атомов В и С в нанотрубке.

### **3.1.5. Исследование электронно-энергетических характеристик $BC_5$ углеродосодержащих нанотрубок**

Для построения ряда зависимости электронных свойств от концентрации замещающих атомов бора, на завершающем этапе исследования были изучены нанотрубки, содержащие лишь один замещенный атом углерода в гексагоне, то есть структура типа  $BC_5$ . Данная структура, исходя из экспериментальных данных, соответствует минимальной концентрации атомов бора, при которой происходит равномерное распределение его по объему нанотрубки, а не скапливание в торцах. То есть это нанотрубка с 15%

замещенных атомов бора. На рисунке 3.1.8 представлен фрагмент  $\text{BC}_5$  нанотрубки типа «зигзаг».



**Рис. 3.1.8.** Вариант атомного упорядочения В и С атомов в кластере  $\text{BC}_5$  нанотрубки типа (6,0).

Были рассмотрены нанотрубки разного диаметра. Для удобства обозначения, они обозначены соответствующими индексами хиральности  $n$ . В силу сохранения периодичности структуры были предложены  $\text{BC}_5$ -нанотрубки, в которых  $n = 4, 6, 8, 10, 12$ . Индекс  $n$  соответствует числу гексагонов, расположенных по периметру нанотрубки типа «зигзаг», а длина моделируемого фрагмента нанотрубки составляла не менее 25 Å. Длина связи между атомами бора и углерода полагалась равной 1.4 Å. Каждый рассматриваемый кластер для обеспечения необходимой его длины содержал различное число атомов ( $N$ ), соответственно: для (4, 0)  $N = 96$  атомов, для (6, 0)  $N = 144$  атомов, для (8, 0)  $N = 160$  атомов, для (10, 0)  $N = 240$  атомов, для (12, 0)  $N = 240$  атомов.

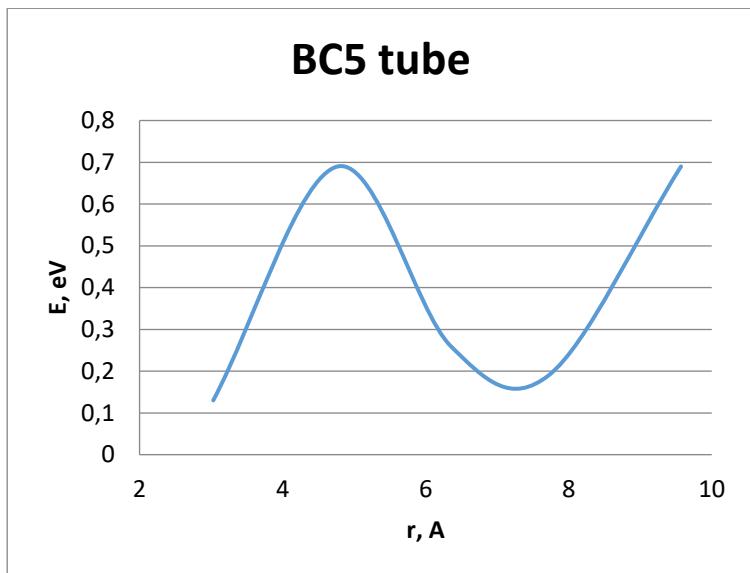
Значения ширины запрещенной щели, а также в целом электронно-энергетическое строение боросодержащих  $\text{BC}_5$  нанотрубок, позволяющее оценить тип проводимости и электронную структуру рассматриваемых

нанообъектов, были получены на основе расчетов методом функционала плотности в рамках функционала B3LYP [164]. Вычисленные значения  $\Delta E_g$  представлены в таблице 3.1.4.

**Таблица 3.1.4.** Величина энергетической щели в электронно-энергетическом строении кластеров  $BC_5(n,0)$  нанотрубок различного диаметра.

(n, 0)	D, Å	$\Delta E_g$ , эВ
(4, 0)	3,03	0,13
(6, 0)	4,77	0,69
(8, 0)	6,35	0,26
(10, 0)	7,72	0,19
(12, 0)	9,57	0,69

Значения ширины запрещенной зоны позволили установить, что бороуглеродные нанотрубки с 15% замещенных атомов бора являются узкощелевыми полупроводниками. Особенностью зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра для данного вида нанотрубок является то, что она носит периодический характер [165]. Немонотонный характер зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра может быть объяснен тем, что в данной периодической структуре атомы углерода фактически разделены борными кольцами в гексагонах, что приводит к изменению перераспределения электронной плотности. Для лучшей иллюстрации вида зависимости на рисунке 3.1.9 приведено графическое представление данных, указанных в таблице 3.1.4.



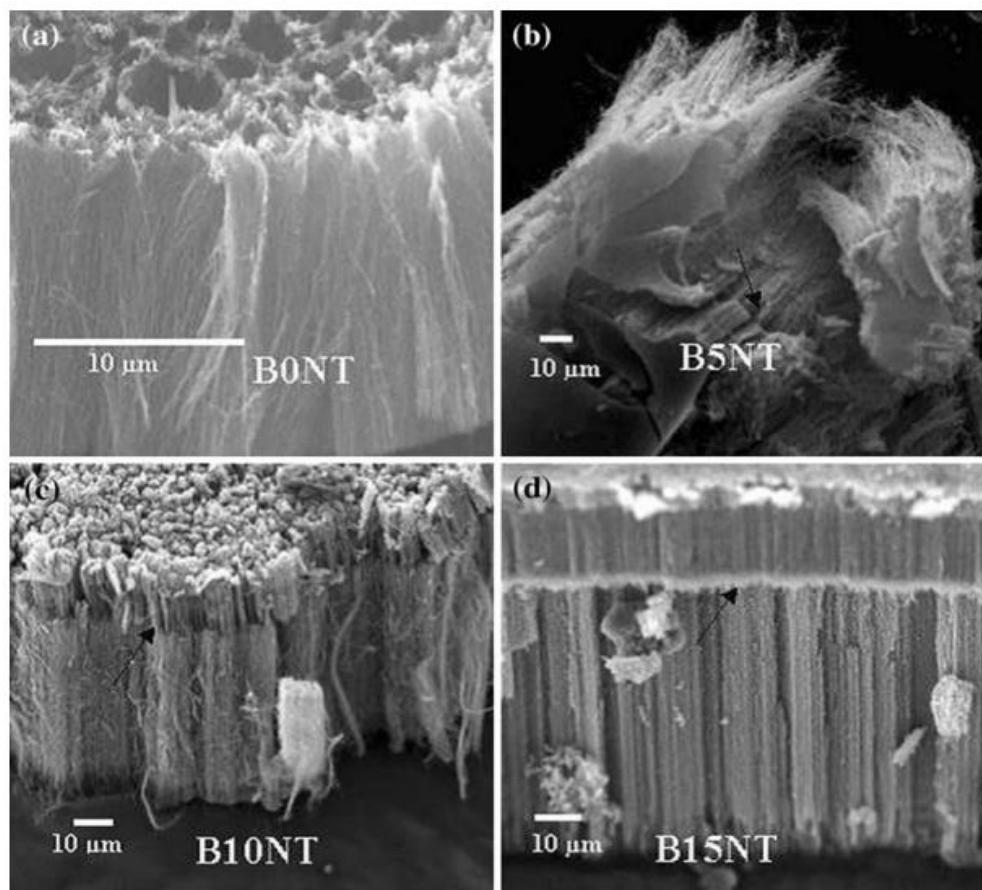
**Рис. 3.1.9.** Периодический характер изменения величины энергетической щели в BC<sub>5</sub> нанотрубках с увеличением диаметра.

Таким образом, можно сделать промежуточный вывод о том, что углеродные нанотрубы, содержащие в каждом гексагоне один замещающий атом бора, являются узкощелевыми полупроводниками или полуметаллами [166]. Анализ изменения ширины запрещенной щели от диаметра показал отличие от углеродных нанотрубок BC<sub>3</sub> вида А, показывающего уменьшение  $\Delta E_g$  с увеличением диаметра, так и от BC нанотрубок и BC<sub>3</sub> нанотрубок вида Б, в которых данная зависимость отсутствует. Более наглядно сводные численные значения изменения энергетической щели с увеличением диаметра для углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора приведены в таблице 3.1.5.

### **3.1.6. Получение углеродных нанотрубок с минимальным содержанием примесных атомов бора: экспериментальные исследования и теоретические исследования.**

Процесс получения бороуглеродных нанотрубок путем осаждения паров из газовой фазы описан в [47, 48]. В данных работах указывается, что подача парогазовой смеси в камеру реактора происходила с помощью газа-носителя, в качестве которого выступал аргон. В качестве исходного сырья использовалась борная кислота, в результате реакции с которой были получены

нанотрубки с концентрациями атома бора от 0 % до 15%, что соответствует структуре BC<sub>5</sub>. Полученные нанотрубки исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, а также рентгеновской спектроскопии (см. Главу 1). Как показано на рисунке 3.1.10, только чистые углеродные и нанотрубки с концентрацией атомов бора 15% выглядят как стабильные наноструктуры.



**Рис. 3.1.10.** Изображения, полученные с применением электронной микроскопии различных углеродных нанотрубок: а) без содержания замещающих атомов бора; б) концентрация замещающих атомов бора составляет 5%; в) концентрация замещающих атомов бора составляет 10%; г) концентрация замещающих атомов бора составляет 15%

В результате анализа средних размеров нанотрубок было установлено, что бороуглеродные нанотрубки имеют меньший диаметр, чем чистые углеродные наноструктуры. Это может быть объяснено тем, что наиболее стабильной модификацией нанотрубок при добавлении к ним примесных атомов бора становится зигзаг, что приводит к изменению их внутренней

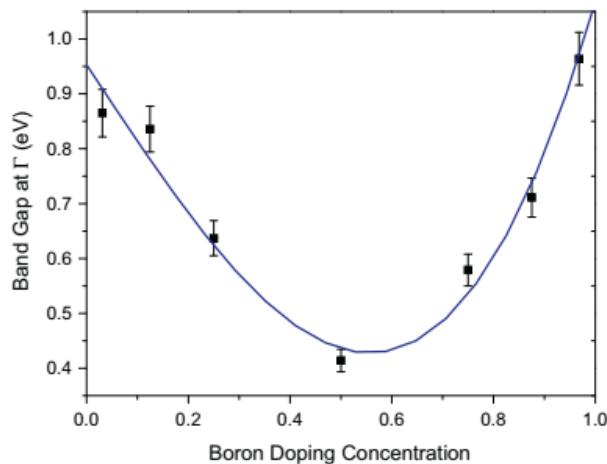
структуры. Диаметр зигзаг нанотрубок всегда оказывается меньше, чем для аналогичных наноструктур типа «кресло». Этим может быть объяснен меньший диаметр полученных в ходе эксперимента нанотрубок. Также полученный результат согласуется с теоретическими предсказаниями о структурном виде бороуглеродных нанотрубок. При этом, с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа удалось установить, что при малых концентрациях атома бора (5% и 10%) происходит осаждение атомов бора на вершинах нанотрубки, а не распределение атомов по всему объему. Только при достижении значений концентрации примесных атомов В 15% становится возможным получить нанотрубку с распространенными по всей площади атомами бора. Поэтому, опираясь на результаты эксперимента, рассматривать способ управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов целесообразно только с данного значения содержания атомов В в образцах, поскольку при меньших концентрациях используемые примеси носят точечный характер, а не влияют на структуру всей нанотрубки в целом.

### **3.1.7. Исследование зависимости электронно-энергетических свойств углеродных нанотрубок от концентрации примесных атомов бора: сравнение результатов и промежуточные выводы.**

Для изучения электронного строения углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора нами были смоделированы данные нанообъекты, подробно описанные в предыдущих пунктах. Для анализа достоверности полученных результатов и их сопоставления с международными исследованиями приведем подробный сравнительный анализ.

Наиболее полно зависимость ширины запрещенной зоны от содержания борных примесей описана в работе [64], где графически она представлена так, как показано на рисунке 3.1.11. Из анализа графика видно, что в случае

нанотрубки (8,0) наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации примесных атомов бора до 50%, что полностью совпадает с нашими результатами, полученными в ходе модельного эксперимента. При этом наблюдается некоторое расхождение в численных значениях, что может быть объяснено использованием различных функционалов – CGA в [64] и B3LYP в наших исследованиях. В случае нанотрубок с концентрацией примесных атомов бора 25% на выбранном авторами [64] диаметре нанотрубок (8,0) наблюдается фактически полное совпадение результатов: в цитируемой работе ширина запрещенной зоны составила 0,54 эВ, в случае изучаемой модели и метода – 0,55 эВ.



**Рис.3.1.11.** Изменение запрещенной зоны в точке С с концентрацией легированного бора [64].

В работе Су (W.S. Su) [84] проводились исследования по изучению зависимости от диаметра электронных свойств нанотрубок, содержащих 25% примесных атомов бора. Графическое представление результатов можно увидеть на рисунке 3.1.12. Было установлено, что с увеличением диаметра происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, что согласуется с результатами наших модельных экспериментов. Если сопоставить данные, полученные в результате численного моделирования, описанного в работе [84], и приведенные в таблице 3.1.6 значения для аналогичныхnanoструктур, то наблюдается следующая картина:

Таблица 3.1.6. Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок, содержащих 25% примесных атомов бора.

Диаметр нанотрубки, Å	$\Delta E_g$ , эВ ( $BC_3$ ) из [84]	$\Delta E_g$ , эВ ( $BC_3$ ) [158]
3,03	0,56	0,81
4,77	0,54	0,54
6,35	0,53	0,26
7,72	0,52	0,19
9,57	-	0,07

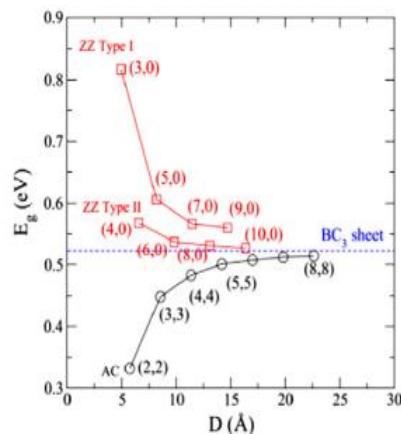


Рис.3.1.12. Запрещенная зона между полосами различных  $BC_3$  нанотрубок в зависимости от их диаметра [84].

Таким образом, можно однозначно утверждать, что проводимые на предложенных нами моделях квантово-химические расчеты находятся в соответствии не только с реальными экспериментами, но и с теоретическими исследованиями других ученых, что доказывает правильность полученных результатов. При этом без построения единой системы данных, выполненных на одиних и тех же моделях с одинаковым функционалом и базисным набором,

нельзя говорить об установлении единой системы знаний о свойствах нанообъекта. Именно поэтому нами было проведено моделирование не только различных концентраций примесей в нанотрубках одного диаметра или изучение обратной ситуации, а выстроена полная картина, позволяющая системно оценить изменение проводящих свойств нанотрубок в зависимости от изменения концентрации примесных атомов бора.

Рассмотрим более подробно полученные нами результаты, представленные в таблице 3.1.6.

**Таблица 3.1.5.** Изменение ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок в зависимости от диаметра и содержания замещающих атомов бора.

Диаметр нанотрубки, Å	$\Delta E_g$ , эВ (C)	$\Delta E_g$ , эВ ( $BC_5$ )	$\Delta E_g$ , эВ ( $BC_3$ )		$\Delta E_g$ , эВ (BC)
			Тип А	Тип Б	
3,03	0,81	0,13	0,81	0,54	0,02
4,77	0,81	0,69	0,54	0,54	0,09
6,35	0,27	0,26	0,26	0,54	0,02
7,72	0,27	0,19	0,19	0,54	0,02
9,57	0,27	0,69	0,07	0,54	0,02

На основании проведенных модельных экспериментов можно установить приведенные ниже основные выводы. Тип «зигзаг» углеродных нанотрубок с замещенными атомами бора относится к узкощелевым полупроводникам, а «кресло» - к диэлектрикам [167]. Для нанотрубок, в которых содержание замещающих атомов бора ниже 25% происходит рост ширины запрещенной зоны. Объяснением этому может служить гетероструктура и возникающая в ней неоднородность зарядового распределения, обусловленные появлением замещающих атомов бора. Они

являются центрами положительных зарядов в нанотрубке, а электронная плотность смещается в сторону атомов углерода. При увеличении концентрации замещающих атомов бора до 50% наблюдается уменьшение запрещенной зоны до практически нулевых значений. То есть за счет введения замещающих атомов бора становится возможным осуществлять управление шириной запрещенной зоны и электронными свойствами углеродных нанотрубок, доказанная с помощью модельных экспериментов и сопоставления их результатов с данными реальных наблюдений [168].

Результаты квантово-химических расчетов, а именно варианты расположения и концентраций атомов бора в углеродных нанотрубках были подтверждены согласованием с данными экспериментов. В [55] сообщается, что наиболее стабильным типом боросодержащих нанотрубок является зигзаг. Это было подтверждено квантохимическими расчетами с использованием теории функционала плотности. Также было установлено, что минимальная концентрация примесных атомов бора, приводящая к равномерному распределению бора по поверхности нанотрубки и формирующая с углеродом полноценную гетероструктуру, соответствует 15%, то есть структуре  $\text{BC}_5$  [47, 48]. Также было установлено [70], что все углеродные нанотрубки, содержащие примесные атомы бора, являются узкощелевыми полупроводниками, в которых существует обратная зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра нанотрубки.

### **3.2. Изучение влияния вакансационных дефектов на полупроводниковые свойства боросодержащих углеродных нанотрубок**

Актуальной исследовательской задачей в последнее время стало исследованиеnanoструктур, содержащих вакансационные дефекты поверхности [46, 169, 170, 171]. Одной из областей, где данный вид дефектов может найти свое применение, является разработка новых элементов питания. Поэтому способ его образования и механизмы поведения вакансии на поверхности

нанотрубок крайне важны для решения этой задачи в сфере практических приложений. Ведь одним из способов проводимости, реализуемых в них, является активационная проводимость, которая может быть отождествлена с движением вакансии по поверхности нанотрубки. Качественный рывок в обозначенной области может быть обеспечен за счет использования структур с активационной проводимостью, выступающих как в качестве электролитов, так и электродов в элементах питания. Жидкие проводники являются в настоящее время наиболее распространенным источником энергии, используемым в аккумуляторах и батареях. Существенное преимущество новых материалов заключается в том, что при переходе на них в прошлом останутся такие недостатки элементов питания, как недостаточная энергоемкость батареи, малое время жизни аккумулятора, утечка раствора электролита [169].

Основной особенностью новых материалов при их конструировании и применении, как и в случае структур с активационной проводимостью, является способность с помощью различных механизмов модификации изменять электронно-энергетические свойства. Возможным кандидатом на роль такого нового материала являются углеродные нанотрубки, в которых был подробно изучен механизм перемещения вакансии по поверхности УНТ и на основании анализа этого процесса сделан вывод о возможности реализации в одномерныхnanoструктурах активационной проводимости [46]. Следовательно, при наличии возможности реализации ионной проводимости наиболее важной задачей становится установление возможности осуществления заданного контроля этих явлений в нанотрубках. Как было показано в начале данной главы, на электронную структуру нанотрубок оказывает существенное влияние появление примесных замещающих атомов бора. Соответственно, интересной становится задача оценки влияния примесных атомов на механизм возникновения и перемещения вакансационного дефекта вдоль химических связей в углеродной нанотрубке для

определения вероятности заданного хода активационной проводимости в одномерных наноструктурах.

### **3.2.1. Энергетическое строение ВС<sub>3</sub> нанотруб с вакансиями**

Для изучения изменения электронно-энергетической структуры за счет появления вакансии в углеродных нанотрубках с примесными атомами бора в соотношении 1:3 был проведен модельный эксперимент в рамках модели молекулярного кластера с применением квантово-химического метода MNDO для двух видов атомного упорядочения А и Б (рис. 3.1.2) [171, 172, 173]. Для исключения влияния краевых эффектов вакансия (V дефект) была расположена в центре кластера нанотрубки. Для оценки влияния дефекта на электронную структуру нанотрубки были созданы два варианта образования дефекта: 1) удаление с поверхности атома бора - V<sub>B</sub> дефект; 2) удаление с поверхности атома углерода - V<sub>C</sub> дефект. При этом важным для моделирования явления поэтапное его рассмотрение с момента образования, а не просто аксиоматическое его присутствие в структуре нанотрубки. Для построения механизма образования дефекта нами был смоделирован отрыв атома от поверхности нанотрубки. Для этого с шагом 0,1 Å выбранный атом двигался вдоль прямой, перпендикулярной к главной оси нанотрубки в направлении от нее до достижения стационарного значения энергии комплекса, что отождествлялось с полным разрывом химического и физического взаимодействия с поверхностью нанотрубки. Квантово-химическое моделирование отрыва происходило с условием оптимизации геометрии атомов, находящихся вблизи от удаляемого. Им были даны три степени свободы для воссоздания возможности свободного смещения из стационарных положений равновесия. Однако в ходе модельного эксперимента было установлено, что атомы не смещаются из первоначальных равновесных положений. Эта ситуация существенно отличает исследуемый процесс от аналогичного в углеродных нанотрубках, в которых наблюдалось

перемещение атомов к месту локализации вакансационного дефекта [46]. Сохранение такой стабильности структуры также может быть объяснено положительным влиянием примесных атомов бора на свойства рассматриваемых квазиодномерных наноструктур.

В таблице 3.2.1 представлены такие электронно-энергетические характеристики, как энергии ВЗМО и НВМО, а также определяемая как их разность ширина запрещенной щели, полученные с помощью исследований боросодержащих нанотрубок с V-дефектом. Энергия образования вакансии ( $E_d$ ) вычислялась по формуле:

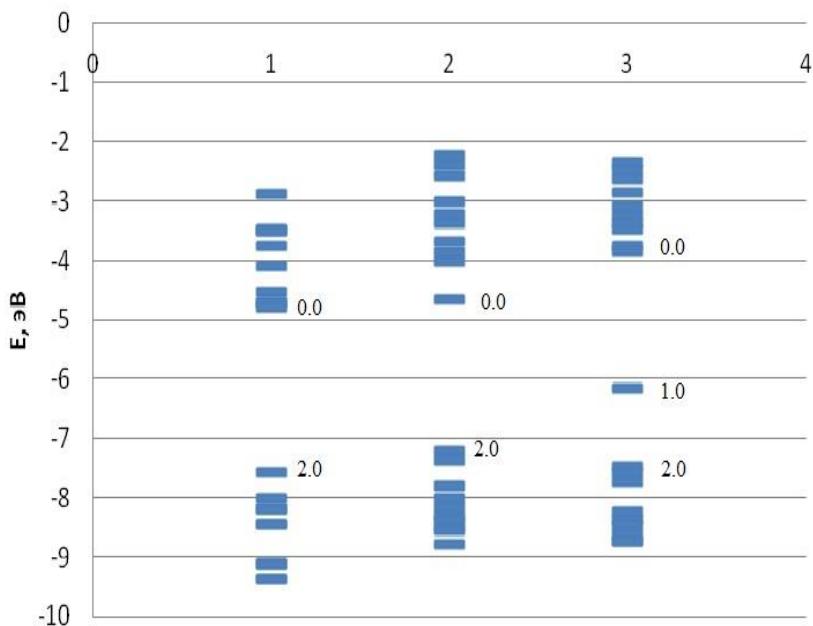
$$E_d = E_{BC_3} - (E_{def} + E_x) \quad (3.1)$$

где  $E_{BC_3}$  – энергия углеродной нанотрубки с примесными атомами бора,  $E_{def}$  – энергия той же нанотрубки, содержащей вакансию,  $E_x$  - энергия одиночного удаляемого с поверхности атома.

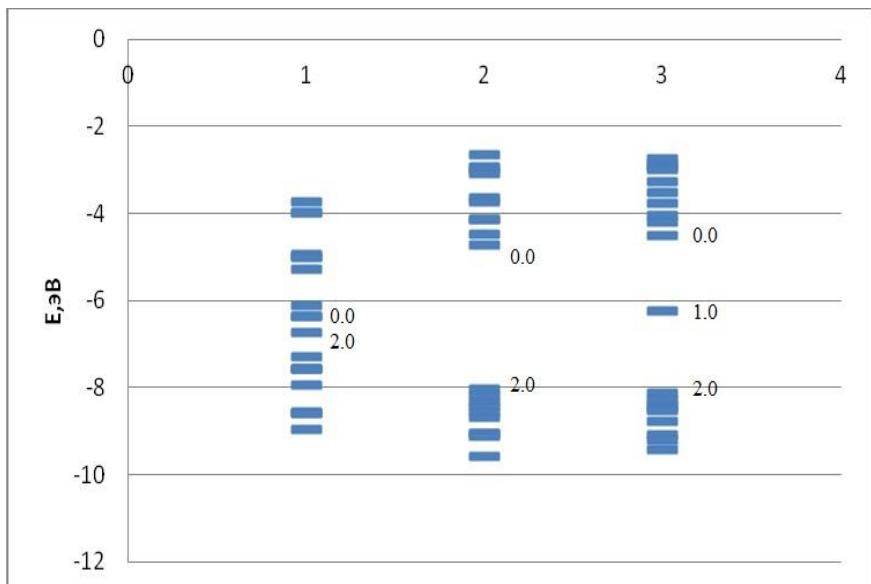
Удаление любого из вида атомов и, как следствие, образование вакансии приводит к тому, что меняются значения энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей для нанотрубок вида А. Появление вакансационного дефекта приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на 8% при появлении Vc дефекта и на 16 % при удалении атома бора. Данные значения ширины запрещенной зоны получены при расчете модели молекулярного кластера и отражают качественное изменение параметров, обусловленное меньшим размером кластера для экономии расчетного времени. При удалении атома бора из нанотрубки вида Б происходит поднятие дна зоны проводимости на 30%. Появление на поверхности второго вида нанотрубок вакансии на месте атома углерода приводит к существенному увеличению энергетической щели в три раза за счет опускания потолка валентной зоны на 20 % и поднятия дна зоны проводимости. Наглядно различия в энергетическом строении на примере одноэлектронных спектров  $BC_3$  нанотрубок видов А и Б с дефектами и без них приведены на рисунках 3.2.1 и 3.2.2.

В случае углеродных нанотрубок значения ширины запрещенной зоны, а соответственно и положения Е<sub>взмо</sub> и Е<sub>нвмо</sub> при введении V-дефекта не зависят от диаметра и остаются одинаковыми с допустимой точностью разброса значений [46, 174-177]. В этом случае имеет место только наличие зависимости между шириной запрещенной щели и диаметром нанотрубок.

Сравнивая механизмы появления вакансационных дефектов в чистых углеродных нанотрубках и содержащих примесные атомы бора, можно сделать вывод о различном характере протекания этих явлений. Но бесспорным является тот факт, что появление вакансии на поверхности нанотрубок приводит к изменению значений энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, что наиболее сильно отражено в случае ВС<sub>3</sub> нанотрубок вида Б. То есть с помощью введения вакансационного дефекта можно целенаправленно изменять проводящие свойства нанотрубок, а с помощью примесных атомов бора варьировать величину изменения ширины запрещенной зоны в одномерныхnanoструктурах.



**Рис. 3.2.1** Энергетическая структура ВС<sub>3</sub>(6,0) нанотрубок вида А на примере их одноэлектронных спектров: 1 – бездефектная нанотрубка; 2 - структура с одним удаленным атомом углерода; 3 - структура с удаленным атомом бора. Все расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с применением полуэмпирического метода MNDO.



**Рис. 3.2.2** Энергетическая структура  $\text{BC}_3(6,0)$  нанотрубок вида Б на примере их одноэлектронных спектров: 1 – бездефектная нанотрубка; 2 - структура с одним удаленным атомом углерода; 3 - структура с удаленным атомом бора. Все расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с применением полуэмпирического метода MNDO.

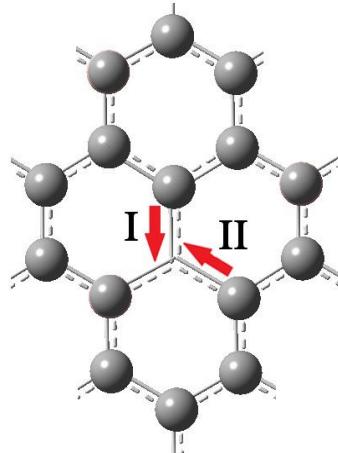
**Таблица 3.2.1.** Основные электронно-энергетические характеристики углеродных  $\text{BC}_3$  нанотруб (6,0) с примесными атомами бора, содержащими вакансии. Все расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с применением полуэмпирического метода MNDO.

Исследуемая нанотрубка	Вид А	Вид А с $V_c$ дефектом	Вид А с $V_B$ дефектом	Вид Б	Вид Б с $V_c$ дефектом	Вид Б с $V_B$ дефектом
$E_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	-7,56	-7,21	-6,15	-6,74	-8,03	-6,23
$E_{\text{НВМО}}$ , эВ	-4,79	-4,67	-3,84	-6,36	-4,73	-4,52
$\Delta E_g$ , эВ	2,77	2,54	2,31		0,38	3,3

### **3.2.2 Исследование процессов миграций вакансии для углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 25 %.**

Для лучшего понимания механизмов активационной проводимости в изучаемыхnanoструктурах, а именно углеродных нанотрубках с содержанием примесных атомов бора 25 % и двух вариантов взаиморасположения С и В атомов (трубки А и Б видов), выполнялось исследование перемещения вакансационного дефекта по поверхности нанотрубки с помощью модельного эксперимента. Миграция дефекта осуществлялась путем движения одного из ближайших атомов бора или углерода на место отсутствующего атома вдоль линии химической связи между ними в начальном положении равновесия (связь В-В или С-В). Для всестороннего изучения явления были выбраны два пути перемещения вакансии в соответствии с двумя неэквивалентными между собой химическими связями. Смысл неэквивалентности химических связей в нанотрубке можно интерпретировать следующим образом (обозначим связи как «I» и «II»). «I» - связь, лежащая на изгибающейся поверхности нанотрубки, а «II» – связи, находящиеся с двух сторон от искривления поверхности нанотрубки абсолютно симметрично для нанотрубок типа «зигзаг». На рисунке 3.2.3 стрелками показаны направления перемещения атомов углерода к вакансии, находящейся на месте атома бора, и обозначены соответственные типы связей. Для изучения изменения топологии поверхности в процессе миграции вакансии геометрия двух ближайших к В-дефекту соседей оптимизировалась. Как и при изучении электронной структуры нанотрубок с вакансией, при исследовании механизмов ее перемещения был использована модель молекулярного кластера (МК) в рамках расчетной квантово-химической схемы MNDO. Движение атома в направлении локализации вакансии означает, соответственно, ее перемещение на место атома и, как следствие, может описывать перемещение В-дефекта по всей поверхности нанотрубки. Как было показано в начале этой главы, атомы внутри углеродных нанотрубок с примесными атомами бора приобретают ненулевые заряды, что позволяет нам отождествлять движение вакансии как

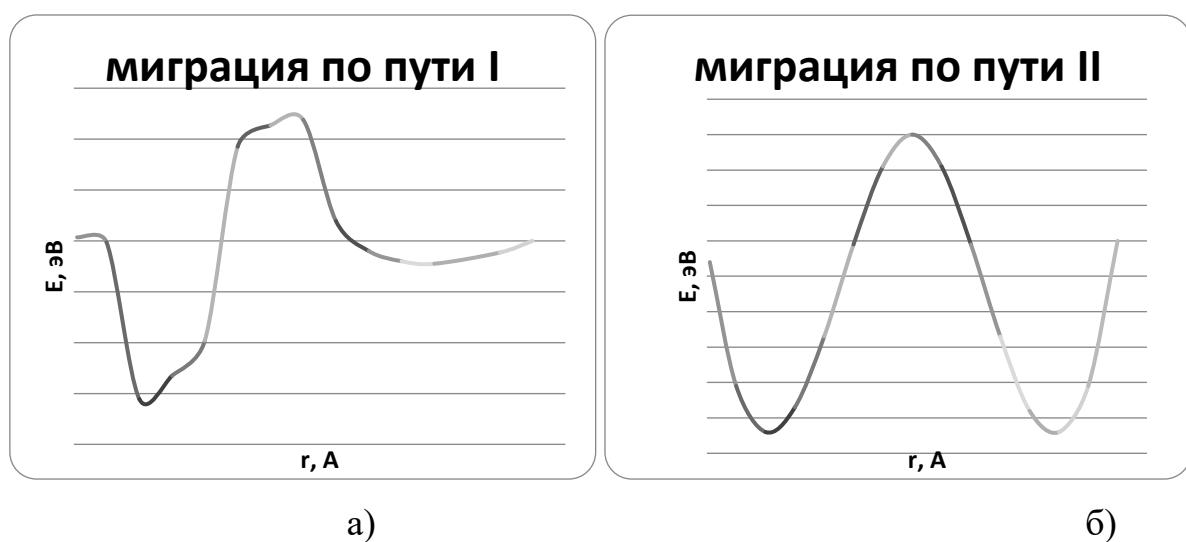
перемещение соответствующего иона бора или углерода. Такая интерпретация данного явления позволяет говорить нам о реализации активационной проводимости в бороуглеродных нанотрубках и проводить исследование ее механизма.



**Рис. 3.2.3** Перемещение атомов в направлении локализации вакансии по неэквивалентным химическим связям

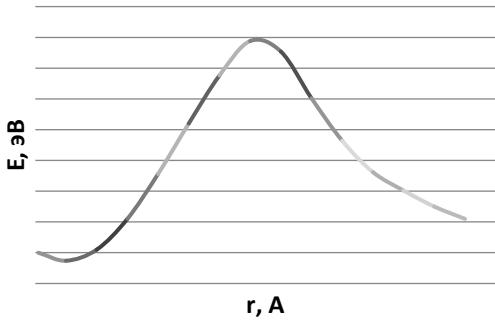
По результатам квантово-химических расчетов движения атомов на место локализации вакансии были получены поверхности потенциальной энергии, анализ которых позволил вычислить энергию активации ( $E_a$ ) исследуемых явлений. Приведенные на рисунках 3.2.4 и 3.2.5 профили позволяют наглядно продемонстрировать, как происходило вычисление  $E_a$ : она определялась как высота барьера, лежащего в области между двумя стационарными положениями, которым соответствуют минимумы на энергетической кривой. Такая структура с качественной точки зрения присуща и случаю движения вакансии по поверхности чистых углеродных нанотрубок [46]. Место стационарного положения вакансий одинаково для всех рассматриваемых случаев ее перемещения по поверхности  $BC_3$  нанотрубок. С количественной точки зрения на основании данных расчетов, приведенных в таблице 3.2.2, можно сказать, что величина энергии активации для нанотрубок типа А при миграции по пути I на 1 эВ меньше по сравнению с беспримесными УНТ и  $BC_3$  нанотрубками вида Б. Если перейти к значениям энергии активации перемещения по пути II, то можно увидеть абсолютный разброс полученных значений по всем видам нанотрубок. При этом наименьшая

величина  $E_a$  у бороуглеродных нанотрубок вида А, а наибольшая – у углеродных. Значение энергии активации в  $BC_3$  нанотрубках вида Б на 0,8 эВ выше, чем у нанотрубок вида А, но на 2,6 эВ ниже, чем у углеродных нанотрубок без примесных атомов бора [46]. А между  $BC_3$  нанотрубками вида А и чистыми углеродными тубулами разница энергий активации составила 3,4 эВ. Сравнение полученных значений и подробное описание разностей между ними приведено здесь для иллюстрации того, что реализация активационной проводимости и активация ее в углеродных нанотрубках с примесными атомами бора энергетически более выгодна, чем без них [170, 171, 177]. Это позволяет нам предположить, что на активационную проводимость одномерных углеродных наноструктур введение борных примесей оказывает положительный эффект. При этом более положительное влияние оказывает равномерное распределение атомов бора по поверхности нанотрубки, а не их локализация в одном месте, как это зачастую происходит в нанотрубках вида Б.



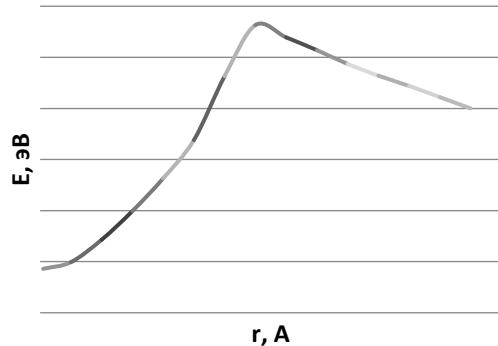
**Рис. 3.2.4.** Профили потенциальной энергии миграции вакансии по поверхности  $BC_3$  нанотрубок (6, 0) вида А: а) путь I; б) путь II.

### Миграция путь I



a)

### Миграция путь II



б)

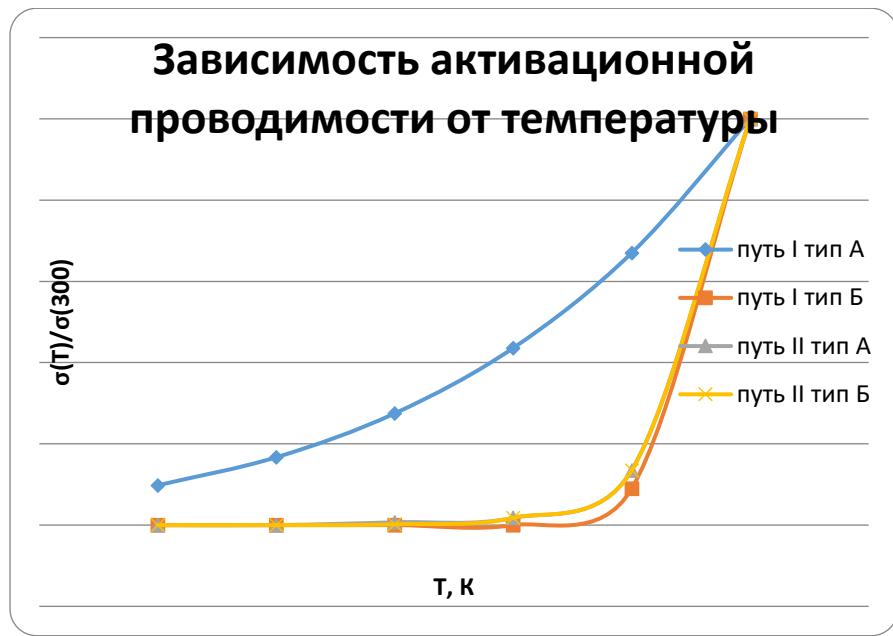
**Рис.3.2.5.** Профили потенциальной энергии миграции вакансии по поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок (6, 0) вида Б: а) путь I; б) путь II..

Полученные по результатам расчетов энергии активации с учетом описанного выше моделирования процессов перемещения вакансии могут быть полезны для исследования зависимости активационной проводимости от температуры в рамках приближения жесткой решетки по формуле [111]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.2)$$

где  $\sigma_0$  – константа, не зависящая от температуры,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. Существенным условием применимости данной формулы является условие  $kT \ll E_a$ , для пренебрежения температурной зависимостью величины  $E_a$ .

На рисунке 3.2.6 представлена зависимость относительной проводимости  $\sigma(T)/\sigma(300)$  от температуры. Из полученных графиков видно, что независимо от пути перемещения вакансии все они имеют схожий вид. Единственное отличие представляет собой вид зависимости для пути I для  $\text{BC}_3$  (6,0) нанотрубок вида А.



**Рис. 3.2.6.** Зависимость относительной активационной проводимости (6, 0) нанотруб от температуры.

**Таблица 3.2.2.** Активационные энергии миграций V-дефектов ( $E_a, \text{ эВ}$ ).  $E_a^A$ - энергии активации для бороуглеродных нанотрубок А вида;  $E_a^B$ -значение энергии активации для  $\text{BC}_3$  нанотрубок вида Б;  $E_a^C$ -значение энергии активации для чистых углеродных нанотрубок [46]

Путь миграции	$E_a^A, \text{ эВ}$	$E_a^B, \text{ эВ}$	$E_a^C, \text{ эВ}$
I	2,38	3,44	3.40
II	0,84	1,63	4.12

По результатам сопоставления энергий активации наиболее эффективно активационная проводимость будет реализовываться в  $\text{BC}_3$  нанотрубках вида А. Введение вакансационного дефекта приводит к дополнительному перераспределению электронной плотности с приобретением соседними атомами положительных и отрицательных зарядов. Следовательно, движение вакансий можно отождествить с перемещением ионов В или С по поверхности нанотрубки. Температурная зависимость активационной проводимости инвариантна к наличию или отсутствию примесных атомов бора. Но

уменьшение значений энергии активации для углеродных нанотрубок с примесными атомами бора относительно чистых свидетельствует, что с помощью введения примесных атомов можно сделать изучаемый процесс энергетически более выгодным, а, следовательно, и более вероятным.

### **3.3. Выводы о влиянии примесных атомов бора на электронные свойства углеродных нанотрубок.**

1. При определении влияния примесных атомов бора на электронные свойства углеродных нанотрубок можно заключить, что при равновесной концентрации атомов В и С в нанотрубке она становится узкощелевым полупроводником, при этом сохраняя ширину энергетической щели в исследуемом диапазоне независимо от диаметра. Для чистых углеродных нанотрубок типа «зигзаг», также относящихся к классу полупроводников, наблюдается иная ситуация – при увеличении диаметра уменьшается ширина запрещенной зоны. С точки зрения управления сорбционными свойствами такое постоянство величины энергетической щели является положительным эффектом, поскольку предсказанные эффекты будут справедливы для любого диаметра нанотрубок с содержанием примесных атомов 50%. Также было обнаружено, что при распределении электронной плотности в системе бор-углерод в рамках рассматриваемого фрагмента нанотрубок, бор выступает в качестве донора с положительным зарядом, приобретаемым вследствие локализации электронной плотности вблизи атомов углерода.

2. В результате проведенных исследований электронного строения углеродных нанотрубок типа «зигзаг» с содержанием примесных атомов бора 25 % было установлено, что они по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения вида А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях, для вида Б. Как и в случае с ВС нанотрубками, в ВС<sub>3</sub> наноструктурах атом бора выступает донором, смещаю электронное облако в сторону атома углерода.

Однако заряд на последнем оказывается меньше, чем в случае равновесной концентрации атомов В и С. Все проведенные расчеты подтвердились сходимостью результатов, полученных двумя различными методами – MNDO и DFT. Таким образом, было установлено, что даже за счет изменения взаимного расположения атомов бора в углеродной нанотрубке возможно осуществлять управление электронными характеристиками нанотрубок, что, как следствие, повлечет за собой и влияние на механизмы сорбции на них различных веществ.

3. Углеродные нанотрубки, содержащие в каждом гексагоне один замещающий атом бора, являются узкощелевыми полупроводниками или полуметаллами. Анализ изменения ширины запрещенной щели от диаметра показал отличие от углеродных нанотрубок  $BC_3$  вида А, показывающего уменьшение  $\Delta E_g$  с увеличением диаметра, так и от ВС нанотрубок и  $BC_3$  нанотрубок вида Б, в которых данная зависимость отсутствует, поскольку в  $BC_5$  нанотрубках вид ее зависимости носит периодический характер.

4. На основании проведенных модельных экспериментов можно установить приведенные ниже основные выводы. Тип «зигзаг» углеродных нанотрубок с замещенными атомами бора относится к узкощелевым полупроводникам, а «кресло» - к диэлектрикам. Для нанотрубок, в которых содержание замещающих атомов бора ниже 25% происходит рост ширины запрещенной зоны. Объяснением этому может служить гетероструктура и возникающая в ней неоднородность зарядового распределения, обусловленные появлением замещающих атомов бора. Они являются центрами положительных зарядов в нанотрубке, а электронная плотность смещается в сторону атомов углерода. При увеличении концентрации замещающих атомов бора до 50% наблюдается уменьшение запрещенной зоны до практически нулевых значений. То есть за счет введения замещающих атомов бора становится возможным осуществлять управление шириной запрещенной зоны и электронными свойствами углеродных нанотрубок,

доказанная с помощью модельных экспериментов и сопоставления их результатов с данными реальных наблюдений.

5. Установлено, что при появлении на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, вакансационного дефекта, происходит изменение ширины запрещенной зоны по сравнению с бездефектными структурами. Различие уровней потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для различных типов атомного упорядочения в боросодержащих нанотрубках указывает на то, что управление сорбционными и проводящими свойствами возможно не только за счет различных концентраций примесных атомов бора, но и их взаимной ориентации с атомами углерода на поверхности нанотрубки

6. По результатам сопоставления энергий активации наиболее эффективно активационная проводимость будет реализовываться в  $\text{BC}_3$  нанотрубках вида А. Введение вакансационного дефекта приводит к дополнительному перераспределению электронной плотности с приобретением соседними атомами положительных и отрицательных зарядов. Следовательно, движение вакансий можно отождествить с перемещением ионов В или С по поверхности нанотрубки. Температурная зависимость активационной проводимости инвариантна к наличию или отсутствию примесных атомов бора. Но уменьшение значений энергии активации для углеродных нанотрубок с примесными атомами бора относительно чистых свидетельствует, что с помощью введения примесных атомов можно сделать изучаемый процесс энергетически более выгодным, а, следовательно, и более вероятным.

## **ГЛАВА 4**

### **УПРАВЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОТНОШЕНИИ ГАЗОФАЗНЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА**

После изучения влияния примесных атомов бора на электронную структуру углеродных нанотрубок, становится интересным установить, как с их помощью можно управлять сорбционными свойствами рассматриваемых одномерныхnanoструктур. Исследованы механизмы взаимодействия атомов и молекул некоторых газов и определены основные физико-химические и электронные свойства изучаемых явлений. Сделан вывод о влиянии концентрации атомов бора и их взаимной ориентации с углеродом в нанотрубках на процессы адсорбции [178]. Проведено исследование возможности создания на основе рассматриваемых nanoструктур газофазных композитов путем регулярного присоединения атомов газовой фазы. Обсуждается влияние примесных атомов бора на управление процессами адсорбции и локализацией адсорбционных центров на поверхности боросодержащих нанотрубок. Проводится сравнительный анализ основных электронно-энергетических характеристик, рассматриваемых nanoструктур.

#### **4.1. Исследование возможности управления процессами сорбции на примере ВС нанотрубок (n, n) типа**

##### **4.1.1. Управление сорбционными свойствами ВС нанотрубок в отношении некоторых газовых атомов**

Последние полвека происходит интенсивный поиск способов уменьшения выбросов ядовитых газов (угарного и углекислого) в атмосферу. Одним из направлений в данных исследованиях является переход к новым источникам энергоносителей [91]. В данную область входят «зеленые технологии», развитие и совершенствование которых является для ученых

важной и актуальной задачей. Водородное топливо в контексте решаемых задач становится наиболее вероятным кандидатом на замещение современных энергоносителей [91, 92]. Ведь водород – самый распространенный во Вселенной элемент, его энергоемкость на единицу массы максимальны, а в результате горения происходит только образование воды [93]. Главными препятствиями на пути повсеместного распространения водородного топлива являются затруднения, связанные с его хранением и транспортировкой. Решения данных проблем описаны в многочисленных работах, как правило относящихся к физическим или химическим областям знаний [94]. Среди предложенных наиболее эффективным способом хранения водорода выглядит использованием наноструктурированных материалов. Для определения возможности применения в качестве водородных хранилищ, были проведены исследования широкого класса наноматериалов с различным содержанием углерода и бора в них [95-101].

Было установлено, что добавление бора препятствует окислению углеродных нанотрубок и повышает их коррозионную стойкость [102]. Для создания бороуглеродных нанотрубок были предложены две хорошо зарекомендовавшие себя технологии [103]: проведение реакции замещения в присутствии катализаторов части атомов углерода на бор в уже готовых нанотрубках (*ex-situ*) и использование боросодержащих прекурсоров в процессе роста нанотрубок (*in-situ*). Поскольку углеродные нанотрубки зарекомендовали себя в качестве эффективного адсорбента водорода, интересной задачей является сопоставление результатов по взаимодействию его с нанотрубками, содержащими определённые количества замещенных атомов бора и выявить наиболее перспективный для использования в качестве газовых хранилищ наноматериал.

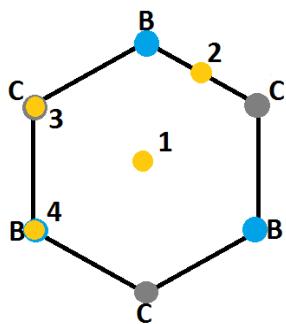
При стандартных условиях ( $10^6$  Па и 303 К) оказалось, что эффективнее всего водород поглощается бороуглеродными нанотрубками (0,157% мас.), затем идут одностенные углеродные нанотрубки (0,022% мас.), а наименее эффективны многостенные нанотрубки (0,02% мас.). Как правило, между

углеродными нанотрубками и кислородом имеет место физическая адсорбция. То есть при необходимости создания водородных хранилищ на основе УНТ требуется привлечение дополнительных энергетических затрат, например, за счет особых температурных условий. Поэтому при комнатных температурах их использование в качестве водородных хранилищ невыгодно. Также установлено, что изменение давления незначительно влияет на поглощение водорода [103]. Зарядовое распределение на поверхности нанотрубки является одним из важных факторов, влияющих на успешное протекание адсорбции. Формирование гетероструктуры на поверхности боросодержащих нанотрубок способствует возрастанию эффективности изучаемого процесса, как это отмечено в работе Висванатхана (Viswanathan et al) [104]. В рассматриваемом процессе в качестве гетероатомов выступают атомы бора [105]. Даже наличие 2% атомов бора может вызывать существенные изменения в физико-химических свойствах нанотрубок. Введение атомов бора нарушает упорядоченность углероднойnanoструктуры и приводит к образованию дополнительных адсорбционных центров. Проведение подробного модельного эксперимента позволит выявить основные закономерности данных процессов и предсказать наиболее эффективную концентрацию примесных атомов бора, которые будут способствовать управлению сорбционными процессами.

Объектом исследования на этом этапе была выбрана однослойная ВС нанотрубка (то есть концентрация атомов бора и углерода составляла 1:1) типа «кресло» для изучения взаимодействия ее внешней поверхности с атомарным водородом [179, 180, 181, 182]. Теоретическое исследование присоединения атома Н на поверхность нанотрубок, содержащих в равных долях атомы бора и углерода, проводилось с применением полуэмпирического метода квантовой химии MNDO в рамках модели МК, поскольку ранее они хорошо зарекомендовали себя при изучении аналогичных процессов в чистых УНТ. Кластер изучаемой нанотрубки состоял из пяти рядов гексагонов в длину и, в соответствии с выбранной хиральностью, шестью гексагонами по периметру.

Для компенсации оборванных на границе кластера химических связей для отсутствия их влияния на адсорбирование газофазных атомов, границы нанотрубки насыщались псевдоатомами, в роли которых выступали атомы водорода. Длина связи «бор-углерод»  $R_{B-C}=1.44$  Å.

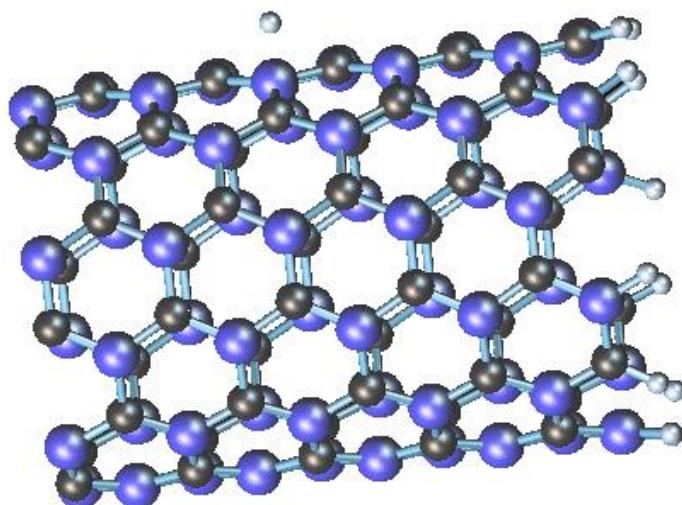
Для моделирования процесса адсорбции атомарного водорода, выбранный атом располагался в четырех различных позициях над поверхностью нанотрубки: 1) над гексагоном, приближаясь к его центру, 2) адсорбционный центр располагался в середине связи между атомами нанотрубки, 3) над атомом С поверхности нанотрубки, 4) аналогично варианту 3, только над атомом В. (рис.4.1.1).



**Рис. 4.1.1** Рассматриваемые варианты расположения атома Н над поверхностью ВС нанотрубки.

Атом водорода всегда присоединялся к адсорбционному центру, находящемуся в центре кластера, например, атомам В или С для двух последних вариантов расположения, для исключения воздействия оборванных связей на границе кластера. На рисунке 4.1.2 представлен молекулярный кластер углеродной нанотрубки с примесными атомами бора, и приближающийся к нему атом Н. Адсорбция атома Н была исследована с применением метода координаты реакции, при котором на каждом шаге приближения к нанотрубке по перпендикуляру к ее поверхности фиксируются энергетические характеристики моделируемого комплекса из одиночного атома и одномернойnanoструктуры. Для получения достоверной картины исследуемого явления выполнялась оптимизация геометрии системы на каждом шаге. В результате проведенного модельного эксперимента на

основании полученных данных были построены профили потенциально энергии процессов, представленные на рисунке 4.1.3. Вид энергетической кривой, а именно наличие на ней минимума, свидетельствует об образовании стабильной связи между нанотрубкой и адатомом, а расстояние, на котором он находится, соответствует длине химической связи между исследуемым атомом Н и теми атомами, из которых состоит поверхность нанотрубки (В или С). Эти обстоятельства, в совокупности со значением энергии адсорбции, позволяют нам сделать вывод о том, что в рассматриваемом процессе будет иметь место химическая адсорбция водорода на поверхность ВС нанотрубки. В таблице 4.1.1 представлены основные характеристики этого процесса.



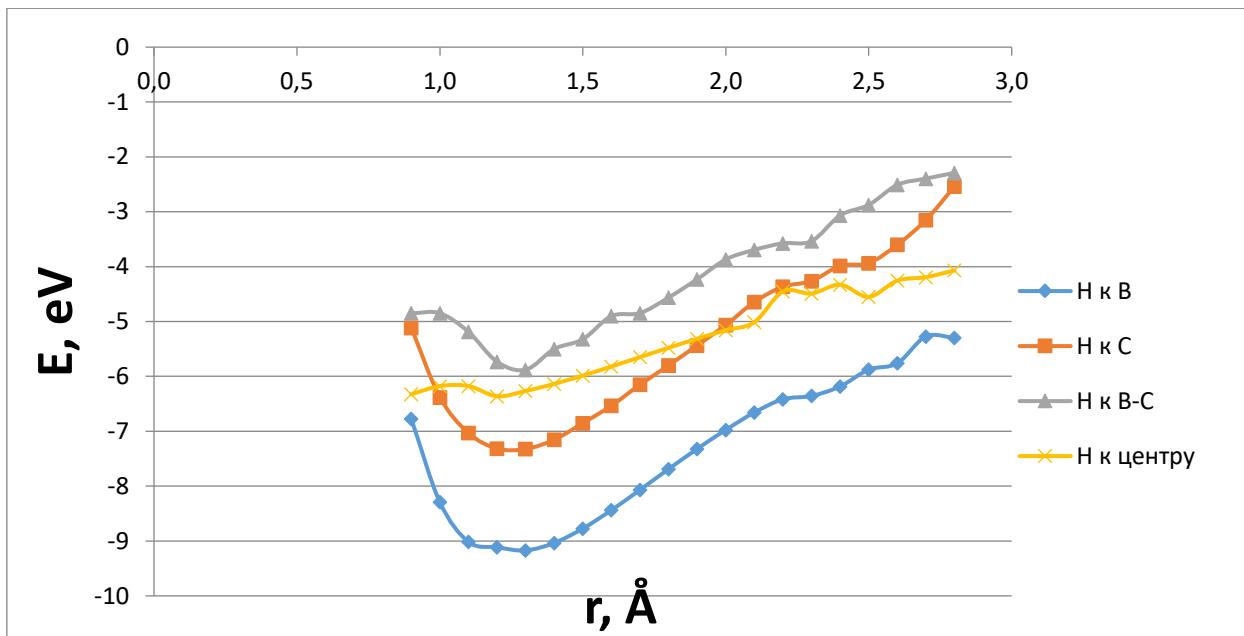
**Рис. 4.1.2** Кластер ВС нанотрубки (6,6) с атомом Н, присоединяющимся к ее поверхности.

В двух оставшихся случаях механизм адсорбции моделировался таким же способом, как и при выборе в качестве адсорбционного центра атомов поверхности нанотрубки. Только в этих случаях приближение атома Н осуществлялось к фиктивному атому, обозначающему местоположение адсорбционного центра. Построенные профили потенциальной энергии оказались качественно подобны двум описанным выше, это проиллюстрировано на рисунке 4.1.3, что также позволило нам предположить,

что и в этих случаях имеет место химическая адсорбция. В таблице 4.1.1 представлены электронно-энергетические характеристики рассматриваемых явлений. При образовании адсорбционного комплекса возникает перераспределение электронной плотности ( $\Delta\rho_{\text{ад}}$ ) от атома водорода к поверхности нанотрубки с образованием за счет смещения электронного облака положительно заряженного иона  $\text{H}^+$ , который может быть отождествлен с протоном. Указанное свойство адатома, появляющееся в ходе присоединения, дает нам возможность прогнозировать использование углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве элементов наноэлектронных приборов с протонной проводимостью.

**Таблица 4.1.1** Основные параметры присоединения атома Н к углеродным боросодержащим нанотрубкам ВС типа: 1) адсорбционным центром является центр гексагона, 2) адатом находился над серединой связи между атомами нанотрубки, 3) над атомом С поверхности нанотрубки, 4) аналогично варианту 3, только над атомом В;  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия, Å

Варианты адсорбции	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
1	1,3	9,17
2	1,2	7,3
3	1,3	5,87
4	1,2	6,36



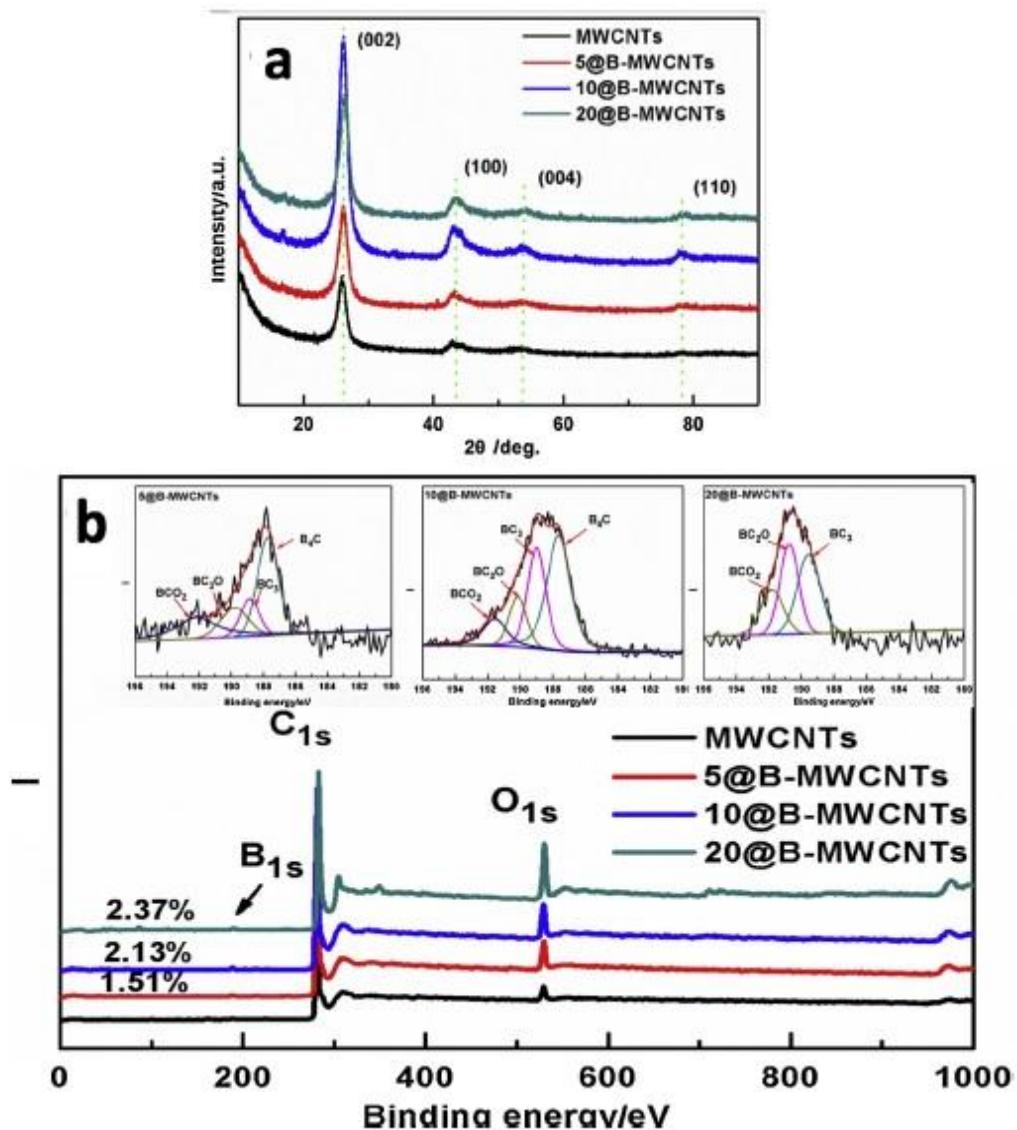
**Рис. 4.1.3** Энергетические кривые взаимодействия атомарного водорода с углеродной боросодержащей нанотрубкой ВС типа. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Н над НТ.

Восстановление кислорода – одна из важных задач, стоящих перед современной химической промышленностью. Поэтому поиск катализаторов данных процессов становится актуальной исследовательской задачей [110]. Среди материалов, способных успешно адсорбировать и восстанавливать кислород, наиболее эффективна платина. Однако, данное вещество является дорогостоящим и поэтому исследователи занимаются поиском его заменителя, обращая свое внимание и на наноструктурированные материалы. Исследовательская группа Ченга (Cheng Y. et al.) провела эксперимент, в котором показала эффективность использования в качестве такого наноматериала углеродные нанотрубки с замещающими углерод атомами бора. Однако, точного объяснения механизма данной реакции представлено не было.

Для проведения эксперимента, описанного в [110], углеродные нанотрубки насыщались бором отжигом их в борной кислоте. После этого несколько часов проводилось насыщение нанотрубок кислородом. Очищение от продуктов реакции происходило за счет очистки азотом и водным потоком.

Методы ПЭМ и рентгеновской дифракции были использованы для изучения физико-химических свойств получаемых наноструктур. В качестве эталонных использовались чистые углеродные нанотрубки. Они также подвергались отжигу и насыщению кислородом, только при проведении отжига не добавлялась борная кислота. Морфология и топология нанотрубок после насыщения бором не претерпела существенных изменений по сравнению с эталоном.

Сопоставление результатов исследований, проведенных с помощью рентгеновской дифракции показало, что при появлении замещающих атомов бора, процесс поглощения кислорода происходит эффективнее, чем в чистых углеродных нанотрубках. (см. рис. 4.1.4).



**Рис. 4.1.4.** а) дифрактограммы нанотрубок; б) полученные спектры чистых углеродных и боросодержащих нанотрубок.

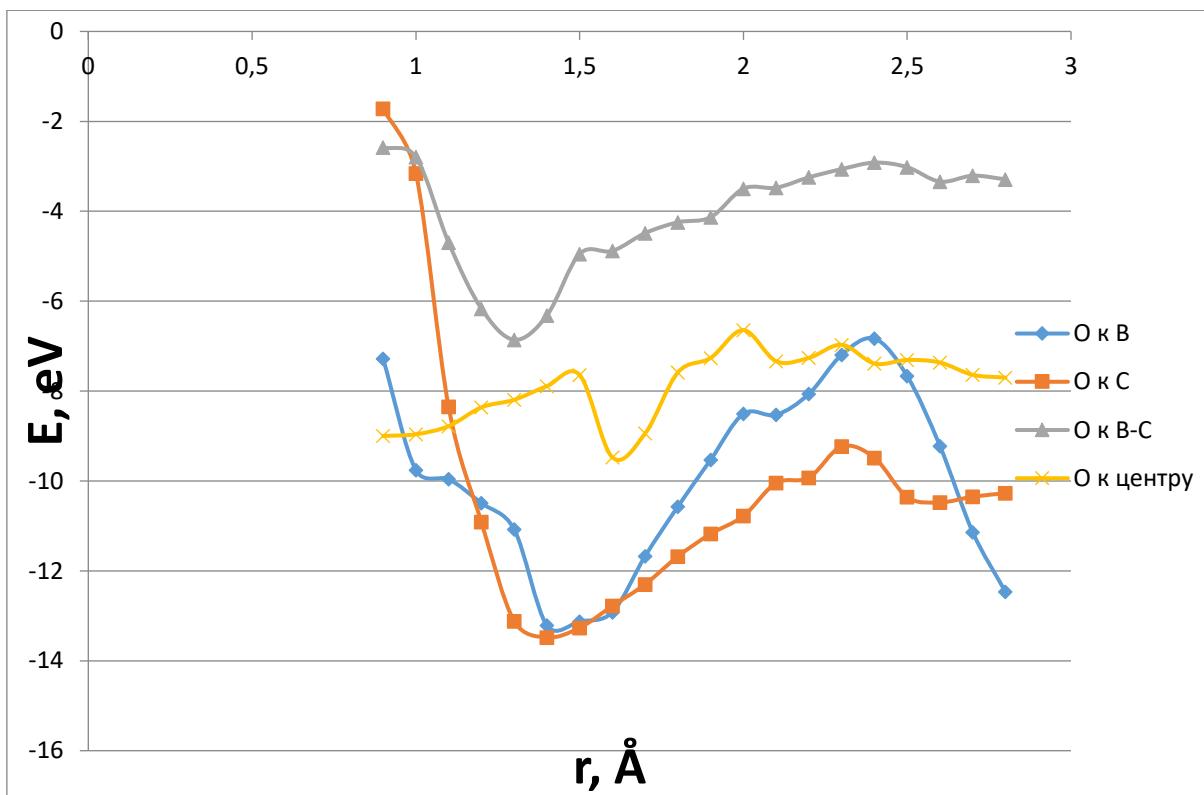
Как показал эксперимент и последующее изучение наноматериалов, содержание замещающих атомов бора положительно влияет на присоединение кислорода к нанотрубке и делает возможным его последующее восстановление [110]. Улучшение хемосорбции атомарного и молекулярного кислорода по сравнению с беспримесными наноструктурами может быть объяснено появлением гетероструктур на поверхности  $BC_n$  нанотрубок, приводящих к перераспределению электронной плотности. Тем не менее, точно описать все явления, обуславливающие успешное протекание процесса адсорбции кислорода на поверхность содержащих бор углеродных нанотрубок и выяснение различия изучаемого процесса с аналогичным для чистых углеродных наноструктур крайне затруднительно без проведения квантово-химических расчетов.

На первом этапе, по аналогии с изучением механизма присоединения водорода к внешней поверхности  $BC$  нанотрубок, исследовалось взаимодействие атома О с этим видом нанотрубок [183]. Для моделирования механизмов адсорбции кислорода на поверхность углеродных нанотрубок с примесными атомами бора был выбрана модель МК и полуэмпирическая квантово-химическая схема MNDO. Модельный эксперимент по присоединению атомарного кислорода к нанотрубке был выполнен по аналогии с механизмом исследования сорбции атома Н.

По результатам квантово-химических вычислений возможно оценить динамику протекания процесса адсорбции. Как правило, это делается с помощью анализа энергетических кривых, в нашем случае, описывающих с энергетической точки зрения адсорбцию атома О на внешнюю поверхность углеродных нанотрубок с примесными атомами бора. Для процессов сорбции подтверждением факта взаимодействия адатома с поверхностью является возникновение на графике ППЭ минимума, соответствующего образованию химической или физической связи, и находящегося на характерной для связи

длине от поверхности нанотрубки. При этом отличительной особенностью адсорбирования кислорода на поверхность ВС нанотрубки является появление на энергетических кривых потенциального барьера, лежащего перед минимумом энергии. Вид энергетических кривых, приведенных на рисунке 4.1.5, а именно характерный минимум, позволили предположить, что атом кислорода будет успешно адсорбироваться на поверхности ВС нанотрубки. Наиболее вероятными адсорбционными центрами являются атомы поверхности нанотрубки, поскольку при взаимодействии с ними достигаются наибольшие глубины потенциальных ям. Дистанция взаимодействия и соотносимая с ним энергия адсорбционного комплекса соответствуют механизму химической адсорбции атомарного кислорода на поверхность нанотрубки.

При локализации адсорбционного центра внутри гексагона (вариант 4) расстояние адсорбции составляет 1,6 Å. Если атом кислорода приближался к центру связи между атомами В и С, также наблюдалась химическая адсорбция на расстояниях, сопоставимых с аналогичными для вариантов сорбции на атомы, но с меньшей величиной энергии адсорбции. В таблице 4.1.2 приведены основные электронно-энергетические и физико-химические параметры исследуемых процессов.

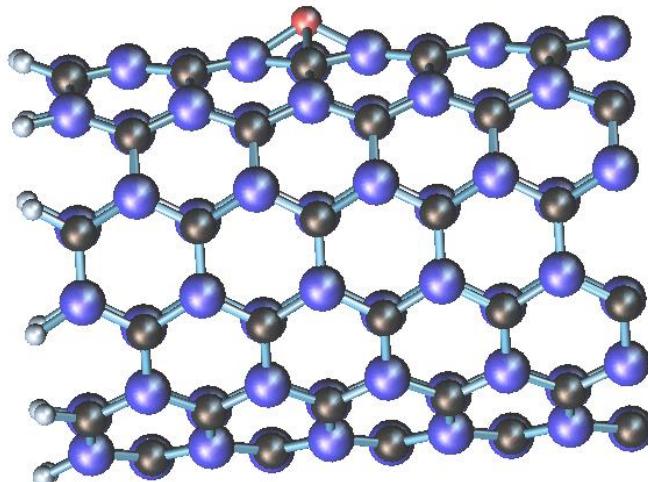


**Рис. 4.1.5.** Энергетические кривые взаимодействия атомарного кислорода с углеродной боросодержащей нанотрубкой ВС типа. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению О над НТ.

**Таблица 4.1.2.** Основные параметры присоединения атома О к углеродным боросодержащим нанотрубкам ВС типа: 1) на атом С поверхности нанотрубки, 2) аналогично варианту 1, только над атомом В, 3) адсорбционный центр располагался в середине связи между атомами нанотрубки, 4) над гексагоном, приближаясь к его центру;  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия, Å;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации, эВ.

Варианты адсорбции	$E_{\text{акт}}$	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
О к В	5,63	1,4	13,21
О к С	1,04	1,4	13,48
О к В-С	4,24	1,3	6,85
О к центру	1,06	1,6	9,48

Для случаев приближения атома О к центру связи или гексагона было установлено, что адатом, начиная с расстояния 2,4 Å начинает смещаться к центру гексагона и образовывает связь между двумя атомами бора, находясь от каждого из них на расстоянии 1,48 Å. При этом образуется мостиковая надстройка, показанная на рисунке 4.1.6.



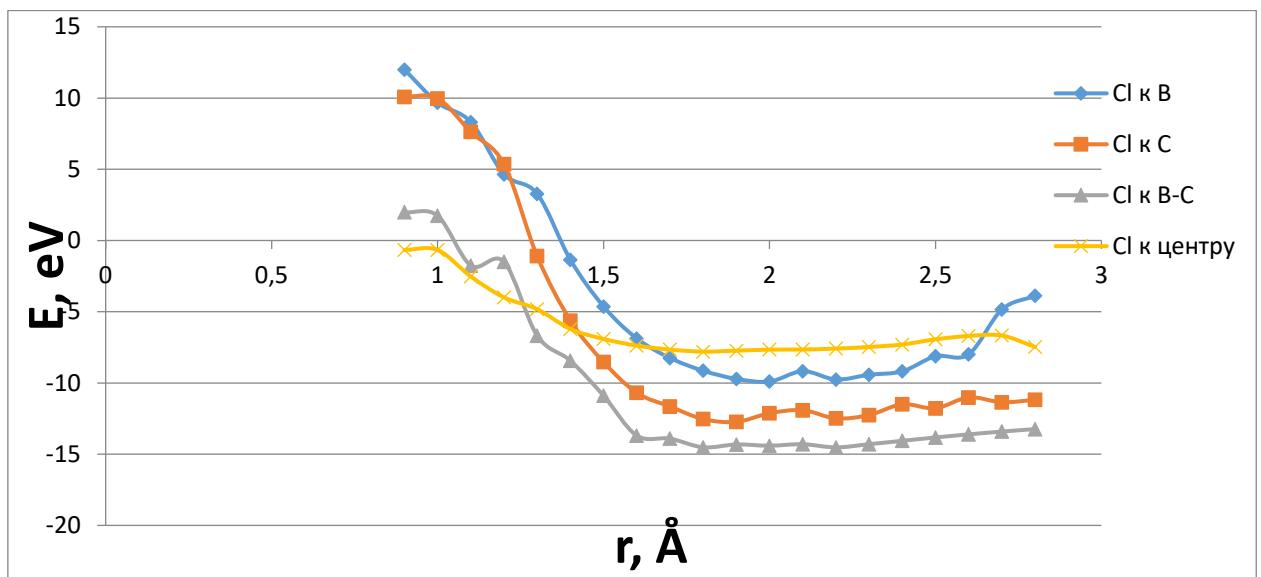
**Рис.4.1.6** Кластер углеродной боросодержащей ВС НТ с присоединенным кислородом.

#### **4.1.2. Изучение возможности сорбции вредных газов на поверхность бороуглеродных нанотрубок типа ВС.**

Далее нами было проведено исследования возможности использования ВС нанотрубок в качестве уловителей для вредного газа - хлора [184]. Условия модельного эксперимента для адсорбции хлора были тождественны тем, что применялись при изучении взаимодействия углеродных нанотрубок с замещающими атомами бора и других газовых атомов. Для проведения расчетов также была выбрана модель МК и метод MNDO. Расположение адсорбционных центров и сам процесс адсорбирования выбирались и моделировались также, как и в для кислородного и водородного атомов.

На рисунке 4.1.7 приведены профили поверхности потенциальной энергии, основные параметры процесса (энергия и расстояние адсорбции) указаны в таблице 4.1.3. Исходя из полученных данных и графиков, можно

сделать вывод, что адсорбция в случае атома Cl реализуется на расстоянии, большем, чем для двух других рассматриваемых атомов.



**График 4.1.7.** ППЭ адсорбции атомарного хлора на поверхность углеродных (6, 6) нанотрубок с примесными атомами бора типа ВС. Справа отмечено обозначение каждой кривой соответственно положению Cl над НТ.

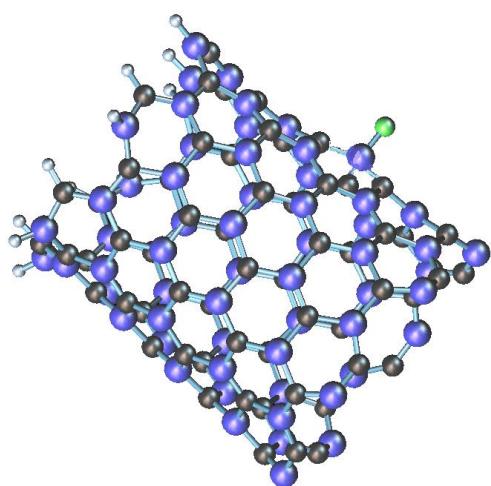
**Таблица 4.1.3.** Основные параметры присоединения атома Cl к углеродным боросодержащим нанотрубкам ВС типа: 1) на атом С поверхности нанотрубки, 2) аналогично варианту 1, только над атомом В, 3) адсорбционный центр располагался в середине связи между атомами нанотрубки, 4) над гексагоном, приближаясь к его центру;  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия, Å.

Варианты адсорбции	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
1	2	9,90
2	1,9	12,73
3	1,8	14,5

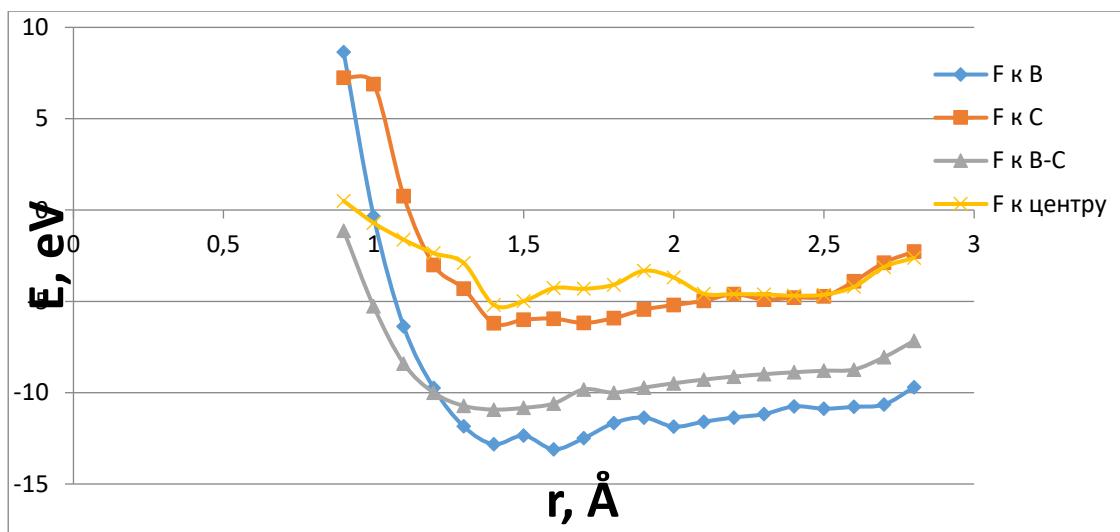
4	1,8	7,80
---	-----	------

Изображенные на рисунке 4.1.1 адсорбционные центры также использовались при моделировании взаимодействия атомарного фтора с бороуглеродной нанотрубкой [185]. Для проведения расчетов также была выбрана модель МК и метод MNDO.

На рисунке 4.1.9 показаны профили поверхности потенциальной энергии, получении при модельном эксперименте по взаимодействию ВС нанотрубки и фтора. Из всех рассмотренных газовых атомов, взаимодействующих с ВС нанотрубкой, атомарный фтор наиболее эффективно адсорбируется на ее поверхности. Это происходит безбарьерно, что говорит об энергетической эффективности данного процесса. В талице 4.1.4 приведены основные характеристики изучения механизмов адсорбции фтора на поверхность ВС нанотрубки. Они свидетельствуют, что происходит образование стабильного адсорбционного комплекса и имеет место химическая адсорбция. Но из всех перечисленных вариантов расположения адсорбционных центров, его локализация у атома бора поверхности нанотрубки оказывается энергетически выгодной по сравнению с остальными. На рисунке 4.1.8 приведена модель, использующаяся при проведении квантово-химических расчетов. Из нее видно, что при наступлении факта взаимодействия атом В поверхности нанотрубки приподнимается на 0.2 Å в сторону атома фтора.



**Рис.4.1.8.** Модель взаимодействия атома фтора и бороуглеродной нанотрубки с 50% замещающих атомов бора.



**Рис. 4.1.9.** Энергетические кривые взаимодействия атома фтора и бороуглеродной нанотрубки с 50% замещающих атомов бора. Соотнесение локализации адсорбционного центра и кривой показаны в правой части графика.

**Таблица 4.1.4.** Основные параметры присоединения атома F к углеродным боросодержащим нанотрубкам BC типа: 1) на атом С поверхности нанотрубки, 2) аналогично варианту 1, только над атомом В, 3) адсорбционный центр располагался в середине связи между атомами нанотрубки, 4) над гексагоном, приближаясь к его центру;  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия, Å

Варианты адсорбции	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
$F \text{ к } B$	1,6	13,10
$F \text{ к } C$	1,4	6,20
$F \text{ к } B-C$	1,4	10,92
$F \text{ к центру}$	1,4	5,19

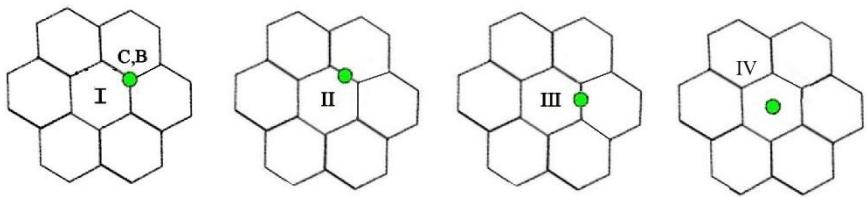
## **4.2. Исследование возможности управления адсорбцией на поверхности углеродных ВС<sub>3</sub> нанотрубок с примесными атомами бора типа "зигзаг"**

### **4.2.1. Управление сорбционными свойствами ВС<sub>3</sub> нанотрубок в отношении некоторых газовых атомов и молекул**

Для определения возможности с помощью примесных атомов бора управлять присоединением атомов водорода к углеродным нанотрубкам было проведено исследование присоединения атома Н к ВС<sub>3</sub> нанотрубкам видов А и Б, описанных в главе 3, и проведено сравнение полученных результатов с другими видами боросодержащих нанотрубок, а также чистыми углеродными нанотрубками [186, 178, 187, 188, 189-191, 192, 193].

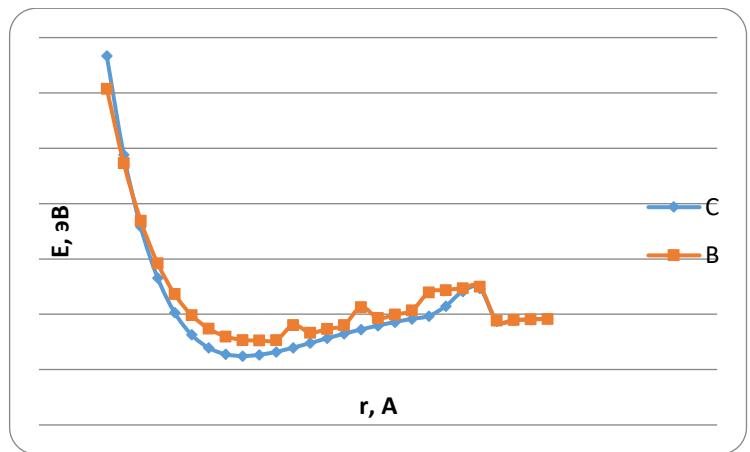
Взаимодействие водорода и выбранного участка поверхности нанотрубки исследовалось в рамках модельного эксперимента. Изучение локальных процессов делает правомерным и целесообразным применение модели молекулярного кластера. Моделируемый кластер представлял фрагмент нанотрубки типа «зигзаг», обладающей цилиндрической симметрией и содержащей 6 гексагонов по периметру. В соответствии с указанными в третьей главе вариантами атомного упорядочения видов А И Б, в изучаемых кластерах также были смоделированы эти виды.

Водород приближался к нанотрубке в местах, отмеченных зеленым маркером на рисунке 4.2.1: I) атомы поверхности нанотрубки, II) центр химической связи, находящейся под углом к главной оси нанотрубки, III) центр химической связи атомов, параллельной главной оси нанотрубки IV) центр гексагона. Выбор мест присоединения атомов водорода к нанотрубке выбирался не случайно, а в соответствии с предложенными другими авторами условиями модельного эксперимента, для сопоставления полученных результатов и подтверждения корректности используемых моделей, механизмов и методов исследования [46, 178, 188].

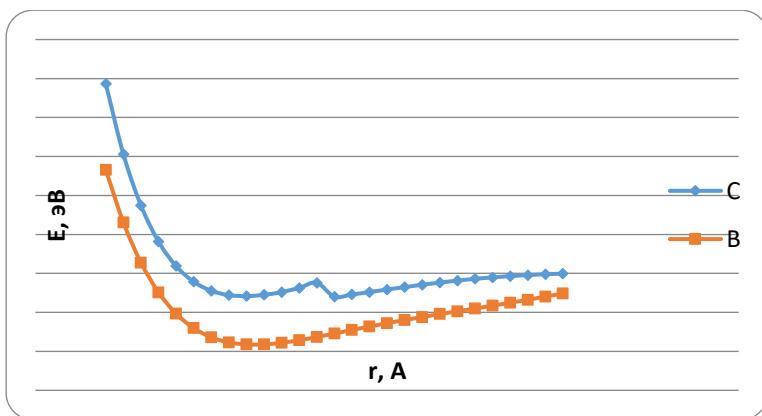


**Рис. 4.2.1.** Варианты присоединения атомарного водорода к  $\text{BC}_3$ -нанотрубке.

Более подробно рассмотрим случай взаимодействия атомарного водорода с углеродными нанотрубками, содержащими 25% замещающих атомов бора, при приближении атома Н к атому поверхности нанотрубки. Вородо двигался к атому поверхности вдоль перпендикуляра, проложенного через атом поверхности к главной оси нанотрубки. На рисунке 4.2.2 представлены иллюстрации проведенных квантово-химических расчетов в виде энергетических кривых моделируемых процессов. Наличие минимума на энергетических кривых соответствует образованию стабильного комплекса между бороуглеродной нанотрубкой, содержащей 25% замещающих атомов бора, и атомарным водородом. При этом было обнаружено смещение электронной плотности от адатома к нанотрубке во всех рассматриваемых вариантах, кроме того, в котором адсорбция происходит на борный атом нанотрубки вида Б. Также стоит отметить, что образованный адсорбционный комплекс « $\text{BC}_3$ -нанотрубка-атом Н» является метастабильным. Об этом свидетельствует представленный на рисунке 4.2.2 б график, а именно, положение энергетического минимума. При сопоставлении процессов адсорбции с аналогичными для боронитридных [188] и чистых углеродных нанотрубок оказалось, что присоединение атомарного водорода к  $\text{BC}_3$ -нанотрубкам происходит безбарьерно в отличие от других типов нанотрубок.



a)



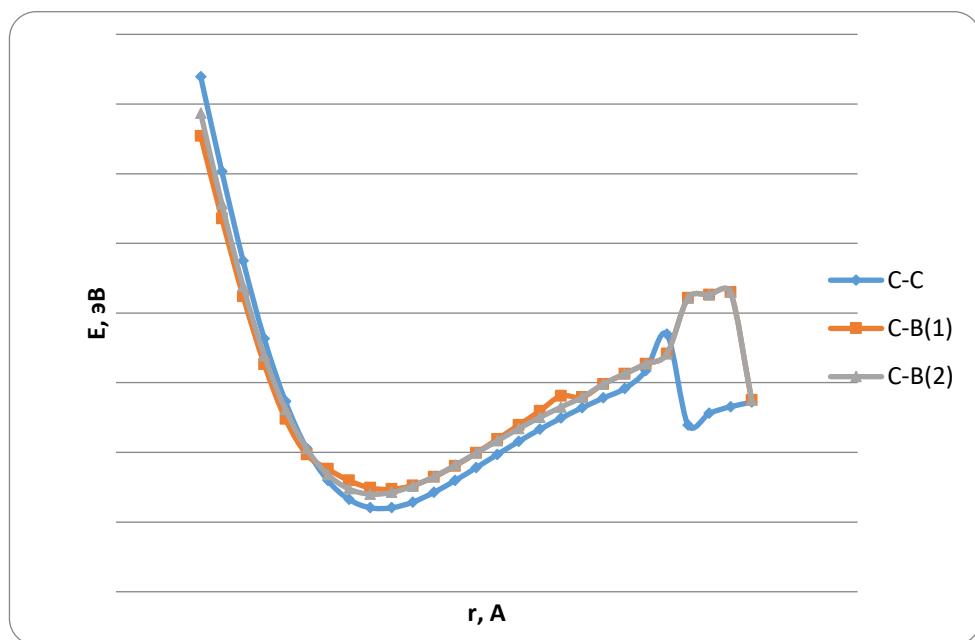
б)

**Рис. 4.2.2.** ППЭ адсорбции атома Н на ВС<sub>3</sub>-нанотрубку в первом варианте расположения адатома: а) для нанотрубки вида А; б) для нанотрубки вида Б. Результаты получены с применением квантово-химического метода MNDO.

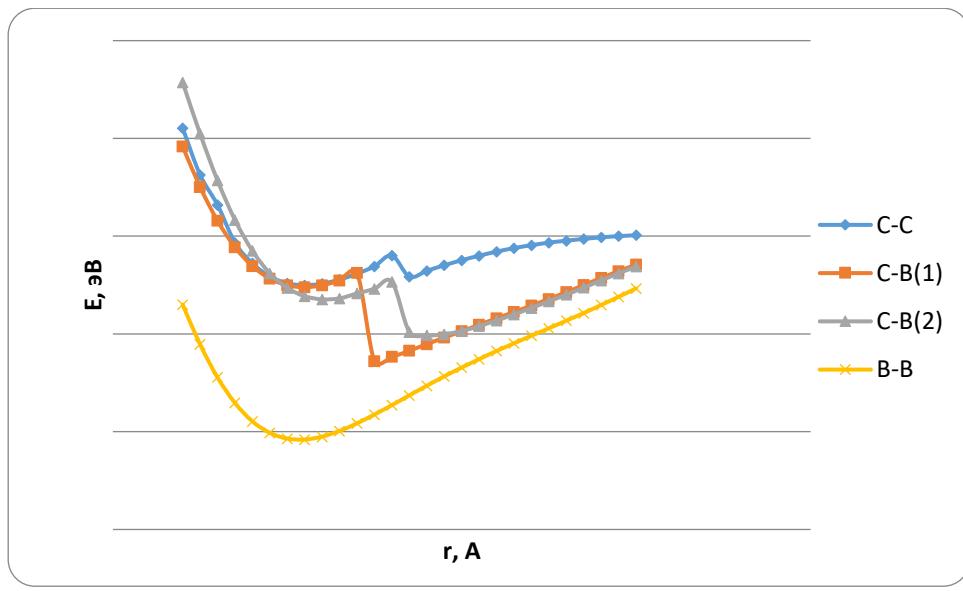
Для случаев расположения адсорбционного центра в середине связей между атомами поверхности нанотрубки (то есть варианты II и III) механизм адсорбции моделировался так же, как и для первого варианта. Поскольку в структуре данного вида углеродных нанотрубок с борными примесями присутствуют неэквивалентные химические связи, приближение атома Н осуществлялось к всем их видам: связь между атомами С, С-В, В-В; а также к связям, построенными между атомами, находящимся в вершине гексагона и их ближайшими соседями и для удобства названные С-В(1) и С-В(2). Профили поверхности потенциальной энергии адсорбирования атома Н на поверхность ВС<sub>3</sub> нанотрубок, полученные в результате вычислений с применением метода MNDO, приведены на рисунке 4.2.3. По результатам проведенных

исследований можно сделать вывод, что в нанотрубках вида А адсорбция возможна как в случае II, так и в положении III. Об этом свидетельствуют энергетические минимумы, соответствующие случаям химической адсорбции (расстояния взаимодействия  $r_{\text{ад}} = 1,3 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{ад}} = 1,2 \text{ \AA}$ , для связей C-B(1) и C-B(2) соответственно).

Для бороуглеродных нанотрубок вида Б также возможна адсорбция атомарного водорода на центр связей между атомами. В их случае энергетически более выгодным является связь между атомами углерода, которой соответствует самый глубокий минимум, а при появлении атомов В в связи, он начинает повышаться, что численно отражено в таблице 4.2.2. Соответственно, наименее выгодной становится адсорбция к центру связи между атомами бора углеродных нанотрубок с примесными атомами бора типа  $\text{BC}_3$  структурной модификации Б.



a)



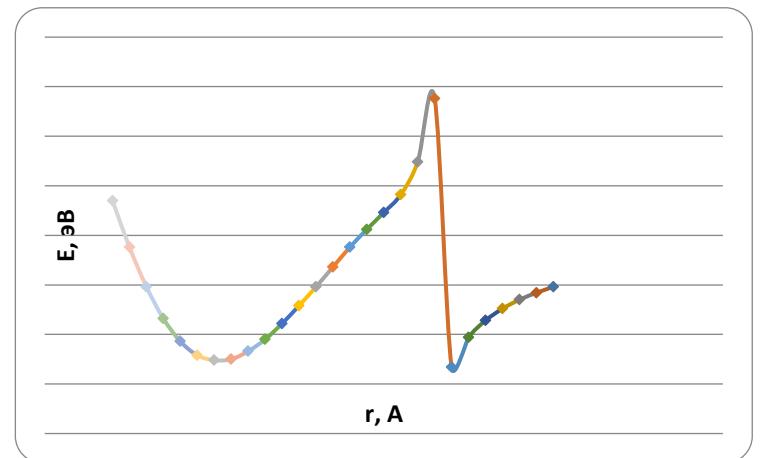
б)

**Рис. 4.2.3.** ППЭ адсорбции атома Н на ВС<sub>3</sub>-нанотрубку для второго варианта расположения сорбционных центров: а) вид А; б) вид Б. Результаты получены с применением квантово-химического метода MNDO.

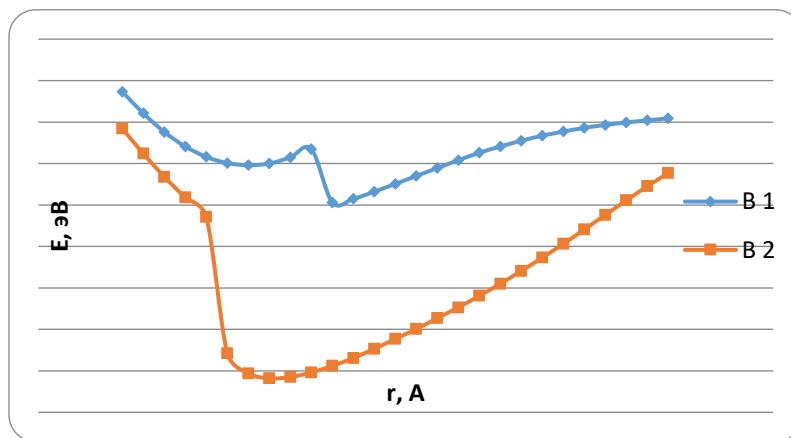
При приближении атома Н к центру гексагона, расположение адсорбционного центра в котором показано на рисунке 4.2.1, процесс моделировался аналогично трем рассмотренным ранее случаям. В этом случае для углеродных нанотрубок ВС<sub>3</sub> наблюдалась адсорбция, однако, для достижения минимума энергии атому Н было необходимо преодолеть потенциальный барьер с энергией 2,71 эВ.

Присоединение атомарного водорода к нанотрубкам вида Б также возможно. Но при исследовании энергетических кривых, представленных на рисунке 4.2.4 б было выявлено различие в механизмах адсорбции в зависимости от расположения атомов бора, входящих в гексагон. Для случая расположения центра адсорбции в середине гексагона с одним атомом В, минимум энергии, или потенциальная яма, соответствующая факту адсорбции, лежит в положительной области значений энергии, что соответствует метастабильному состоянию получившегося комплекса. При приближении атomsа к середине гексагона с двумя атомами В реализуется химическая адсорбция на расстояниях  $r_{ad} = 1,0 \text{ \AA}$  для нанотрубки типа А и  $r_{ad} = 1,1 \text{ \AA}$  для нанотрубки вида Б. Значения полученных энергий адсорбции составили  $E_{ad} = 1,26 \text{ эВ}$  и  $E_{ad} = 1,18 \text{ эВ}$  для

нанотрубок видов А и Б соответственно. На профилях поверхности потенциальной энергии присутствуют два минимума в случае нанотрубки вида А, первый из которых находится на расстоянии  $r_{\text{ад}} = 2,5 \text{ \AA}$  и соответствует случаю физической адсорбции, а второй – за потенциальным барьером высотой 1,4 эВ на расстоянии  $r_{\text{ад}} = 1,0 \text{ \AA}$ , что соответствует химической адсорбции Н на поверхность НТ.



а)



б)

**Рис. 4.2.4.** ППЭ адсорбции атомарного водорода на поверхность углеродных (6, 0) ВС<sub>3</sub> нанотрубок с примесными атомами бора: а) взаимная ориентация атомов вида А; б) взаимная ориентация атомов вида Б, графику В1- соответствует энергетическая кривая для приближения к середине гексагона с одним атомом бора, графику В2- соответствует энергетическая кривая для приближения к середине гексагона с двумя атомами бора

В таблицах 4.2.1 и 4.2.2 приведены энергетические и геометрические характеристики изучаемых процессов. Значения энергии адсорбции были получены по формуле:

$$E_i = E(R_i) - E(\infty), \text{ где } i = a, c. \quad (4.1)$$

где  $E(R)$  – полная энергия исследуемой системы на расстоянии  $R$  между нанотрубкой и атомом, а  $E(\infty)$  - значения энергии атома Н и нанотрубки, находящихся на бесконечно далекой дистанции друг от друга. Под бесконечно далекой дистанцией понималось расстояние, на котором между нанотрубкой и атомом отсутствует взаимодействие, выражаемое в изменении полной энергии системы.

**Таблица 4.2.1.** Основные энергетические характеристики процессов адсорбции для указанных выше вариантов расположения атома Н над поверхностью BC<sub>3</sub>-нанотрубки вида А:  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия, Å;  $Q_A$  – заряд на атоме Н.

	метод	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$	$Q_A$
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- B(1)	MNDO	1,3	3,06	0,22
	DFT	1,3	0,80	0,26
	MNDO	1,2	3,2	0,19

Над центром связи С-В(2)	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 параметры присоединения атома Н к углеродным боросодержащим нанотрубкам ВС<sub>3</sub> вида Б: Е<sub>ад</sub> – адсорбционная энергия, эВ; R<sub>ад</sub> – расстояние взаимодействия, Å; Q<sub>A</sub> – заряд на атоме Н

	метод	R <sub>ад</sub>	E <sub>ад</sub>	Q <sub>A</sub>
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

В отличие от чистых углеродных и боронитридных нанотрубок [188], как показал анализ оптимизированной геометрии системы, при приближении атома Н и последующего образования адсорбционного комплекса с поверхностью

нанотрубки с содержанием примесных атомов бора 25% не происходит существенных изменений ее геометрии.

При анализе процессов адсорбции на поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок было установлено, что при присоединении атомарного водорода примесные атомы бора не оказывают влияния на протекание адсорбции в НТ А вида. Но ситуация меняется при рассмотрении  $\text{BC}_3$  НТ вида Б. Причиной этому может служить отличный порядок расположения атомов бора и углерода в гексагонах нанотрубок этого вида, а именно – наличие в некоторых из них двух атомов В. Как это показано в таблице 4.2.2 и видно на рисунке 4.2.4, при выборе адсорбционных центров вблизи этих парных атомов В, процесс адсорбции становится более вероятным с энергетической точки зрения, подтверждением чему является общий вид ППЭ для случае приближения к атому В, связи В-В, а также гексагону с двумя атомами В. При этом, сопоставление значений энергий адсорбции для чистых борных нанотрубок, боросодержащих углеродных [194] и боронитридных нанотрубок [188] демонстрирует примерно равные значения для нанотрубок, содержащих бор в виде примесей ( $\approx 1,5$  эВ) и меньшую энергию адсорбции для чистых борных одномерных наноструктур (0,07 эВ). При определении самого эффективного материала для адсорбции атомарного водорода стоит отметить, что УНТ наиболее вероятный кандидат на эту роль, потому что величина энергии адсорбции в них составляет 4,07 эВ [46]. Поэтому можно сделать вывод об уменьшении сорбционной активности нанотрубок в отношении атомарного водорода при добавлении в них примесных атомов бора.

Практически во всех случаях, кроме присоединения атома Н к бору и гексагону с двумя атомами В анализ зарядового распределения показал перенос электронной плотности с аттома на поверхность нанотрубки. Данный факт объясняется тем, что возникает кулоновское взаимодействие, которое наравне с ван-дер-ваальсовым положительно влияет на процесс адсорбции.

Анализ электронной структуры изучаемого адсорбционного комплекса показал, что АО атома Н дают вклад в валентную зону.

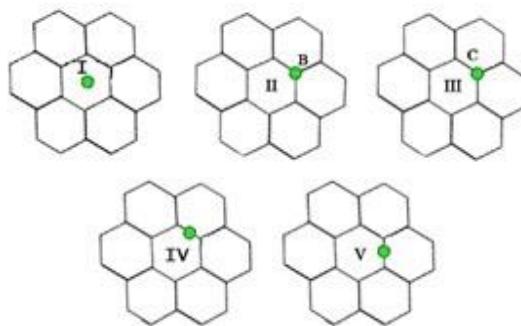
**Таблица 4.2.3.** Основные параметры присоединения атома Н к чистым углеродным и боросодержащим нанотрубкам.  $R_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции, Å;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации (высота потенциального барьера), эВ;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции, эВ;  $Q_A$  - эффективные заряды на адатомах

Расположение атома Н	$R_{\text{ад}}$			$E_{\text{ад}}$			$Q_A$			$E_{\text{акт}}$
	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	C	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	C	$BC_3(A)$	$BC_3(B)$	C	
Над атомом В	1,3	1,2		2,37	4,12	-	0,11	-0,09	-	-
Над атомом С	1,2	1,2	2.1	3,77	2,09	4.71	0,17	0,16	0.67	2.2
Над центром связи С-С	1,2	1,0	1.5	3,59	2,59	4.00	0,24	0,16	0.62	2.2
Над центром связи С-B(1)	1,3	1,5	-	3,06	1,40	-	0,22	0,05	-	-
Над центром связи С-B(2)	1,2	1,8	-	3,2	0,07	-	0,19	0,15	-	-
Над центром связи В-В	-	1,1	-	-	5,40	-	-	0,02	-	-
Над центром гексагона	1,0	1,4	1.6	1,26	3,06	4.51	0,51	0,21	0.76	2.2
Над центром гексагона с парными атомами бора	-	1,1	-	-	1,18	-	-	-0,21	-	-

Для углеродных боросодержащих нанотрубок типа  $BC_3$  взаимодействие с атомом Н приводит к образованию адсорбционного комплекса во всех рассматриваемых случаях. Расстояние адсорбции и явления перераспределения электронной плотности говорят о том, что имеет место химическая адсорбция с образованием стабильного адсорбционного комплекса. При этом, если говорить о равновесном распределении атомов бора по поверхности нанотрубки, то при сравнении с чистой УНТ, последняя является более предпочтительным адсорбентом, исходя из величины энергии адсорбции. Но, при детальном анализе профилей поверхностей потенциальной энергии, становится очевидным такой положительный эффект внедрения примесных атомов бора, как отсутствие потенциального барьера при приближении атома водорода к поверхности нанотрубки. Это позволяет сделать вывод о том, что при допировании УНТ атомами бора происходит увеличение сорбционной активности данных нанотрубок в отношении атомов водорода. Еще одним

достоинством введения борных атомов является, в случае возникновения неодномерных областей нахождения замещенных атомов, как это происходит в виде  $\text{B BC}_3$  нанотрубок, увеличение энергии адсорбции при локализации адсорбционного центра вблизи таких участков. Таким образом, можно сделать промежуточный вывод о том, что введение 25% замещенных атомов бора в УНТ приводит к увеличению эффективности процесса адсорбции, а попытка намеренно управлять их локализацией также повысит и вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки, что может быть необходимо при решении задачnanoэлектроники и наноинженерии, а также при конструировании полупроводниковых наноустройств.

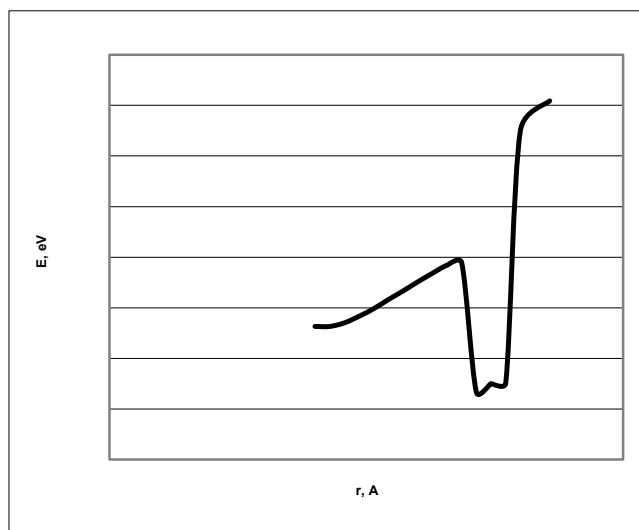
Следующим этапом исследований стало выяснения влияния на процесс поверхностной адсорбции атомарного кислорода примесных атомов бора в углеродных (6, 0) нанотрубках при концентрации примеси 25% [195-200]. Для моделирования механизма взаимодействия были выбраны пять адсорбционных центров на поверхности нанотрубки, как это показано на рисунке 4.2.5, а именно: I) в центре гексагона, II) и III) атомы В или С, IV) и V) середина связи ближайших атомов гексагона.



**Рис. 4.2.5.** Расположение адсорбционных центров на поверхности (6, 0) углеродной нанотрубки с примесными атомами бора типа  $\text{BC}_3$ .

При приближении атома кислорода к центру гексагона, в его центре находился фиктивный атом, к которому и шло приближение вдоль проходящего через него перпендикуляра к продольной оси нанотрубки с шагом 0,1 Å. После проведения модельного эксперимента с применением методов квантовой химии

были получены энергетические характеристики механизма на каждом этапе и их совокупность позволила построить энергетические кривые всего процесса. Оценив полученные результаты, мы пришли к выводу, что образование адсорбционных комплексов для рассматриваемых видов нанотрубок возможно только между видом А и атомом О. Энергетическая кривая, характеризующая данный случай адсорбции приведена на рисунке 4.2.6.



**Рис. 4.2.6.** Энергетическая кривая присоединения атома О к  $\text{BC}_3$  нанотрубке А вида в положении I.

Моделирование всех последующих процессов адсорбции в указанных на рисунке 4.2.5 положениях выполнялось по описанной выше схеме. Квантово-химические расчеты позволили получить энергетические кривые для указанных путей присоединения О к нанотрубкам обоих типов. Вид энергетических кривых показал, что атом кислорода, как и в предыдущем случае, присоединяется только к  $\text{BC}_3$  нанотрубкам вида А. Как было описано выше, факт адсорбции подтверждает наличие потенциальной ямы, а её положение соответствует случаю физической адсорбции.

При рассмотрении механизмов присоединения атома О к середине связи между атомами в положении, показанном на рисунке 4.2.5, построение модели процесса происходило по пути, описанному при рассмотрении варианта I. Анализ полученных энергетических кривых показал, что атомарный кислород,

как и в предыдущих случаях, адсорбируется только на поверхности боросодержащей (6, 0) нанотрубки вида А.

В таблице 4.2.4 приведены основные энергетические и геометрические характеристики рассматриваемых процессов.

При анализе геометрии полученной системы было установлено, что происходит удлинение связей в среднем на 5% вблизи места локализации адсорбционного центра при создании стабильного комплекса с атомом О.

По результатам изучения зарядового распределения было установлено, что происходит перераспределение электронной плотности от атома О на нанотрубку. Данное перераспределение сообщает углероду отрицательный заряд  $Q_C=-0,54$ , а атомам В и О - положительный заряд с величинами  $Q_B=0,65$  и  $Q_O=0,06$  соответственно. Возникновение зарядового распределения, а физический характер адсорбции указывают на то, что помимо Ван-дер-ваальсового взаимодействия, существенную роль в образовании адсорбционного комплекса играет и кулоновское взаимодействие.

Таким образом можно сделать вывод о том, что атомарный кислород успешно адсорбируется только на поверхность углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 25% и взаимной ориентацией атомов вида А во всех рассмотренных вариантах. Нанотрубки Б вида не взаимодействуют с атомарным кислородом.

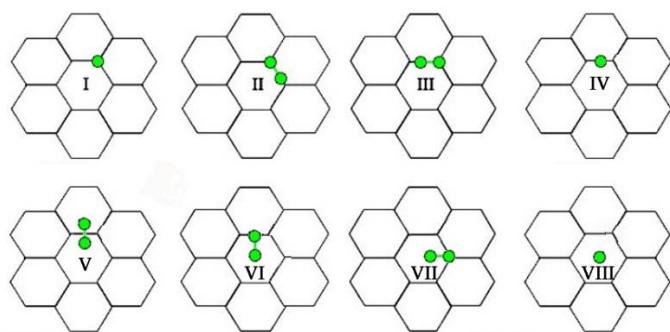
**Таблица 4.2.4.** Основные параметры присоединения атома О к углеродным боросодержащим  $BC_3$  нанотрубкам:  $E_{ад}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{ад}$  – расстояние взаимодействия, Å;  $Q_A$  – заряд на атоме О. Также для сравнения приведены данные для процесса адсорбции атомарного кислорода на поверхность углеродных нанотрубок.

	$BC_3$ type A (I)	$BC_3$ type A (II)	$BC_3$ type A (III)	$BC_3$ type A (IV)	$BC_3$ type A (V)	УНТ (I)	УНТ (III)
$R_{ад}$	2,5	2,8	2,9	2,7	2,9	1.5	2.0
$E_{ад}$	5,67	6,71	7,96	6,57	7,94	2.63	4.92

Q <sub>A</sub>	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	-1.99	-1.98
----------------	------	------	------	------	------	-------	-------

При исследовании процессов взаимодействия поверхности боросодержащих BC<sub>3</sub> нанотрубок с атомарным кислородом было обнаружено, что адсорбция происходит во всех вариантах расположения адатома над нанотрубкой. Поскольку при сопоставлении полученных результатов с данными для аналогичных процессов в углеродных нанотрубках было обнаружено, что в последних возможно присоединение атома О только в определенных позициях, то можно сделать вывод о положительном влиянии примесных атомов В на рассматриваемое явление. При этом стоит отметить, что неравномерная локализация атомов В создает препятствие для протекания процесса адсорбции, о чем свидетельствует отсутствие минимумов энергии на потенциальных кривых взаимодействия кислорода с нанотрубками вида Б. Таким образом, можно сделать вывод об эффективности допирования УНТ атомами бора в процентном соотношении 1:4 в случае необходимости оксидирования нанотрубок. Однако, стоит пытаться контролировать распределение атомов В в нанотрубке, иначе это может привести к негативному эффекту.

Успешные исследования атомарной адсорбции кислорода на BC<sub>3</sub> нанотрубыки вида А позволили нам продолжить их исследование уже в направлении изучения молекулярной адсорбции [195, 197, 199, 200]. На рисунке 4.2.7 представлены варианты пространственной ориентации молекулярного кислорода относительно плоскости поверхности нанотрубки.

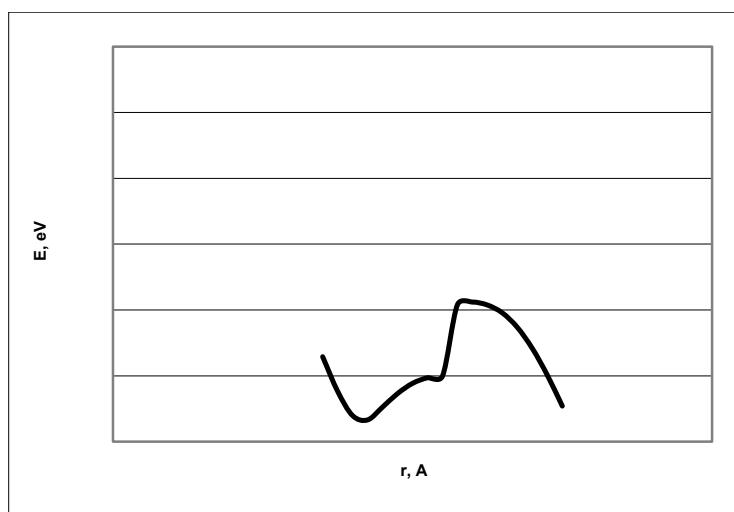


**Рис. 4.2.7.** Местоположение и ориентация молекулы  $O_2$  относительно поверхности  $BC_3$ -нанотрубки.

Как и в предыдущем случае, для модельного эксперимента выполнялось пошаговое приближение молекулы кислорода к адсорбционным центрам. По результатам проведенных квантово-химических расчетов были получены энергетические кривые механизмов адсорбирования молекулы  $O_2$  на поверхность углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в соотношении 1:3.

Отсутствие минимума на энергетических кривых, полученных для варианта I свидетельствует о том, что присоединение молекулы кислорода в этом случае к поверхности рассматриваемой нанотрубки невозможно.

После этого было выполнено исследование взаимодействия молекулы кислорода с нанотрубкой при ее приближении к середине связи С-В, которой соответствовал вариант II на рисунке 4.2.7. Полученный по результатам модельного эксперимента профиль поверхности потенциальной энергии, приведенный на рисунке 4.2.8, показал возможность адсорбирования в этом положении молекулы  $O_2$ , при этом  $r_{ad} = 1,7 \text{ \AA}$ ,  $E_{ad} = 11,34 \text{ эВ}$ . Но на пути к данной адсорбционному центру перед молекулой оказывается препятствие в виде потенциального барьера 3,5 эВ.



**Рис. 4.2.8.** ППЭ присоединения атома О к  $BC_3$  нанотрубке вида А при расположении адатома над центром гексагона (вариант II).

При моделировании процесса адсорбции молекулярного кислорода в третьем варианте ориентации также было установлено, что имеет место химическая адсорбция, о чем свидетельствует энергия и расстояние адсорбции ( $E_{ад} = 11,59$  эВ и  $r_{ад} = 1,5$  Å соответственно), а также, что на энергетической кривой присутствует потенциальный барьер меньшей высоты (1,4 эВ) по сравнению с вариантом II. При расположении молекулы кислорода перпендикулярно поверхности нанотрубки и приближении ее к середине связи (вариант IV) происходит физическая адсорбция, обусловленная удаленностью минимума энергии от поверхности нанотрубки. В ряде случаев, а именно варианты V и VII молекулярный кислород не адсорбируется на поверхность нанотрубки. При ориентации молекулы  $O_2$  так, что один атом находится над центром гексагона, а другой над центром связи (вариант VI) реализуется химическая адсорбция. При приближении перпендикулярно ориентированной молекулы кислорода к центру гексагона (вариант VIII) также реализуется химическая адсорбция, однако молекуле необходимо преодолеть потенциальный барьер 3,2 эВ. В таблице 4.2.4 представлены основные характеристики механизмов адсорбции.

**Таблица 4.2.5.** Основные параметры присоединения молекулы  $O_2$  к углеродным боросодержащим нанотрубкам  $BC_3$  вида A:  $E_{ад}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{ад}$  – расстояние взаимодействия, Å.

	$BC_3$ type A (II)	$BC_3$ type A (III)	$BC_3$ type A (IV)	$BC_3$ type A (VI)	$BC_3$ type A (VIII)
$R_{ад}$	1,7	1,5	2,7	1,9	1,7
$E_{ад}$	11,34	11,59	13,03	9,80	10,44

#### **4.2.2. Изучение возможности сорбции вредных газов на поверхность бороуглеродных нанотрубок $BC_3$ видов А и Б.**

После изучения взаимодействия углеродных нанотрубок, содержащих 25% замещающих атомов бора, с водородом и кислородом, важной

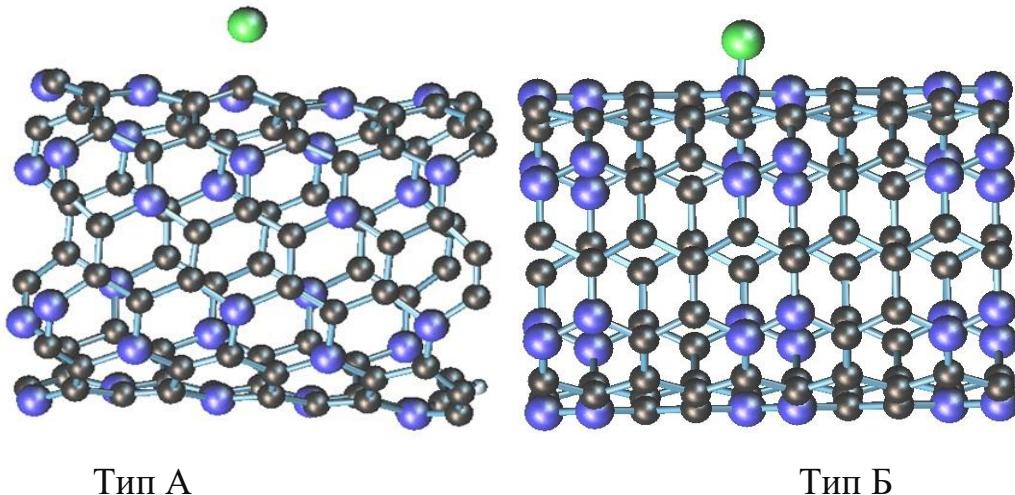
исследовательской задачей стало выяснение сорбционной способности данного типа квазидномерных наноструктур в отношении атомов вредных газов. Данный этап исследований был начат с изучения возможности адсорбции амораного хлора на поверхность  $\text{BC}_3$  нанотрубки [201]. Для проведения квантово-химических расчетов был использован МК с использованием метода MNDO. При этом сам модельный эксперимент и выбор вариантов расположения атома Cl над поверхностью нанотрубки выполнялись по алгоритмам, примененным в предшествующих исследования взаимодействия боросодержащих нанотрубок и газофазных атомов.

Проведение экспериментов *in silico* позволило построить профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия углеродных нанотрубок, содержащих 25% замещающих атомов бора, с атомарным хлором.

О факте взаимодействия между нанотрубкой и адатомом свидетельствует минимум на профиле поверхности потенциальной энергии. Но на большинстве графиков их не наблюдается, соответственно, адсорбция не происходит. Из всех предложенных вариантов расположения адсорбционных центров взаимодействие происходит только для следующих позиций: центра гексагона в нанотрубках вида А; связь между атомами бора в нанотрубках вида Б. На рисунке 4.2.9 приведены модели взаимодействующих с хлором нанотрубок.

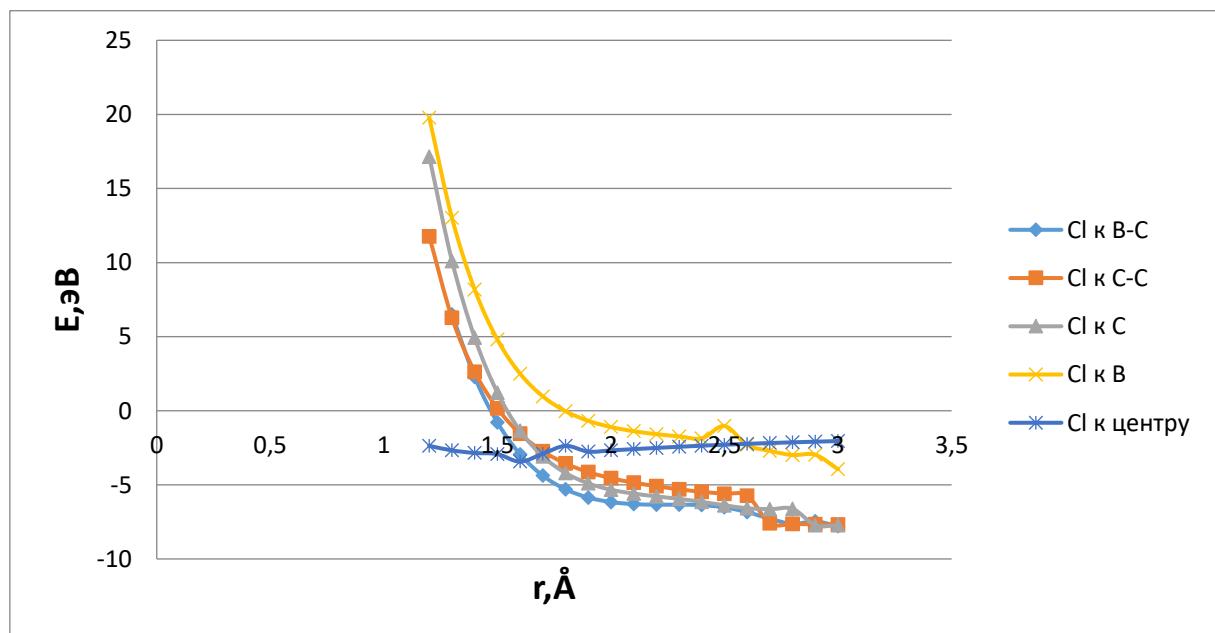
Остановимся подробнее на поведении геометрической структуры нанотрубки вида Б в процессе взаимодействия с атомарным хлором. Изменения в геометрии начинают происходить, когда дистанция между хлором и нанотрубкой составляет 2,5 Å. Атомы поверхности нанотрубки начинают двигаться к адатому, образующему на дистанции 1,9 Å с одним из атомов химическую связь. После этого борные атомы с присоединенным хлором возвращаются в плоскость поверхности нанотрубки, а связь между бором и хлором становится равной 1,2 Å. Главным выводом из анализа геометрии системы является то, что присоединение адатомом к поверхности

нанотрубки даже после незначительных возмущений не приводит к отклонению от цилиндрической симметрии нанотрубки.



**Рис. 4.2.9** Кластер  $\text{BC}_3$  нанотрубки (6,6) видов А и Б с атомом хлора на поверхности.

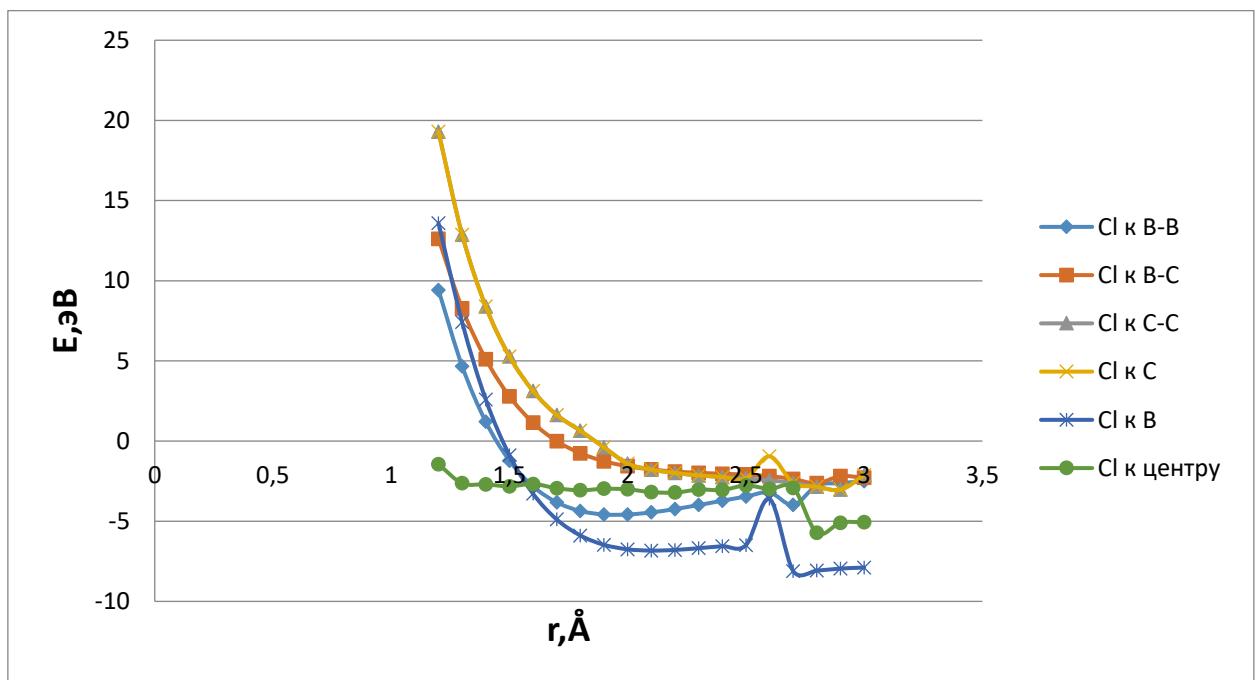
Основные параметры (энергия и расстояние адсорбции) для полученных адсорбционных комплексов «нанотрубка-атом хлора» приведены в таблицах 4.2.6, 4.2.7.



**Рис. 4.2.10.** Энергетические кривые взаимодействия атома хлора и бороуглеродной нанотрубки с 25% замещающих атомов бора вида А. Соотнесение локализации адсорбционного центра и кривой показаны в правой части графика.

**Таблица 4.2.6.** Основные параметры присоединения атома Cl к углеродным боросодержащим нанотрубкам  $\text{BC}_3$  вида А в центр гексагона:  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия,  $\text{\AA}$ ;  $E_{\text{акт}}$ –высота потенциального барьера, отождествляемая с активацией процесса, эВ.

Вариант адсорбции	$E_{\text{акт}}$	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
К центру	0,39	1,6	3,43



**Рис. 4.2.11.** Энергетические кривые взаимодействия атома хлора и бороуглеродной нанотрубки с 25% замещающих атомов бора вида Б. Соотнесение локализации адсорбционного центра и кривой показаны в правой части графика.

**Таблица 4.2.7.** Основные параметры присоединения атома Cl к углеродным боросодержащим нанотрубкам  $\text{BC}_3$  вида Б над B-B связью:  $E_{\text{ад}}$  – адсорбционная энергия, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние взаимодействия,  $\text{\AA}$ ;  $E_{\text{акт}}$ –высота потенциального барьера, отождествляемая с активацией процесса, эВ.

Вариант адсорбции	$E_{\text{акт}}$	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
B-B	0,37	1,6	4,58

Сравнивая сорбционную способность углеродной и бороуглеродной нанотрубок в отношении атомарного хлора, можно отметить, что чистыеnanoструктуры являются лучшим адсорбентом. Ухудшение пероцесса адсорбции связано с тем, что на профилях поверхности появляется энергетический барьер, делающий адсорбцию энергетически невыгодной. Но если рассматривать именно боросодержащие nanoструктуры, то наиболее эффективна адсорбция при локализации адсорбционного центра между атомами бора. А из всех предложенных вариакнтов видов nanoструктур только в нанотрубках вида А реализуется адсорбция через центр гексагона. Это означает, что при потребности интеркалирования атомарного хлора внутрь нанотрубок, целесообразнее проводить их насыщение замещающими атомами бора.

**Таблица 4.2.8.** Численные значения энергий адсорбции, соотнесенные с различными концентрациями замещенных атомов бора в углеродной нанотрубке.

Тип нанотрубки	Вариант ориентации	E <sub>ад</sub> , эВ		
		H	O	Cl
BC	Над атомом	8,1	13,3	11,3
	Над центром связи	5,87	6,85	14,5
	Над центром гексагона	6,36	9,48	7,8
BC <sub>3</sub>	Над атомом	1	5,67	
	Над центром связи	1,5	7,3	4,58
	Над центром гексагона	0,5	7,4	3,43
УНТ [46]	Над атомом	4.71	4.92	6.91
	Над центром связи	4.00	-	1.20
	Над центром гексагона	4.51	2.63	-

При изучении взаимодействия атома Н и поверхности боросодержащих нанотрубок было обнаружено, что допиривание атомами В оказывает

положительное влияние на эффективность сорбционного процесса, так как присоединение атома происходит безбарьерно для всех рассматриваемых случаев введения борных примесей по сравнению с чистыми углеродными нанотрубками, где высота потенциального барьера составляет величину 2 эВ. При этом, при локализации адатома над участком с большой концентрацией атомов бора, реализуемых в случае взаимной ориентации атомов, составляющих боросодержащую нанотрубку Б вида таким образом, что это приводит к формированию В-В связи, наблюдается уменьшение энергии адсорбции. Таким образом, можно сделать промежуточный вывод о том, что введение замещенных атомов бора в УНТ приводит к увеличению эффективности процесса адсорбции, а попытка намеренно управлять их локализацией также повысит и вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки. Полученные в ходе модельного эксперимента результаты подтверждают полученные в эксперименте группой Арихарана (Ariharan A. et al.) результаты [104] – появление в нанотрубках гетероатомов способствует успешному протеканию адсорбции. Причем, чем ближе гетероатомы расположены к адсорбционному центру, тем эффективнее процесс насыщения. Отдельно стоит отметить тот момент, что научными группами под руководством Даса (Das T. et al.), Шарма (Sharma A. et al.) и Чена (Chen L. et al.) [107, 108, 109] были рассмотрены другие варианты внедренных в углеродные нанотрубки гетероатомов, таких как палладий, азот и т.п Среди указанных элементов только бор показал положительное влияние на протекание процесса адсорбции водорода в углеродных нанотрубках.

В случае присоединения атомарного кислорода адсорбция возможна во всех рассмотренных положениях. При сравнении данных с результатами для чистых УНТ, вывод о положительном влиянии примесных атомов бора становится очевидным, поскольку в случае безпримесных нанотрубок адсорбция реализуется не во всех вариантах. Однако, при приближении атома бора к участкам с большой концентрацией атомов бора появляется потенциальный барьер. То есть, в целом внедрение борных атомов

положительно влияет на исследуемый процесс, но следует следить за их равномерным распределением по поверхности нанотрубки. Наличие потенциального барьера может послужить объяснением описанному в [102] механизму препятствия окислению углеродных нанотрубок с борными примесями.

Однако, для присоединения атомарного хлора, наиболее предпочтительными адсорбентами являются чистые углеродные нанотрубки. Это обусловлено наличием потенциального барьера на профилях поверхности потенциальной энергии для боросодержащих нанотрубок, требующего дополнительных энергетических затрат для реализации адсорбции. Тем не менее, стоит отметить, что и в этом случае допиравание атомами бора оказывает свой эффект. Это выражается в том, что только при добавлении примесных атомов бора происходит адсорбирование к центру гексагона. То есть, можно предположить, что при необходимости насыщения атома хлора внутрь нанотрубки через боковую поверхность, стоит проводить допиравание, чтобы ориентировать атомы хлора именно над центром гексагона.

#### **4.3. Исследование возможности управления заполнением полости УНТ с помощью введения примесных атомов бора**

Как было показано в предыдущих разделах данной главы, благодаря своим уникальным сорбционным свойствам, углеродные нанотрубки с примесными атомами бора могут выступать в качестве водородопоглащающих веществ за счет поверхностной адсорбции. Но нанотрубки представляют собой уникальный материал с большой удельной поверхностью не только снаружи, но и внутриnanoструктур, которая также может выступить в качестве хранилища различных газофазных атомов, например, водорода. Это означает, что с помощью исследования возможности внедрения атомарного водорода в полость углеродных нанотрубок и определения как эффективности самого процесса, так и влияния на него примесных атомов бора в бороуглеродных нанотрубках, можно существенно

повысить наполняемость наноматериалов газообразными атомами и молекулами.

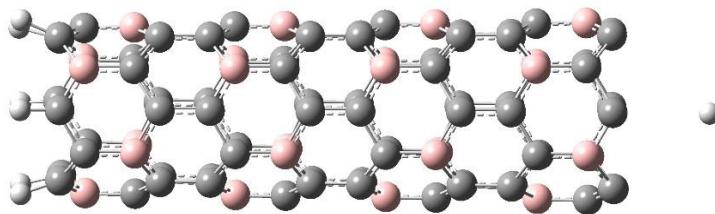
В настоящее время уже проведен ряд исследований регулярного насыщения атомарным водородом как с внутренней, так и с внешней стороны нанотрубок, состоящих из беспримесных углерода или бора и доказана высокая эффективность этих процессов [46, 178].

Как было показано в предыдущих пунктах, адсорбция реализуется во всех рассмотренных вариантах расположения атома Н над поверхностью углеродных боросодержащих нанотрубок типа BC<sub>3</sub> [202]. Поэтому следующим этапом является установление возможности внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с примесными атомами В атомарным водородом и определение влияния на этот механизм борных примесей путем сравнения с чистыми УНТ. Для более корректного проведения сравнительного анализа, пути внутреннего заполнения выбирались аналогично с углеродными нанотрубками [46]. Были выбраны два варианта внутреннего заполнения: 1) капиллярный способ, при котором заполнение нанотрубки реализуется через ее открытый торец [203]; 2) путь «просачивания», при котором внедрение атома происходит через гексагоны боковой поверхности нанотрубки.

При расчете механизмов внутреннего заполнения модельный эксперимент выполнялся с помощью модели МК в рамках квантово-химического схемы MNDO, хорошо описывающих взаимодействие атомов между собой. Как уже описывалось выше, молекулярный кластер, как правило, содержит меньшее количество атомов по сравнению с реальнойnanoструктурой, но хорошо подходит для описания и расчетов поставленной задачи – исследования внутреннего заполнения атомарным водородом углеродных нанотрубок с заданным содержанием примесных атомов бора.

Моделирование внутреннего заполнения атомарным водородом углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в концентрации 25% проводилось (6, 0) nanoструктур А и Б видов атомного упорядочения В и С [202]. При построении механизма движения атома Н предполагалось, что он

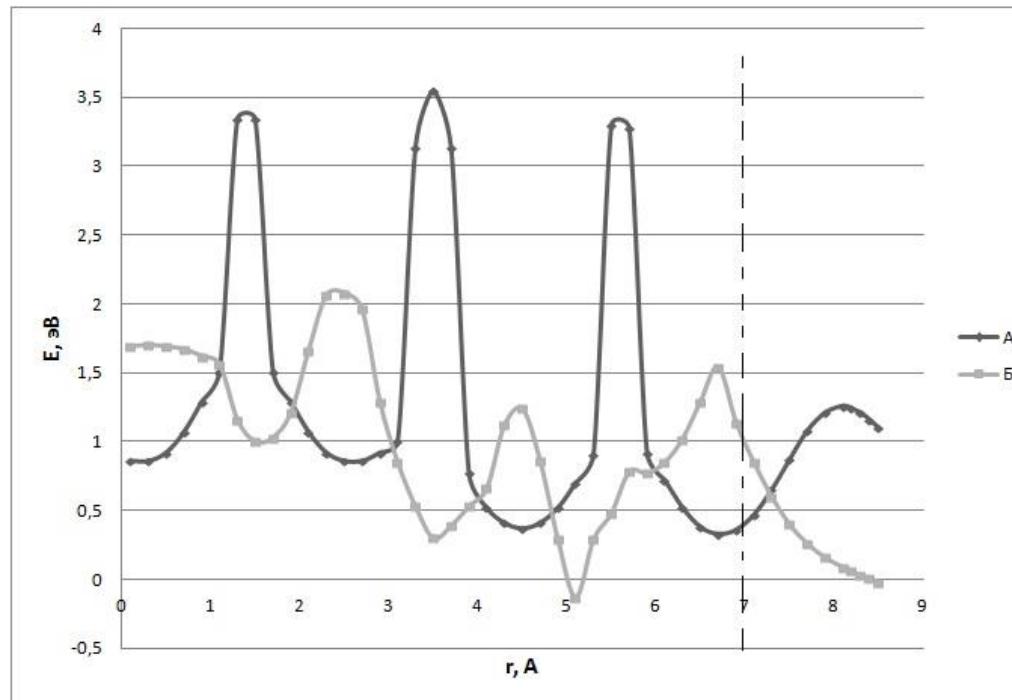
движется в полости нанотрубки к ее центру параллельно центральной оси, попадая внутрь со стороны открытого, то есть свободного от псевдоатомов торца. При этом противоположный торец нанотрубки был насыщен псевдоатомами водорода для отождествления рассматриваемой кластерной модели с полубесконечной одномернойnanoструктурой, как это подробно описано в главе 2. На рисунке 4.3.1 приведено изображение расчётной модели для боросодержащих нанотрубок вида А.



**Рис. 4.3.1** Изображение ВС<sub>3</sub>-нанотрубки (6, 0) вида А и атома Н при «капиллярном» способе проникновения внутрь нанотрубки.

При проникновении атомарного водорода в полость нанотрубки на границе ее присутствует потенциальный барьер. С помощью проведенных квантово-химических модельных экспериментов получены энергетические кривые описанных механизмов заполнения и установлены основные их параметры. Профили поверхности потенциальной энергии для двух типов нанотрубок представлены на рисунке 4.3.2, а полученные в результате их анализа параметры указаны в таблице 4.3.1. Как уже говорилось выше, для каждого типа нанотрубок на графике виден потенциальный барьер в области вблизи границы нанотрубки. Для вида А его высота составила 2,56 эВ, для вида Б – 1,41 эВ. Данные значения были отождествлены с энергией активации процесса внутреннего заполнения. Если уточнять положение потенциальных барьеров относительно открытого торца нанотрубки, то в случае нанотрубок вида А он находится на расстоянии 1,1 Å от него, а в случае нанотрубок вида Б - 0,2 Å. Как следует из представленных на графике энергетических кривых, движение атомарного водорода в полости углеродных нанотрубок с различно расположенными примесными атомами бора (видов А и Б) имело некоторые различия. В случае нанотрубок вида А наблюдается чередование максимумов

и минимумов энергии. Максимумам соответствуют участки центров гексагонов, из которых выполнена поверхность нанотрубки, а минимумам – ряды атомов бора и углерода, образующих поверхность нанотрубок.



**Рис. 4.3.2** Энергетические кривые «капиллярного» способа проникновения атомарного водорода в полость нанотрубки. Нулю по оси абсцисс соответствует центр нанотрубки, а пунктирной линии – расстояние до открытого торца.

Теперь перейдем к рассмотрению механизма проникновения атома Н внутрь нанотрубок вида Б. В ней потенциальный барьер расположен довольно близко к границе нанотрубки, а после его преодоления атом медленно спускается в состояние энергетического минимума, находящегося на расстоянии 1,9 Å от торца нанотрубки. На поверхности бороуглеродной нанотрубки это расстояние соответствует середине второго от торца слоя гексагонов. Следующий потенциальный барьер при дальнейшем проникновении внутрь нанотрубки имеет сопоставимую с первым высоту (1,37 эВ) и находится на расстоянии 2,5 Å от торца нанотрубки. После преодоления этого потенциального барьера, атом Н вновь попадает на участок с минимумом энергии, но положение в нем метастабильно, поскольку значение минимума энергии находится выше нуля. Таким образом, можно

сделать вывод о том, что энергетически выгодным будет нахождение атома Н внутри нанотрубки Б типа на глубине 1,9 Å от границы НТ.

При обнаружении на пути движения атома потенциального барьера, он может попасть на другую его сторону классическим и квантовым способом. Для классического способа преодоления барьера необходимо условие, чтобы энергия атома Н была больше высоты потенциального барьера. Если предположить, что частицы будут группироваться по скоростям в зависимости от их температуры, то разогретые быстро движущиеся частицы будут обладать довольно большой энергией, достаточной для преодоления барьера. Для оценки количества атомов, энергия которых удовлетворяет этому условию, в рамках квазиклассического приближения используют формулу [204]:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.2)$$

Если предположить, что  $T = 1000$  К, то значение  $\alpha_A = 1,26 \cdot 10^{-13}$  (углеродная нанотрубка с примесными атомными бора в варианте расположения их вида А),  $\alpha_B = 7,69 \cdot 10^{-8}$  (углеродная нанотрубка с примесными атомными бора в варианте расположения их вида Б). Скорость реакции и, соответственно, количество присоединившихся частиц к нанотрубке в единицу времени, оценивается с учетом допущения о положительном результате контакта нанотрубки и атомов Н, то есть их проникновению в полость НТ, применяя формулу [204]:

$$v_s = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha \quad (4.3)$$

$n$  – количество частиц атомарного водорода,  $m = 1.66 \cdot 10^{-27}$  кг (масса одной частицы, то есть одного атома водорода). Подставляя эти известные данные в формулу, становится возможным оценить соответствующие скорости реакций  $v_{sA} \sim 10^{-10}n$  (А вид);  $v_{sB} \sim 10^{-4}n$  (Б вид).

Воспользовавшись известными из эксперимента данными о давлении молекулярного водорода (40 кПа) [205] и подставив их в уравнение для

идеального газа  $n = p/kT$ , мы можем теперь оценить количество атомов Н, полученных в ходе эксперимента. Это значение равно  $n \sim 10^{19}\beta \text{ см}^{-3}$ ,  $\beta$  – количество атомарного водорода в молекулярном идеальном газе. Энергия связи в молекуле водорода  $H_2$  составляет 4.75 эВ. Для дальнейших рассуждений допустим, что диссоциация молекул  $H_2$  происходит исключительно за счет ударов с другими молеклами, при которых они сообщают друг другу энергию, необходимую для разрыва связи. С учетом указанного допущения,  $\beta \sim 10^{-24}$ . Теперь мы можем подставить эту величину в выражение для количества атомарного водорода и получить итоговую концентрацию  $n \sim 10^{-5} \text{ см}^{-3}$ , а уже зная ее, без труда приходим к окончательным величинам для скоростей реакции  $V_{SA} \sim 2,13 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-2}$ ;  $V_{SB} \sim 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-2}$ . При оценке данного значения становится очевидным, что заполнение атомом Н полости бороуглеродных нанотрубок является медленным процессом.

Если частица при определенной температуре имеет некоторое значение энергии, то она может преодолеть барьер также туннельным или квантовым способом. Ранее нами уже была определена доля атомов Н в идеальном молекулярном газе. Она составляет порядок  $\beta \sim 10^{-24}$ . Если аппроксимировать энергетический барьер квадратичным потенциалом, то вероятность его перехода туннелированием в рамках квазиклассической модели будет оцениваться по формуле [206]:

$$E(R) = E_{akt} - \frac{K(R - R_{akt})^2}{2}, \quad (4.4)$$

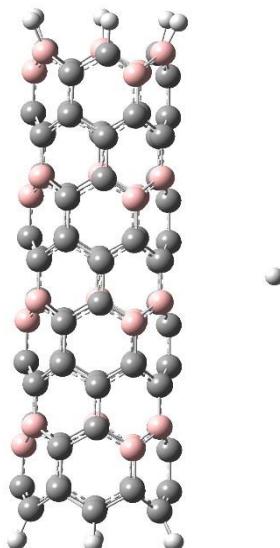
$K = 2(E_{akt} - E_0)/d^2$  – коэффициент, зависящий от значения энергии в начальной точке, то есть при  $E(R) = E_0$ ;  $d$  – ½ ширины энергетического барьера;  $E_0 = (3/2)kT$  – кинетическая энергия исследуемого атома водорода при движении до столкновения с барьером. С учетом всех указанных характеристик барьера и анализируемой частицы, можно оценить вероятность туннелирования по формуле [206]:

$$w \approx \exp\left(-\frac{\pi d(E_{akm} - 1.5kT)}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_{akm}}}\right). \quad (4.5)$$

Данные о ширине энергетических барьеров можно получить из анализа энергетических кривых, в нашем случае это  $d_A = 0,4 \cdot 10^{-10}$  м,  $d_B = 1,3 \cdot 10^{-10}$  м для видов А и Б соответственно. Подставив эти значения в выражение (4.5), получаем порядок величин для вероятности такого способа заполнения  $\omega_A \sim 10^{-3} \text{с}^{-1}$ ;  $\omega_B \sim 10^{-7} \text{с}^{-1}$ , а добавив к этому известное значение для доли атомарного водорода, получим вероятность проникновения квантовым путем исходного числа атомов Н для видов А и Б соответственно  $\omega_{\alpha A} \sim 10^{-27} \text{с}^{-1}$ ;  $\omega_{\alpha B} \sim 10^{-31} \text{с}^{-1}$ .

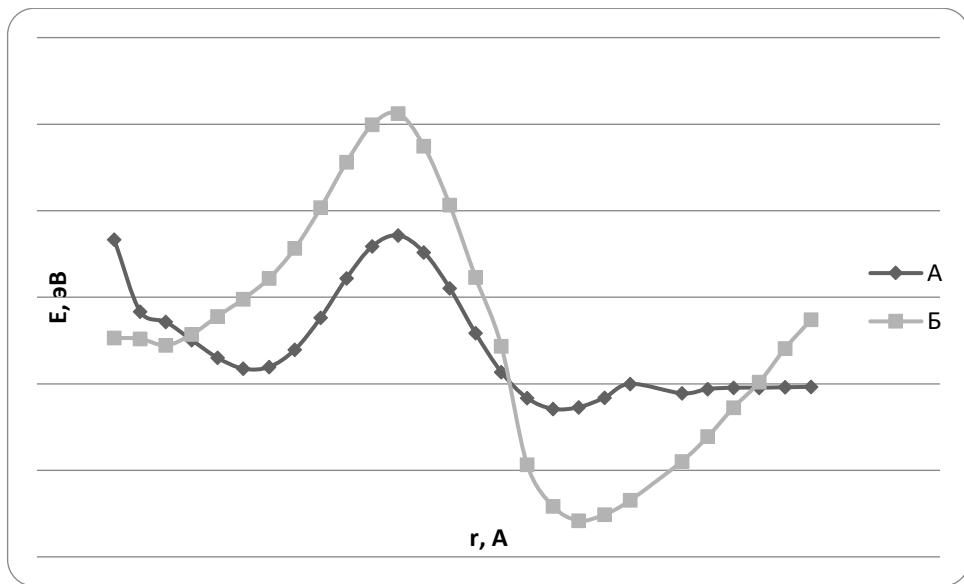
Полученные значения вероятностей способов преодоления потенциальных барьеров, указанные в таблице 4.3.1 показали, что при «капиллярном» заполнении нанотрубок атомам проще проходить его классическим путем. При этом при рассмотрении двух типов взаимной ориентации примесных атомов бора в углеродных нанотрубках можно сделать вывод, что наиболее вероятно проникновение атомарного водорода в полость нанотрубок вида Б.

При реализации заполнения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора атомами Н способом «просачивания», происходит их проникновение в полость наноструктуры через центр гексагона боковой поверхности нанотрубки. Способ заполнения внутренней полости нанотрубок моделировался по аналогии с процессом внешней адсорбции при приближении атома к середине шестиугольника, которыми выполнена поверхность нанотрубки, то есть водород проникал внутрь через середину этого шестиугольника, двигаясь перпендикулярно к центральной оси нанотрубки. На рисунке 4.3.3 приведено изображение расчетной модели для нанотрубки вида Б. В этом случае, граничные эффекты на торцах нанотрубок с обеих сторон компенсировались за счет присоединения псевдоатомов водорода, а сами кластеры содержали 96 атомов бора и углерода. Для проведения модельного эксперимента использовали неоднократно успешно апробированную модель МК. Для исключения влияния краевых эффектов и взаимодействия с псевдоатомами, атомарный водород двигался к центру нанотрубки через гексагон, находящийся в центре кластера.



**Рис. 4.3.3.** Изображение  $\text{BC}_3$ -нанотрубки (6, 0) вида Б и атома Н при моделировании способа «просачивания» внутреннего заполнения нанотрубки

Проведенные расчеты позволили построить энергетические кривые, показанные на рисунке 4.3.4 и оценить характеристики данных процессов, указанные в таблице 4.3.1 для обоих видов (А и Б) упорядочения примесных атомов бора в углеродных нанотрубках  $\text{BC}_3$ . Как и в случае с «капиллярным» способом заполнения, при проникновении внутрь нанотрубки «просачиванием» атом оказывается вынужден преодолеть потенциальный барьер. Высота этого барьера отождествлялась нами с энергией активации данных процессов. То есть, для вида А она равна  $E_{\text{акт}} = 4,01$  эВ. Для нанотрубки вида Б она оказалась более чем в два раза больше и оказалась равна  $E_{\text{акт}} = 9,41$  эВ. Таким образом, можно сделать очевидный вывод о том, что наиболее вероятно заполнение углеродных  $\text{BC}_3$  нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в структурной модификации вида А. Как показано на графиках, потенциальные барьеры в данном случае соответствуют одному положению атома водорода в обоих видах нанотрубок, а именно его углублению на  $0,2 \text{ \AA}$  от боковой границы нанотрубки.



**Рис. 4.3.4.** Энергетические кривые пути «просачивания» заполнения атомарным водородом полости нанотрубки. На данном графике ось ординат соответствует положению боковой границы нанотрубки.

Как и в предыдущем пункте, при описании путей преодоления потенциального барьера, стоит рассмотреть два способа – классический и квантовый (туннелирование). Вычисления вероятностей каждого из способов происходили по алгоритму, подробно описанному для случая «капиллярного» внедрения атомарного водорода, с применением формул 4.2 – 4.5, результаты вычислений по которым представлены в 4.3.1. По результатам оценки вероятности было установлено, что при реализации способа «просачивания» преодолевать потенциальный барьер, возникающий на границе нанотрубки вида А, более эффективно квантовым способом.

Для ответа на вопрос о дальнейшем поведении атома водорода после его попадания в полость нанотрубки нами была проведена полная оптимизация геометрии полученной системы после преодоления атомом Н потенциального барьера. После проведения оптимизации геометрии было обнаружено, что атом водорода занимает равновесное положение в центре нанотрубки на ее главной продольной оси. Это положение может быть легко объяснено тем, что именно в этом положении все воздействия, оказываемые на водород со стороны атомов поверхности нанотрубки со всех ее сторон

оказываются скомпенсированы друг другом и таким образом их равнодействующая равна нулю.

**Таблица 4.3.1.** Сравнительная таблица для нанотрубок видов А и Б процессов внутреннего их заполнения атомом Н: d – диаметр НТ, Å; Е<sub>акт</sub> – высота потенциального барьера, отождествляемая с активацией процесса, эВ; α - процент атомарного водорода Н, с энергией, достаточной для преодоления барьера по классическому пути; V<sub>s</sub> – скорость реакции, с<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup>; ω<sub>β</sub> - вероятность туннелирования атомов Н через барьер, с<sup>-1</sup>. Также для сравнения приведены данные для чистых углеродных нанотрубок

Трубка	d	E <sub>акт</sub>	α	V <sub>s</sub>	ω <sub>β</sub>
<b>«Капиллярный» метод</b>					
УНТ(6, 6)	8,25	3,43	1,6·10 <sup>-11</sup>	1,85·10 <sup>-13</sup>	~10 <sup>-63</sup>
УНТ (8, 0)	6,26	0,87	4,2·10 <sup>-5</sup>	1,15·10 <sup>-2</sup>	~10 <sup>-12</sup>
ВСНТ вид А	4,63	2,56	1,26·10 <sup>-13</sup>	1,85·10 <sup>-15</sup>	~10 <sup>-27</sup>
ВСНТ вид Б	4,63	1,41	7,69·10 <sup>-8</sup>	1,15·10 <sup>-9</sup>	~10 <sup>-31</sup>
<b>«Просачивание»</b>					
УНТ (6, 6)	8,25	4,85	3,79·10 <sup>-25</sup>	4,36·10 <sup>-22</sup>	~10 <sup>-90</sup>
УНТ (8, 0)	6,26	5,69	2,23·10 <sup>-29</sup>	2,56·10 <sup>-31</sup>	~10 <sup>-152</sup>
ВСНТ вид А	4,63	4,01	6,34·10 <sup>-21</sup>	2,31·10 <sup>-17</sup>	~10 <sup>-12</sup>
ВСНТ вид Б	4,63	9,41	4,59·10 <sup>-48</sup>	1,67·10 <sup>-44</sup>	~10 <sup>-18</sup>

При моделировании механизмов внутреннего заполнения атомами О, Н, Cl, F углеродных нанотрубок с примесными атомами бора, их движение происходило таким же образом, как и в случае исследования внутреннего заполнения нанотрубок типа «зигзаг», а именно – атомы двигались к главной продольной оси нанотрубки по перпендикуляру, проходящему через центр гексагона.

В ходе модельного эксперимента происходила постоянная оптимизация геометрии системы. На основании данных, полученных при выполнении

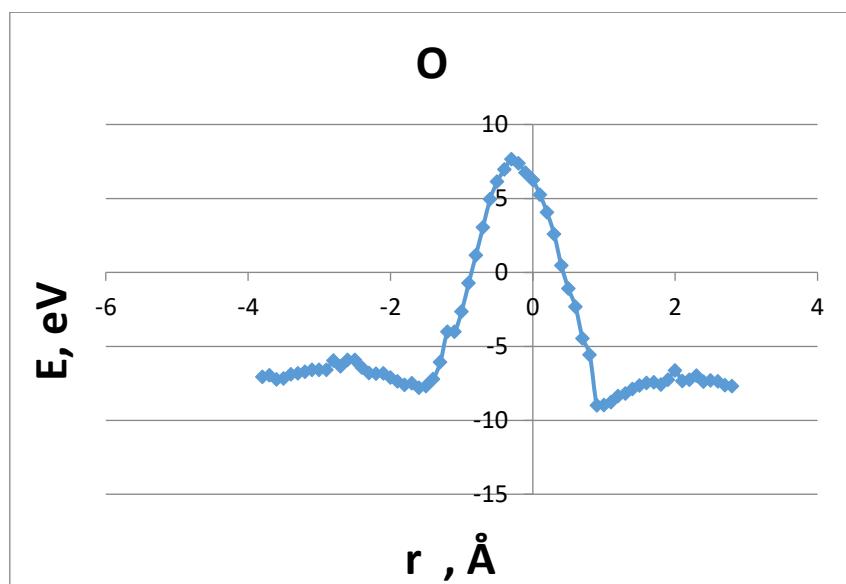
моделирования с применением методов квантовой химии, нами построены энергетические кривые, представленные на рисунке 4.3.5.

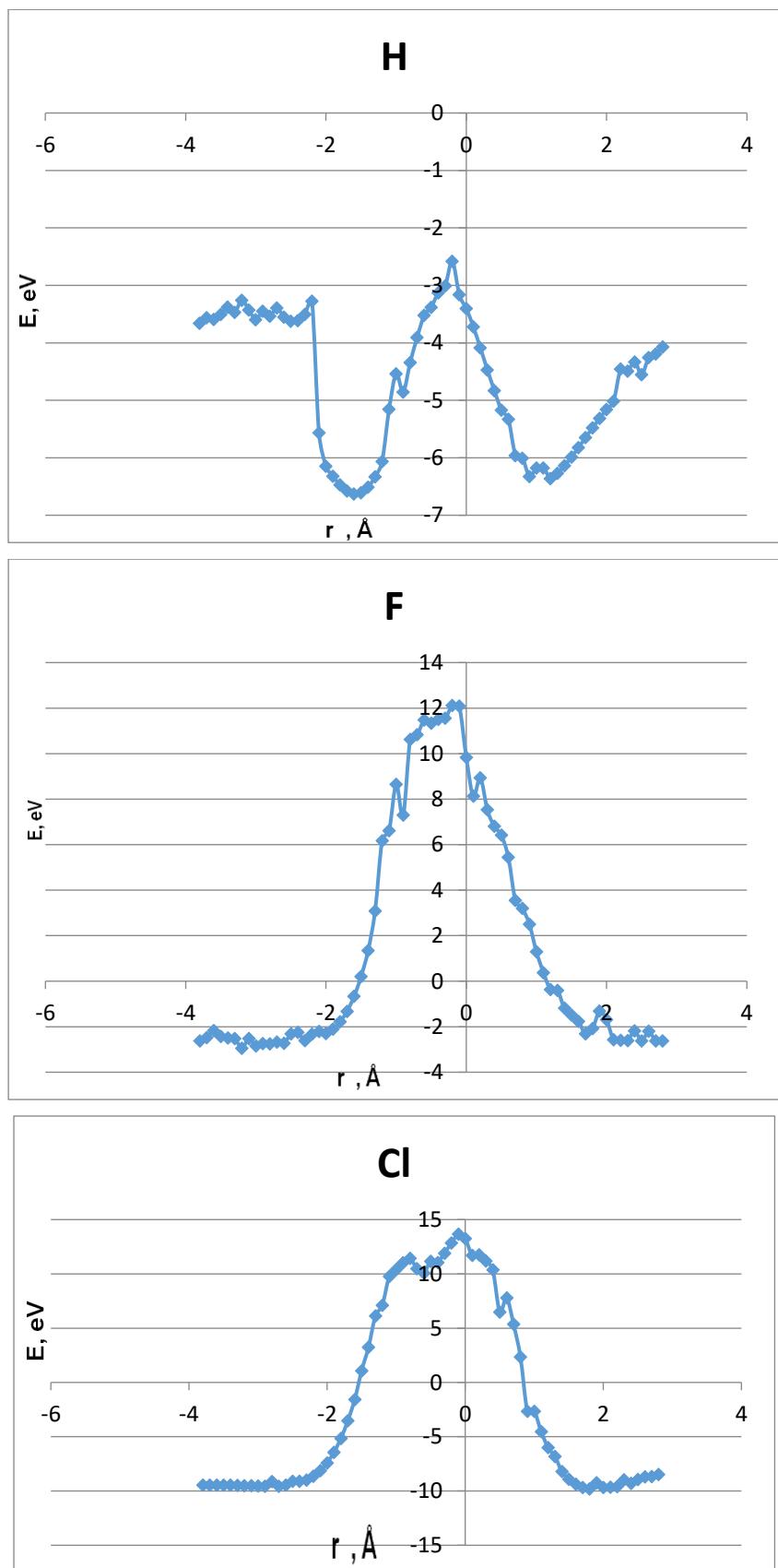
Анализируя их, было установлено, что на границе нанотрубки, как и в описанных выше случаях, присутствует потенциальный барьер, высоту которого мы считаем равной энергии активации  $E_{акт}$  изучаемого процесса. Для расчета его высоты была использована следующая формула:

$$E_{акт} = E_{вснт+X} - (E_{вснт} + E_X)$$

здесь  $E_{вснт+X}$  – энергия системы, состоящей из бороуглеродной нанотрубки и атома газовой фазы, обозначенного через X (H, O, F, Cl),  $E_{вснт}$ -энергия рассматриваемой углеродной нанотрубки с примесными атомами бора,  $E_X$  - энергия одиночных газофазных атомов O, H, F, Cl.

Значения энергии активации процессов приведены в таблице 4.3.2. Для всех случаев оказалось, что сам барьер соответствует не боковой поверхности нанотрубки, а несколько смещен от нее к центральной оси. Из всех рассмотренных видов атомов, заполнение способом «просачивания» возможно только для атомарного водорода  $E_{акт}=3,75$  эВ. Для остальных газофазных атомов наблюдаются очень большие и широкие потенциальные барьеры, которые затруднительно преодолеть как классическим, так и квантовым путями.



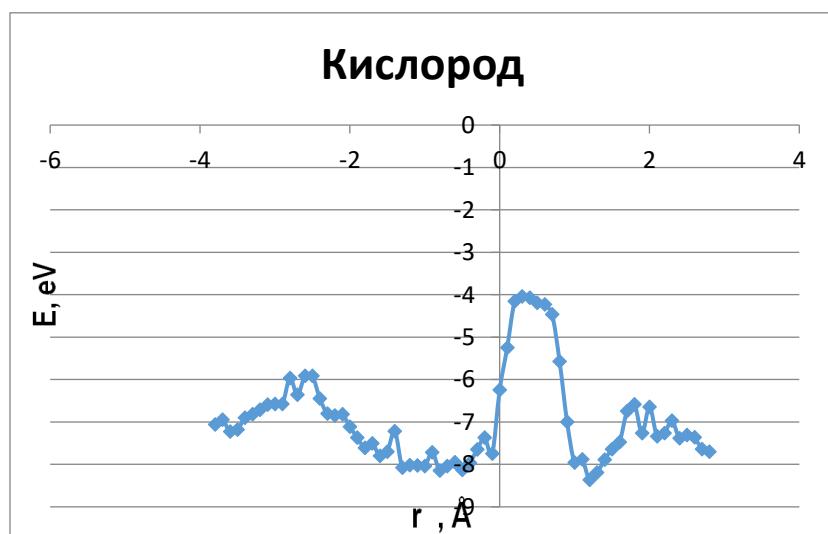


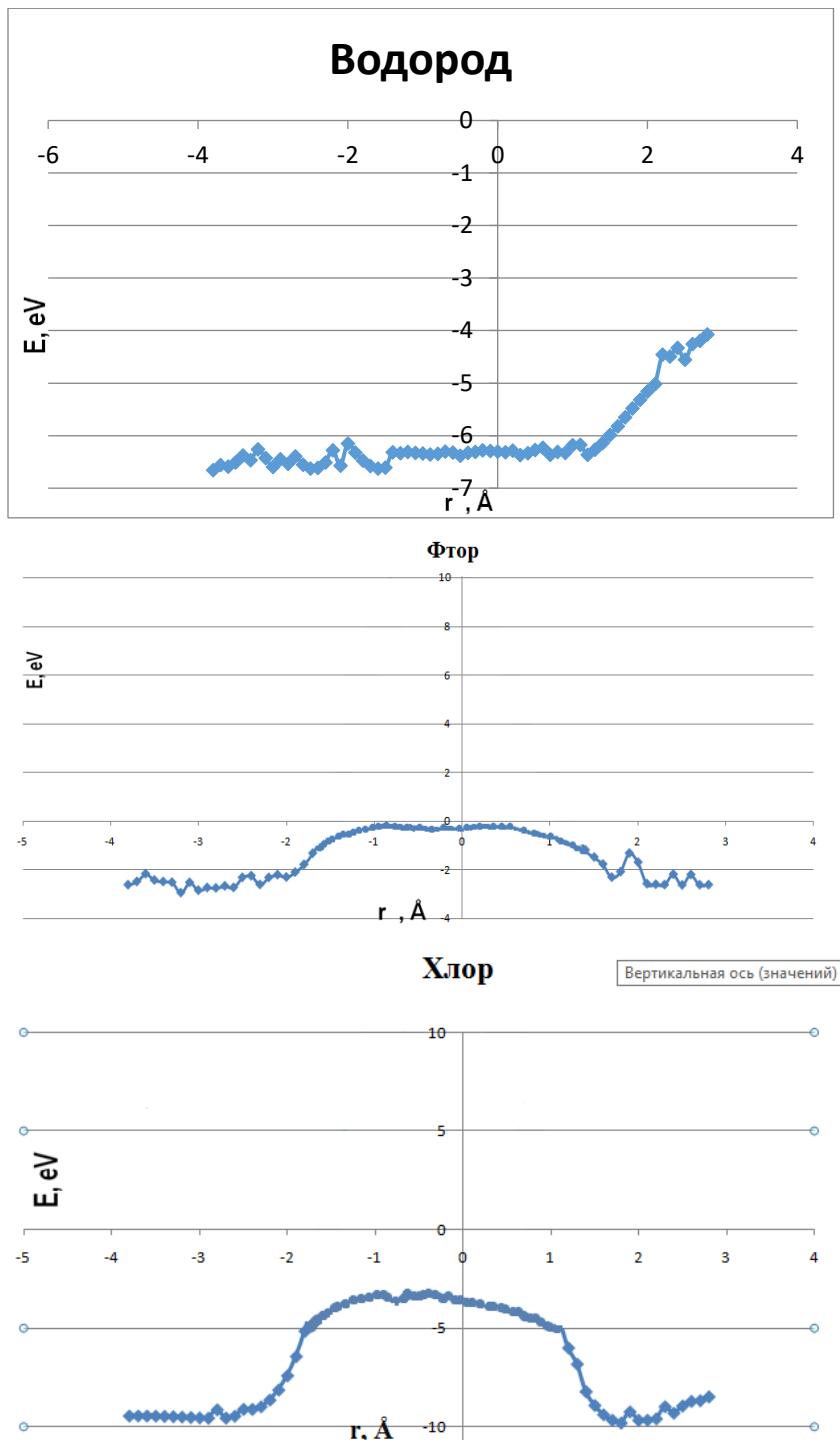
**Рис.4.3.5.** Энергетические кривые внутреннего заполнения способом «просачивания» газофазными атомами углеродных нанотрубок (6, 6) с примесными атомами бора концентрацией 25%.

Еще одним из рассматриваемых способов заполнения полости нанотрубок, является внедрение в них атомов «капиллярным» способом через открытый торец полубесконечной нанотрубки. По аналогии с внутренним заполнением атомарным водородом нанотрубок типа «зигзаг», нами была изучена возможность реализации этого способа в нанотрубках типа «кресло» в отношении водорода и других газофазных атомов (O, F, Cl).

Проникновение атомов происходило через открытый торец нанотрубки. С другой стороны для исключения влияния краевых эффектов химические связи компенсировались псевдоатомами водорода, таким образом полученный кластер представлял собой модель полубесконечной нанотрубки. С помощью квантово-химических методов происходил модельный эксперимент по внедрению каждого из предложенных атомов в полость нанотрубки указанным способом.

Для моделирования внедрения атомов газовой фазы (O, H, F, Cl) внутрь нанотрубки «капиллярным» способом, исследуемый атом двигался вдоль главной продольной оси нанотрубки к центру кластера. На рисунках 4.3.6 представлены энергетические кривые описываемых процессов для каждого атома.





**Рис.4.3.6.** Энергетические кривые внутреннего заполнения «капиллярным» способом газофазными атомами углеродных нанотрубок (6, 6) с примесными атомами бора концентрацией 25%

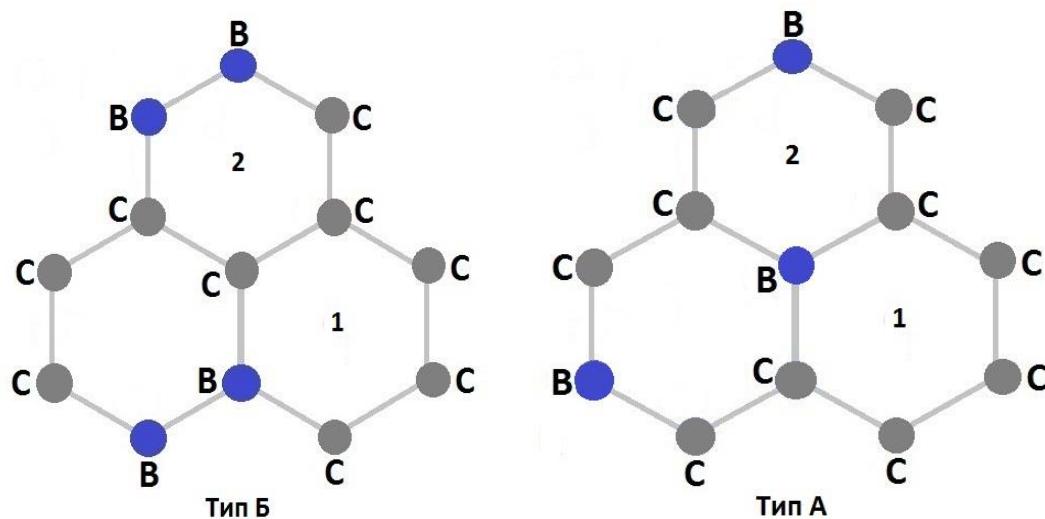
**Таблица 4.3.2.** Основные энергетические характеристики процессов внедрения атомов путем просачивания и капиллярным методом в  $\text{BC}_3$  и чистые углеродные нанотрубки. Высота барьера отождествлялась с энергией активации процесса ( $E_{\text{акт}}$ , эВ)

Атомы	$E_{акт}$			
	Просачивание		Капиллярный метод	
	BC <sub>3</sub>	УНТ	BC <sub>3</sub>	УНТ
O	16,65		4	-
H	3,75	4,85	-	3,43
Cl	23,45		6	
F	14,41		2,1	-

По результатам анализа внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с замещенными атомами бора атомарным водородом можно сделать вывод о том, что внедрение примесных атомов бора оказывает положительное влияние на данный процесс. Это выражается в том, что происходит уменьшение высоты потенциального барьера, приводящего к увеличению вероятности проникновения атомов в полость нанотрубки. Наиболее вероятными нанотрубками, в которых может реализовываться внутренне заполнение, являются углеродные нанотрубки типа "зигзаг" при проникновении капиллярным методом, а также боросодержащие нанотрубки "зигзаг" видов А и Б с заполнением их методом просачивания. Дальнейший анализ внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок типа "кресло" показал, что заполнение их всеми видами газовой фазы происходит стандартным путем - на границе нанотрубки находится энергетический барьер, высоту которого мы соотносим с энергией активации процесса. Единственным исключением является случай капиллярного заполнения нанотрубок атомарным водородом. В целом, значения энергий потенциальных барьеров показывает, что наиболее вероятным является заполнение нанотрубок капиллярным методом, что может быть обосновано тем, что атомы не должны преодолевать энергию отталкивания, которая препятствует им проникать через центр гексагона при реализации механизма "просачивание". При этом стоит отметить, что заполнение чистых углеродных нанотрубок происходит более эффективно, чем при допировании их атомами бора, что

может быть объяснено кулоновским притяжением между атомами газовой фазы и поверхности нанотрубки.

При проведении исследования проникновения атомов кислорода и хлора через центр гексагона внутрь  $\text{BC}_3$ -НТ видов А и Б расчеты выполнялись с использованием квантово-химического полуэмпирического метода MNDO. На рисунке 4.3.7 представлены два вида гексагонов, через которые происходило внедрение атомов хлора и кислорода для видов А и Б нанотрубок: 1 – «просачивание» происходит через гексагон, с одним атомом В; 2 – «просачивание» реализуется через гексагон, с двумя атомами В поверхности нанотрубки. При выполнении модельного эксперимента происходила полная оптимизация геометрии системы.



**Рис. 4.3.7.** Способы внедрения атомарного хлора и фтора внутрь нанотрубок способом «просачивания»: 1) шестиугольник содержит один атом В; 2) шестиугольник содержит 2 атома В

На рисунке 4.3.8 представлены энергетические кривые, полученные в результате проведения квантово-химических расчетов и описывающие энергетические процессы, связанные с прохождением атомами Cl и O через стенку углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки в ее полость. Процесс проникновения атомов в полость нанотрубки сопровождался преодолением потенциального барьера, высота которого была отождествлена с энергией активации.  $E_a$ . Она

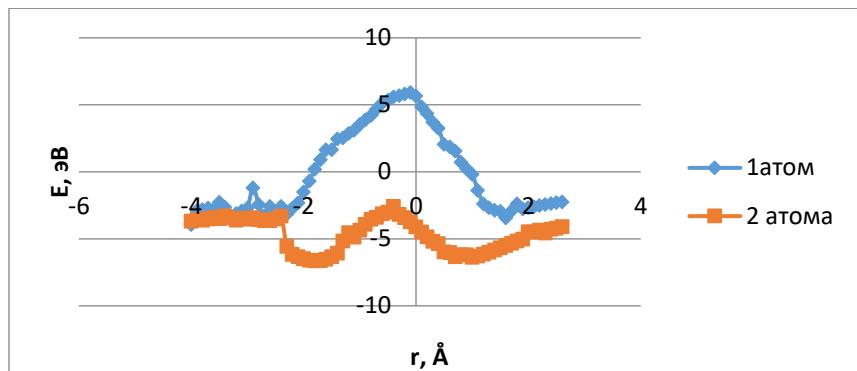
определялась разностью между энергией комплекса « $\text{BC}_3\text{-HT}$  - атом хлора/кислорода» на границе нанотрубки и на таком расстоянии между атомами газовой фазы и нанотрубкой, при котором не происходит изменений энергии системы в результате их взаимодействия (т.е. на расстоянии  $R \rightarrow \infty$ ):

$$E_a = E_{\text{гр}} - E_R.$$

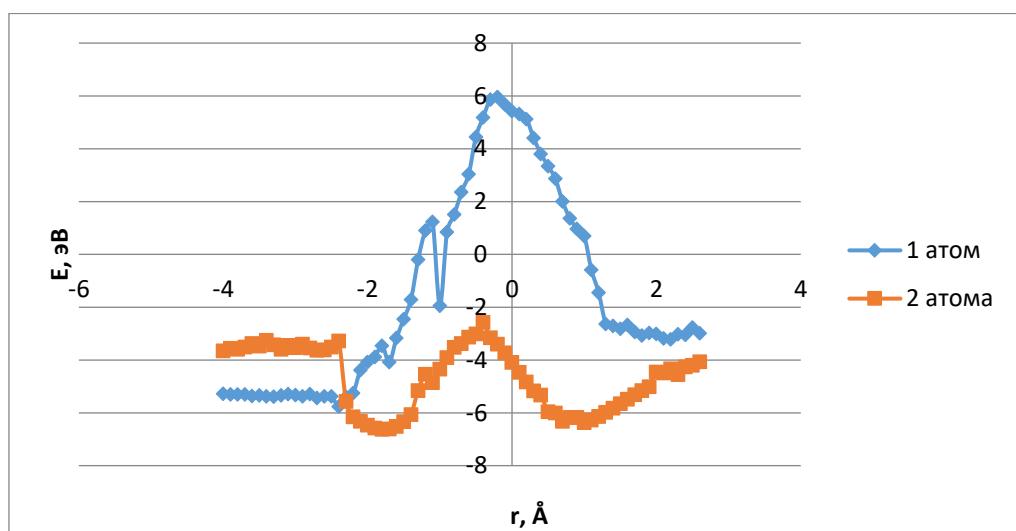
Сравнение величин энергетических барьеров для проникновения атома кислорода через гексагоны, отличающиеся количеством бора в них, показало, что на процесс просачивания кислорода внутрь тубулена видов А и Б атомы бора влияют положительно, способствуя уменьшению энергетического барьера на пути внедряющегося атома. Однако для внедрения в полость трубы атома хлора состав гексагона особого значения не имеет (таблица 4.3.3.). Анализ результатов геометрии позволил установить, что, попав внутрь  $\text{BC}_3\text{-HT}$ , атомы кислорода и хлора адсорбируются на внутренней стенке тубулена (рис. 3.3.2 и 3.3.3).

**Таблица 4.3.3.** Энергетические параметры механизмов внедрения внутрь бороуглеродной нанотрубки;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции, эВ;  $R_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\text{\AA}$ ;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации, эВ.

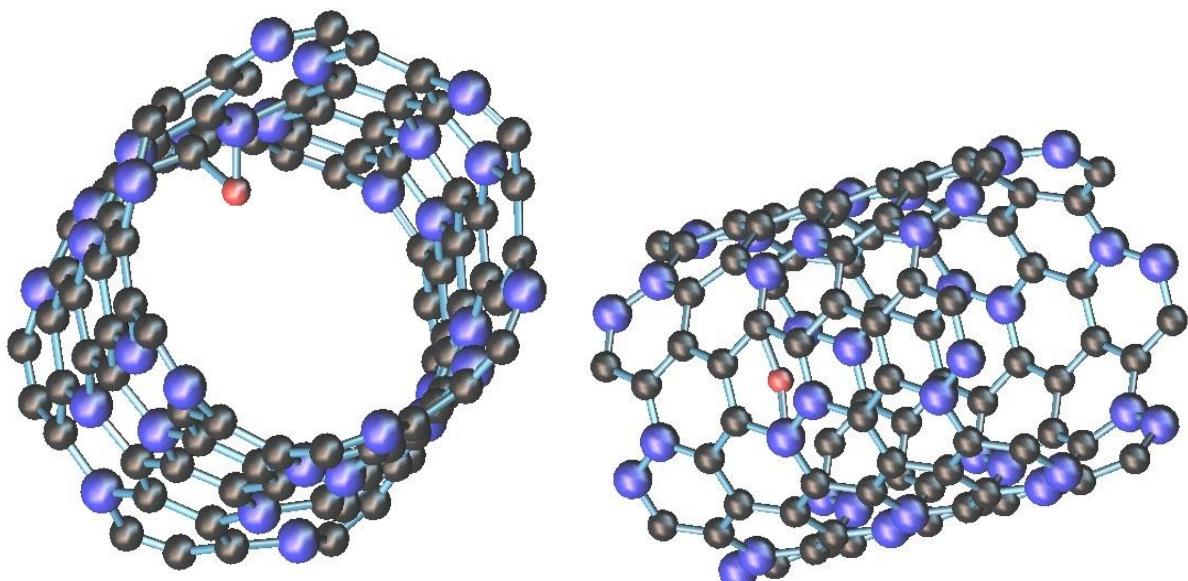
Вариант внедрения	$E_{\text{акт}}$	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
О вид А (вакансия 1)	3.9	1.6	9.8
О вид А (вакансия 2)	9.1	2.6	5.2
О вид Б (вакансия 1)	6.6	2.2	6.1
О вид Б (вакансия 2)	9.8	1.5	2.3
Cl вид А (вакансия 1)	2.6	1.6	3.4
Cl вид А (вакансия 2)	3.7	0.7	6.3
Cl вид Б (вакансия 1)	2.8	2.1	3.2
Cl вид Б (вакансия 2)	3.7	0.7	6.3



**Рис. 4.3.8.** Профили поверхности потенциальной энергии процессов внедрения атома О путем «просачивания» внутрь углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки А вида для двух видов гексагонов, через которые происходит проникновение.



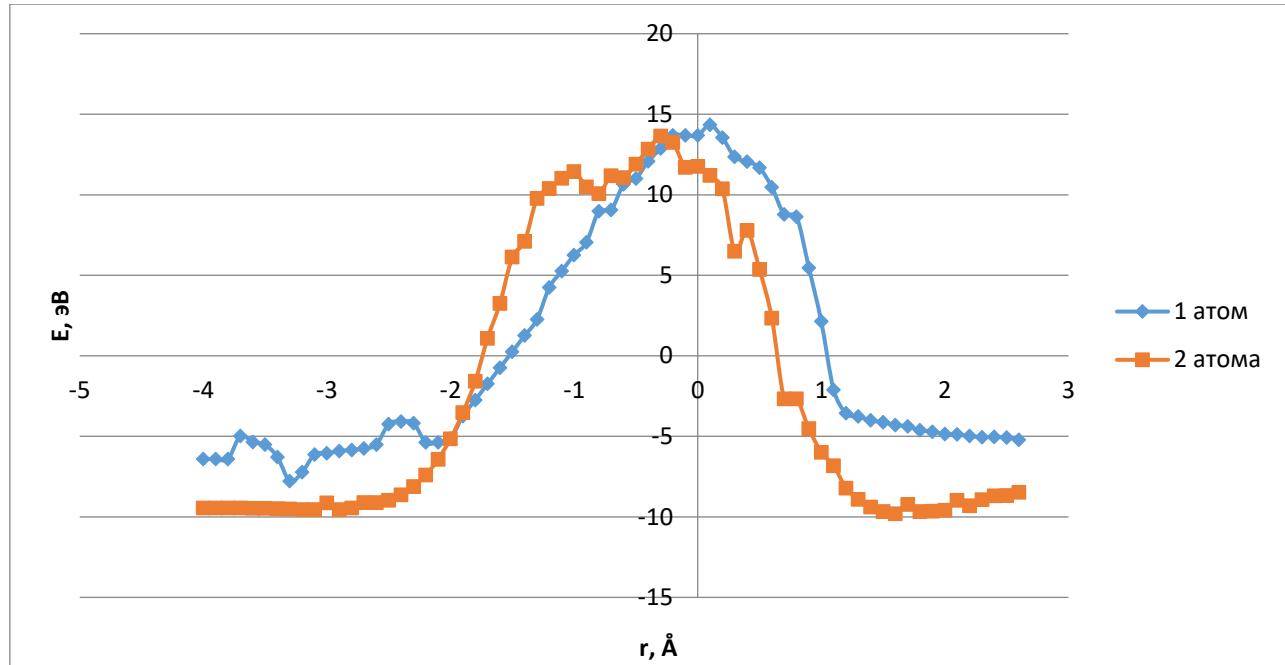
**Рис. 4.3.9.** Профили поверхности потенциальной энергии процессов внедрения атома О путем «просачивания» внутрь углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки Б вида для двух видов гексагонов, через которые происходит проникновение.



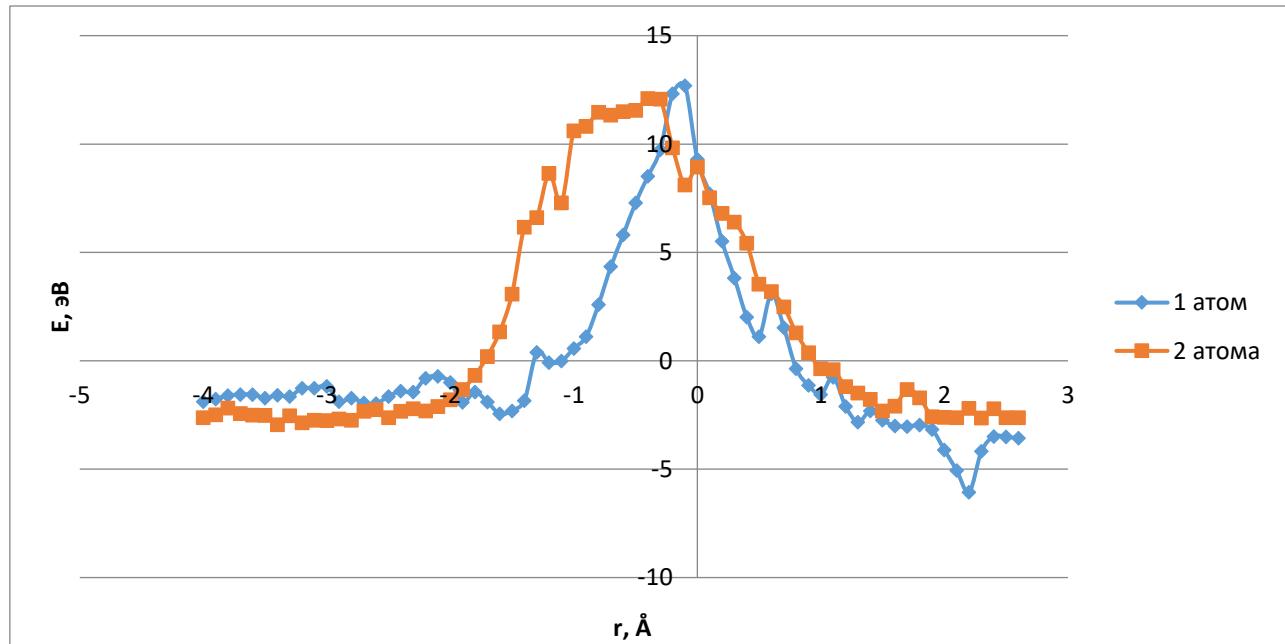
Тип А

Тип Б

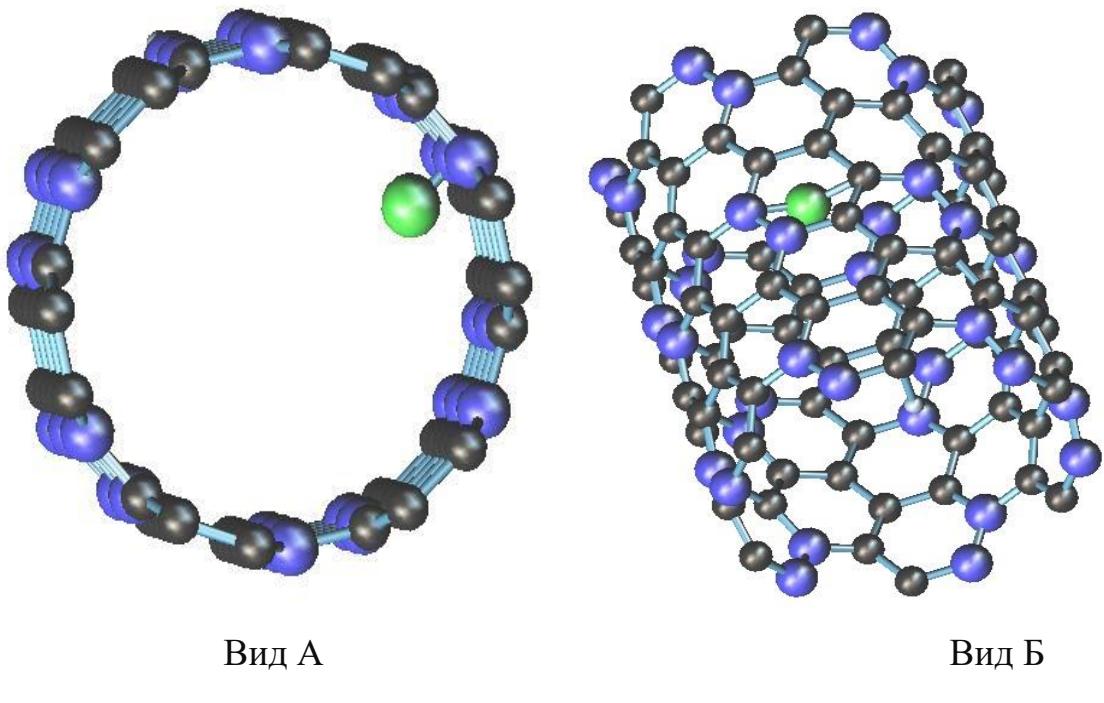
**Рис. 4.3.10.** Нанотрубки видов А и Б с находящимся внутри атомом кислорода



**Рис. 4.3.11.** Профили поверхности потенциальной энергии процессов внедрения атома Cl путем «просачивания» внутрь углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки А вида для двух видов гексагонов, через которые происходит проникновение.



**Рис. 4.3.12.** Профили поверхности потенциальной энергии процессов внедрения атома Cl путем «просачивания» внутрь углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки Б вида для двух видов гексагонов, через которые происходит проникновение.



**Рис. 4.3.13.** Нанотрубы видов А и Б с находящимся внутри атомом хлора.

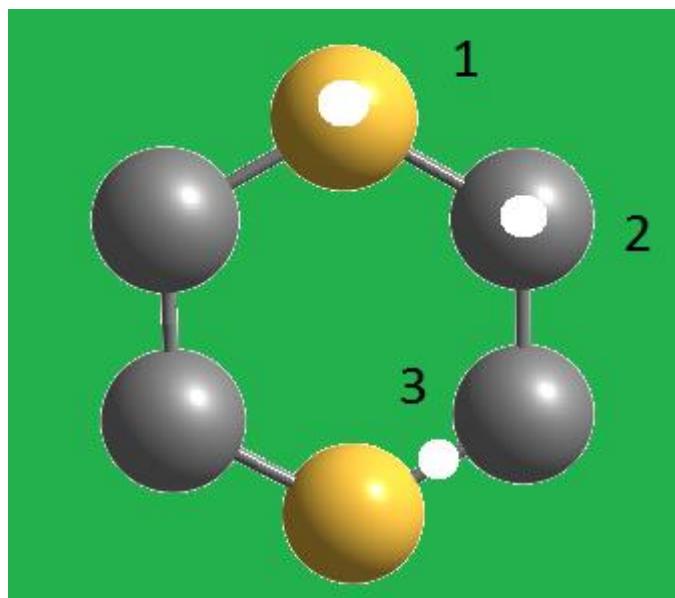
В ранее проведенных работах [8, 207] была показана возможность заполнения бор-углеродных тубуленов атомом водорода. Для изучения процессов адсорбции атома Н на внутренней поверхности нанотрубки был выбран молекулярный кластер  $\text{BC}_3$  трубки (6,6), содержащий 5 слоев бороуглеродных шестиугольников в длину по главной продольной оси нанотрубки. В центре тубуlena на оси трубы располагался атом водорода. Границы элементарной ячейки замыкались атомами водорода, которые играли роль псевдоатомов. Длины связи  $\text{B-C}$ ,  $\text{C-C}$  были равны 1,44 Å.

Моделирование проводилось путём движения атома Н перпендикулярно главной оси нанотрубки от ее центра к внутренней поверхности. При выполнении модельного эксперимента проводилась полная оптимизация геометрии системы. На основании результатов квантово-химических расчетов были построены энергетические кривые и получена оптимизированная геометрия исследуемой системы.

Рассматривалось три адсорбционных центра приближения атомарного водорода, находящегося в полости нанотрубки, относительно ее стенки (рис. 4.3.14):

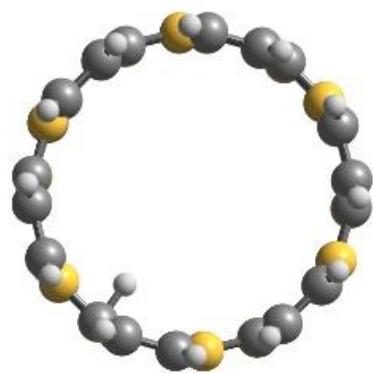
- 1) Атом В поверхности нанотрубки;

- 2) Атом С поверхности нанотрубки;
- 3) Центр связи между атомами В и С.

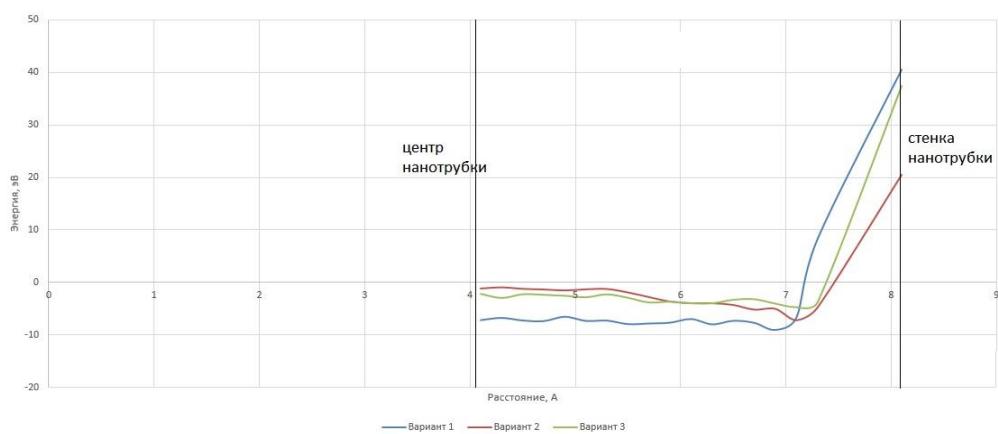


**Рис. 4.3.14** Расположение адсорбционных центров для приближения атомарного водорода к внутренней поверхности нанотрубки: 1) Атом В поверхности нанотрубки; 2) Атом С поверхности нанотрубки; 3) Центр связи между атомами В и С.

Так как атом водорода находился в центре кластера, влияние краевых эффектов было практически исключено. На рисунке 4.3.15 представлена ВС<sub>3</sub>-НТ с атомом водорода внутри. Для исследования взаимодействия атомарного водорода и внутренней стенки трубы выполнялся модельный эксперимент, в ходе которого атом Н приближался к внутренней поверхности нанотрубки к адсорбционному центру по перпендикуляру, соединяющему их. При выполнении модельного эксперимента проводилась полная оптимизация геометрии системы. По результатам квантово-химических расчетов были получены энергетические кривые исследуемых процессов, приведенные на рисунке 4.3.16.



**Рис. 4.3.15**  $\text{BC}_3$ -НТ с адатомом Н, присоединившимся к атому В внутри нанотрубки.



**Рис. 4.3.16.** Энергетические кривые процессов адсорбции атомарного водорода на внутренней стенке бор-углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки.

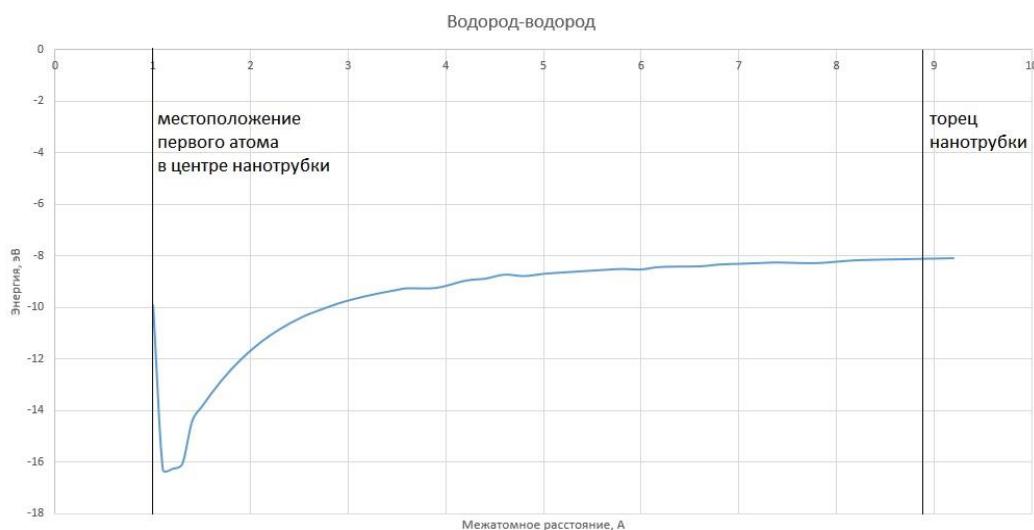
**Таб. 4.3.4.** Основные энергетические характеристики адсорбции атома водорода на внутренней поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубки для трёх различных вариантов расположения атома Н:  $E_{\text{ад}}$ - энергия адсорбции, эВ;  $R_{\text{ад}}$ - расстояние адсорбции, Å.

Варианты адсорбции	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
1	1,2	9,1
2	1,1	7,17
3	1,2	4,67

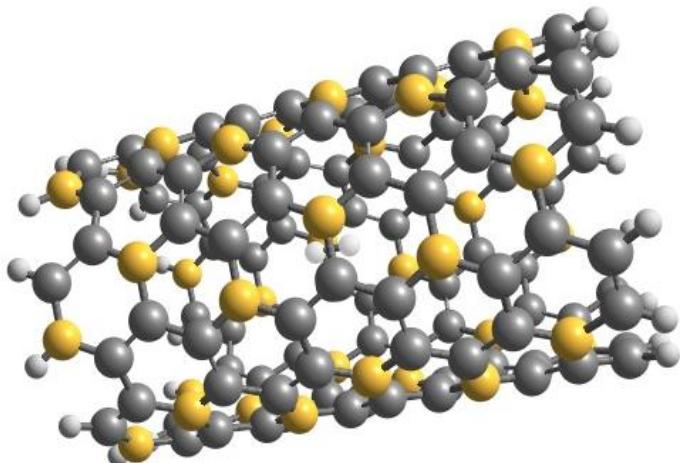
По результатам исследования можно сделать вывод, что образование адсорбционного комплекса «водород -  $\text{BC}_3$  трубка» происходит безбарьерно. На расстоянии  $R_{\text{ад}}$  на графике присутствует энергетический минимум, расстояние до которого соответствует длине связи между атомом Н и атомом

поверхности нанотрубки, на который происходила адсорбция. Основные энергетические характеристики данного процесса представлены в табл. 4.3.4. Сравнение энергии адсорбции для различного расположения атома водорода над трубкой позволило установить наиболее выгодный адсорбционный центр, которым является атом В.

Был изучен механизм внедрения атома водорода в полость  $\text{BC}_3\text{-HT}$ , на стенке которой был уже адсорбирован атом водорода. Обозначим эту систему " $\text{BC}_3\text{-HT+H}$ ". Внедрение атома водорода моделировалось поэтапным движением второго атома Н к уже адсорбированному атому водорода с шагом 0,1 Å, который находился внутри полости тубулена, вдоль продольной оси  $\text{BC}_3\text{-HT}$ . По результатам моделирования процессов приближения и присоединения атома Н к уже находящемуся внутри водороду были построены энергетические кривые, описывающие процессы введения второго атома Н, которые представлены на рисунке 4.3.17.



**Рис. 4.3.17** Профиль поверхности потенциальной энергии движения атомарного водорода внутри углеродной нанотрубки с примесными атомами бора к уже находящемуся там атому Н для оценки возможности образования молекулы в полости нанотрубки.

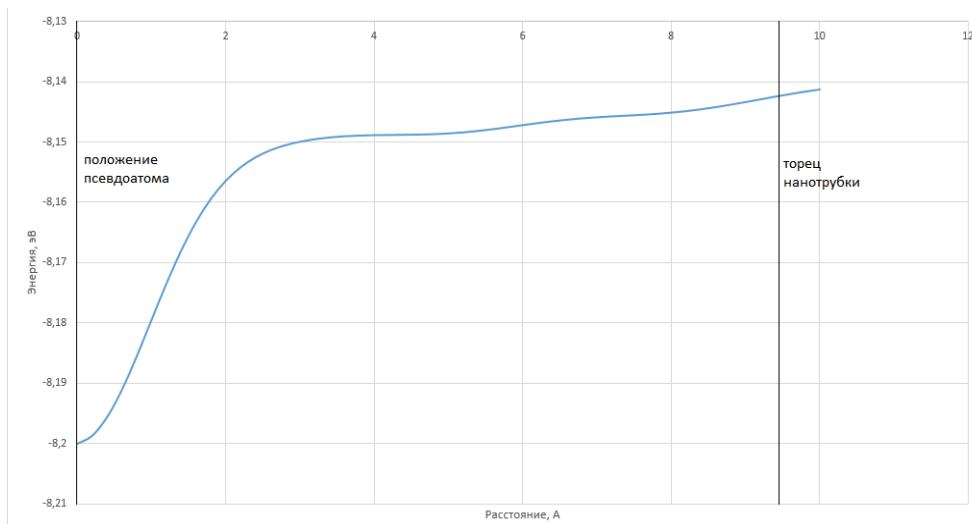


**Рис. 4.3.18.** Образование молекулы водорода внутри БУНТ

Анализ результатов моделирования обнаружил, что атом водорода безбарьерно подходит к краю трубы, затем беспрепятственно движется навстречу атому водорода, который находится в центре кластера трубы на её продольной оси. Образование связи между атомами Н происходит на расстоянии 1,1 Å. Следовательно, можно сделать вывод о возможности образования внутри бороуглеродной нанотрубки молекулярного водорода путем взаимодействия двух атомов Н.

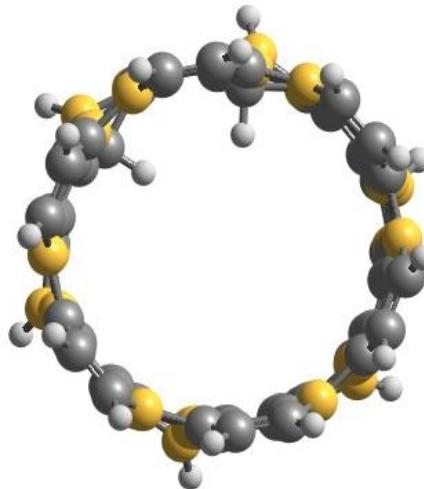
Как было показано, попав внутрь BC<sub>3</sub>-НТ, атом водорода безбарьерно присоединяется к внутренней стенке тубулена. Рассмотрим далее процесс проникновения следующего атома водорода в трубку с уже адсорбировавшимся атомом Н на внутренней поверхности. Пусть атом водорода проникает внутрь трубы капиллярным методом.

Внедрение второго атома водорода моделировалось пошаговым приближением (шаг - 0,1 Å) атома вдоль продольной оси трубы к фиктивному атому, который был помещен посередине элементарной ячейки тубулена. Расчет энергии системы производился на рамках каждого этапа приближения, и по полученным значениям были построены энергетические кривые изучаемых процессов, приведенные на рисунке 4.3.19. Анализ кривой показал, что, попав в центр тубулена, атом Н находится в стабильном состоянии.



**Рис. 4.3.19.** Профиль потенциальной энергии внедрения атома водорода в полость BC<sub>3</sub>-НТ с уже адсорбировавшимся на внутренней поверхности нанотрубки атомом Н.

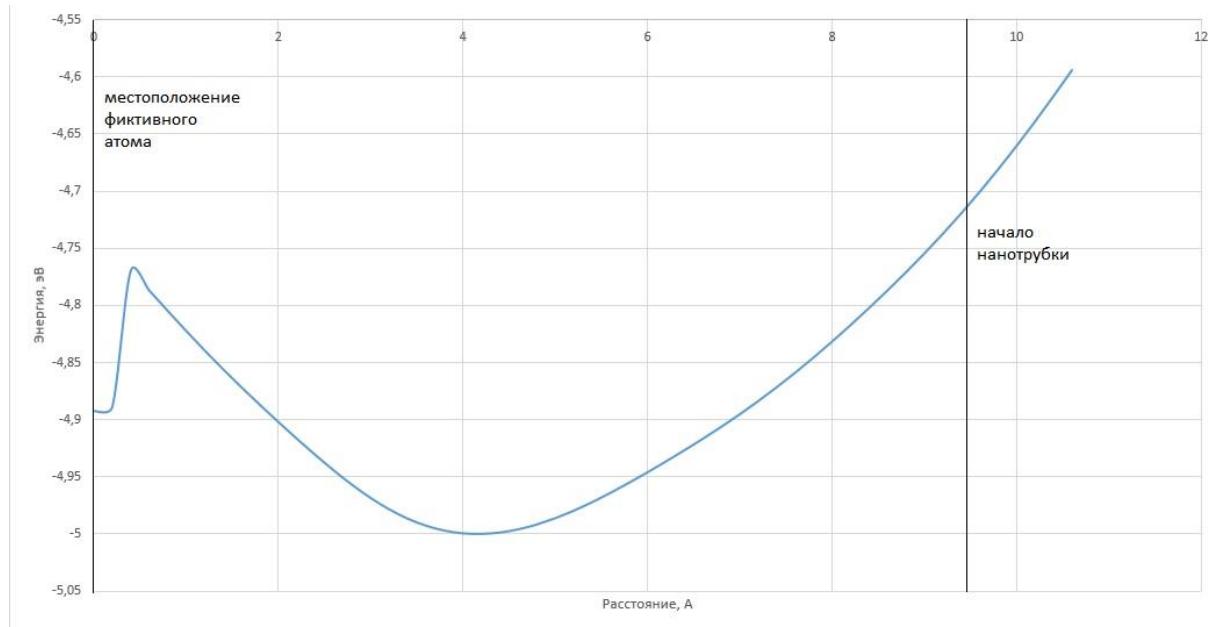
Далее, попав в середину нанотрубки, атом водорода начинает двигаться перпендикулярно центральной оси трубы и безбарьерно адсорбируется на атом углерода на внутренней стенке нанотрубки (рис. 4.3.20).



**Рис. 4.3.20** Молекулярный кластер BC<sub>3</sub>-НТ с двумя адсорбировавшимися на внутренней поверхности нанотрубки атомами Н.

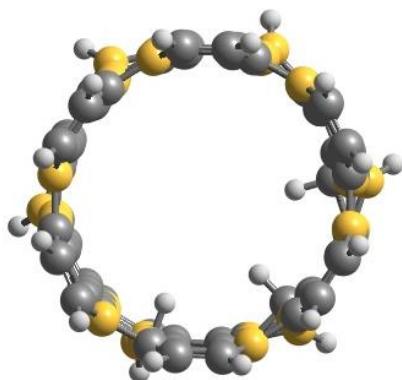
Далее было выполнено моделирование процесса внедрения третьего атома водорода в полость BC<sub>3</sub>-НТ при наличии двух адсорбировавшихся атомов Н на внутренней поверхности тубулена. По результатам квантово-химических расчетов была построена энергетическая кривая процесса

взаимодействия, приведенная на рисунке 4.3.21, вид которой позволяет нам сделать вывод о том, что проникновение водорода происходит безбарьерно. Стабильное состояние атома Н внутри нанотрубки, соответствующее минимуму на энергетической кривой, достигается на расстоянии 5,2 Å от открытого торца нанотрубки. Далее, преодолевая небольшой энергетический барьер, равный 0,25 эВ, атом водорода попадает в следующее стабильное состояние, которое соответствует середине кластера трубы.

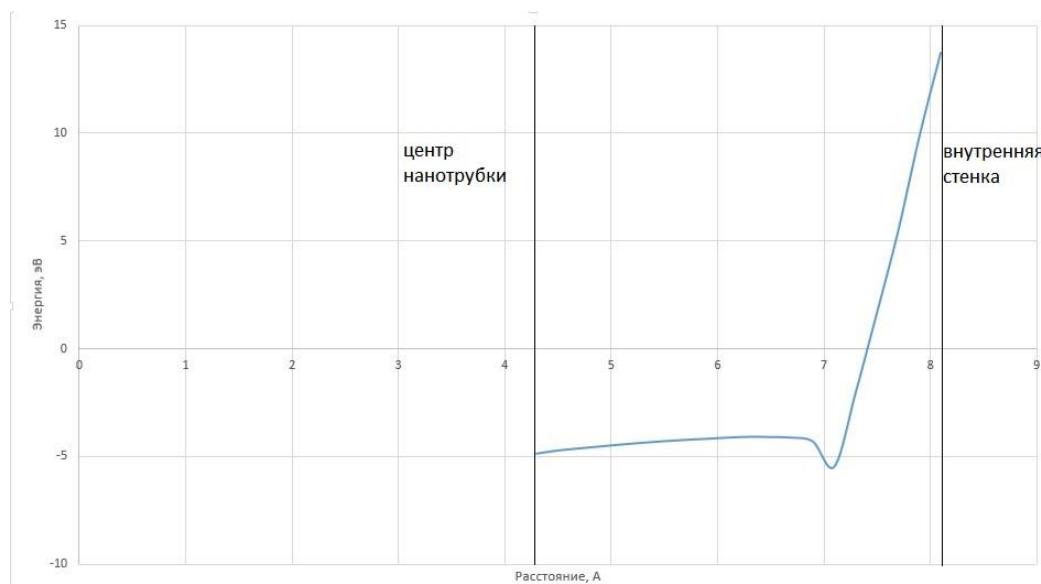


**Рис. 4.3.21** Профиль потенциальной энергии внедрения атома водорода в полость BC<sub>3</sub>-НТ с двумя адсорбировавшимися на внутренней поверхности нанотрубки атомами Н.

Далее атом водорода меняет свое направление и продолжает двигаться перпендикулярно центральной оси трубы, причем по ходу этого движения наблюдается увеличение энергии системы. Приближаясь к атому С поверхности углеродной нанотрубки с примесными атомами бора, на расстоянии 1,2 Å атомарный водород оказывается в энергетическом минимуме, что можно интерпретировать как образование связи между атомом С и атомом Н (см. рис. 4.3.22)



**Рис. 4.3.22** Молекулярный кластер  $\text{BC}_3$  нанотрубы с тремя адсорбировавшимися атомами Н в полости.



**Рис. 4.3.23** Профиль потенциальной энергии внедрения атома водорода в полость  $\text{BC}_3\text{-НТ}$  с двумя адсорбировавшимися на внутренней поверхности нанотрубки атомами Н после прохождения центра нанотрубки.

Для определения возможности управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в концентрации 25%, нами, по аналогии с исследованием вероятности присоединения атомарного водорода к их внутренней поверхности, был исследован механизм взаимодействия атомарного кислорода с поверхностью (6, 6) нанотрубки с внутренней стороны. Для проведения расчетов был выбран квантово-химический полуэмпирический расчетный МК с использованием метода MNDO, позволяющей быстро и корректно описать происходящие при

взаимодействии нескольких атомов явления [9, 209-212]. Для возможности построения единой картины поведения газофазных атомов внутри нанотрубки, варианты расположения атома О и механизм его приближения к внутренней поверхности нанотрубки моделировался аналогично описанным при изучении внутренней адсорбции атомарного водорода.

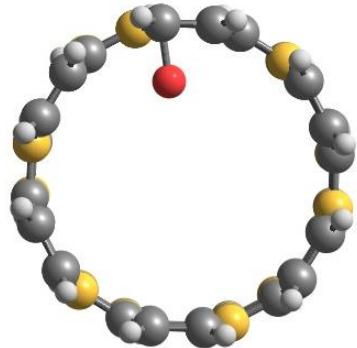
По результатам проведенного модельного эксперимента были получены энергетические кривые процессов взаимодействия кислорода с внутренней поверхностью нанотрубки. Их вид показывает, что при приближении атома к нанотрубке от ее центра происходит образование стабильной химической связи, то есть мы можем говорить о внутренней адсорбции. Самым эффективным расположением адсорбционного центра при этом является середина связи между атомами В и С. Приведенные на рисунке 4.3.24 профили поверхностей потенциальной энергии качественно подобны и демонстрируют энергетические минимумы, соответствующие факту образования связи между атомами, а также отсутствие потенциальных барьеров, что делает процесс взаимодействия более вероятным. Длина образовавшейся связи и значение энергии адсорбции соответствуют факту химической адсорбции между атомом О и нанотрубкой.

В таблице 4.3.5 приведены основные энергетические параметры изучаемых процессов.

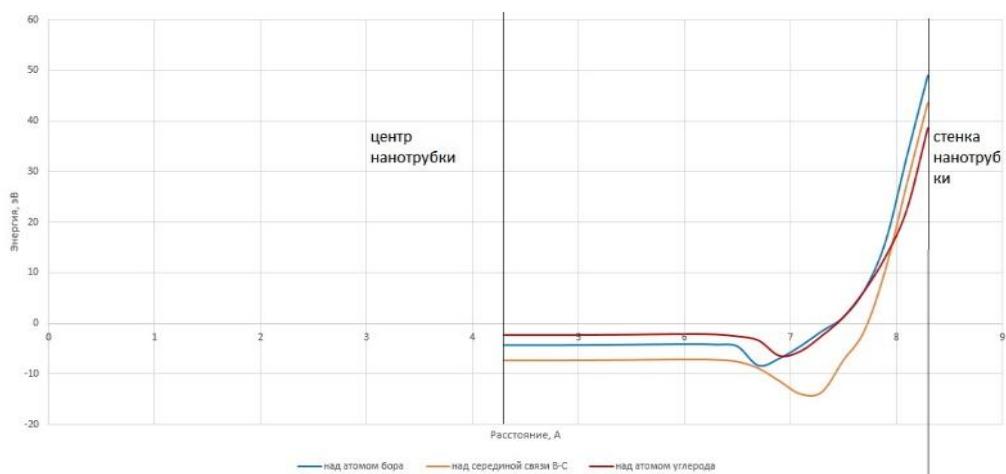
В ходе оптимизации геометрии системы было установлено, что атом бора поверхности нанотрубки начинает двигаться по направлению к атому кислорода, то есть в центр нанотрубки на расстояние 0,3 Å, после чего образуется стабильный адсорбционный комплекс, и атом бора с присоединённым атомом кислорода возвращается в исходное положение, но из-за появившегося еще одного соседнего атома не останавливается на поверхности нанотрубки, а выдвигается из нее на 0,2 Å.

При взаимодействии атома О с углеродом наблюдается несколько иная картина: после преодоления кислородом расстояния 2 Å между ним и атомом С, атомарный кислород начинает смещаться к середине связи между

углеродом и атомом бора. Атомы В и С, в свою очередь, начинают движение внутрь нанотрубки и, находясь на расстоянии 0,15 Å, образуют с кислородом стабильный адсорбционный комплекс. То есть во всех случаях происходит незначительная деформация боковой поверхности бороуглеродной нанотрубки, фрагмент которой представлен на рисунке 4.3.24.



**Рис. 4.3.24.** Фрагмент  $\text{BC}_3$ -нанотрубки с присоединённым к центру связи между атомами В и С атомарным кислородом.



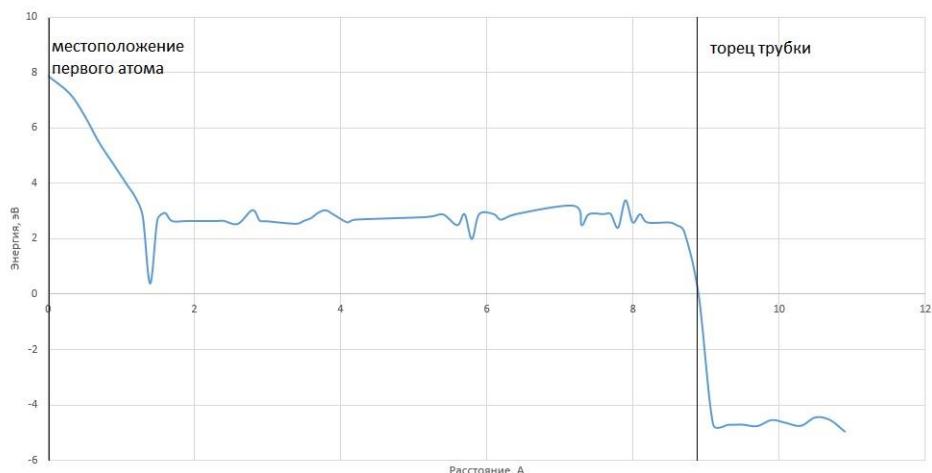
**Рис. 4.3.25.** Профили поверхности потенциальной энергии адсорбирования атомарного кислорода на внутренней стенке бор-углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки.

**Таблица 4.3.5.** Основные энергетические характеристики адсорбции атома кислорода на внутренней поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубки для трёх различных вариантов расположения атома О:  $E_{\text{ад}}$  - энергия адсорбции, эВ;  $R_{\text{ад}}$  - расстояние адсорбции, Å.

Варианты адсорбции	$R_{\text{ад}}$	$E_{\text{ад}}$
--------------------	-----------------	-----------------

1	1,4	8,90
2	1,3	6,45
3	0,9	13,56

После присоединения одного атома кислорода к внутренней поверхности нанотрубки, было интересно проверить, как будет вести себя второй атом кислорода при попадании внутрь нанотрубки. То есть следующим этапом исследований стало определение возможности образования молекулярного кислорода внутри нанотрубки. Второй атом кислорода проникал внутрь нанотрубки «капиллярным» способом, а после этого двигался к первому адсорбировавшемуся атому О вдоль главной продольной оси нанотрубки. Методами квантовой химии были определены энергетические характеристики изучаемого процесса и на их основании построить профиль поверхности потенциальной энергии проникновения атома О внутрь углеродной нанотрубки, приведенный на рисунке 4.3.26, содержащей 25% концентрации примесных атомов бора.



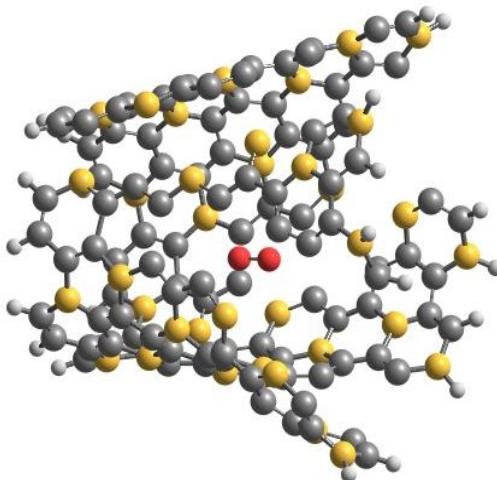
**Рис. 4.3.26.** Профиль потенциальной энергии внедрения атома кислорода в полость BC<sub>3</sub>-НТ с уже адсорбировавшимся на внутренней поверхности нанотрубки атомом О.

При анализе профиля поверхности потенциальной энергии было обнаружено, что при проникновении через открытый торец бороуглеродной

нанотрубки, атому O необходимо преодолеть довольно большой потенциальный барьер, высотой 7 эВ. Наивысшая точка энергетического барьера совпадает с нахождением атомарного кислорода со стороны открытого торца нанотрубки. После проникновения внутрь нанотрубки, атом кислорода продолжает движение к адсорбированному атому O, уже не встречая на своем пути энергетических барьеров.

Когда оба атoma кислорода оказываются на расстоянии 1,4 Å, между ними возникает химическая связь и происходит образование молекулы кислорода. Нахождение профиля поверхности потенциальной энергии в положительной области значений энергии, как показано на рисунке 4.3.26, указывает на то, что образованный комплекс, состоящий из нанотрубки и молекулярного кислорода, является метастабильным.

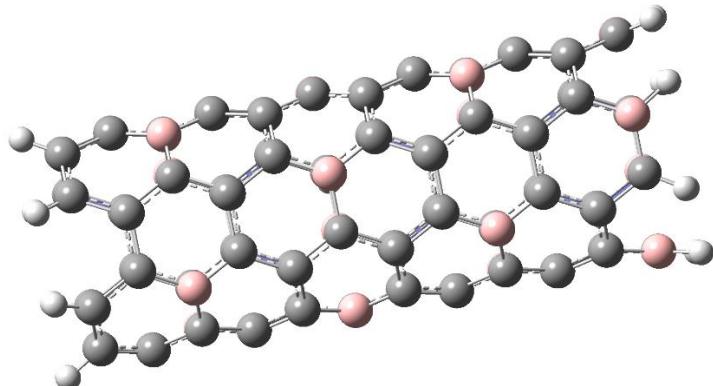
Но проводимые исследования образования молекулы кислорода проводились в приближении жесткой решетки и отсутствия у атомов возможности свободно перемещаться. При оптимизации полученного комплекса, оказалось, как показано на рисунке 4.3.27, что происходит разрушение поверхности бороуглеродной нанотрубки. Подобное явление может быть объяснено тем, что при рассмотрении описанных выше явлений были выбраны нанотрубки слишком малого диаметра и при дальнейшем изучении стоит переходить к одномернымnanoструктурам большего диаметра для исключения возможности их разрушения при образовании молекулярного кислорода.



**Рис. 4.3.27.** Разрушение углеродной нанотрубки с примесными атомами бора в результате образования внутри нее молекулы кислорода.

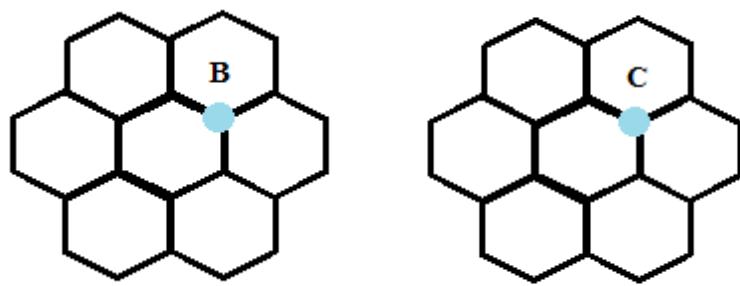
#### 4.4. Исследование сорбционных свойств $\text{BC}_5$ нанотрубок

Было исследовано присоединение атома водорода к внешней поверхности однослойной бороуглеродной нанотрубке вида  $\text{BC}_5$  [46]. На рисунке 4.4.1. приведен кластер изучаемой нанотрубки.



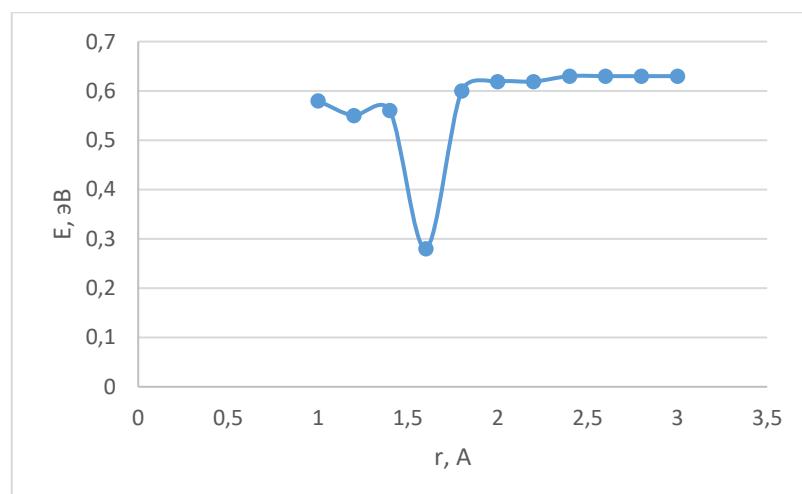
**Рис. 4.4.1.** Расширенная элементарная ячейка  $\text{BC}_5$  нанотрубки (6,6) с указанием взаимной ориентации атомов бора и углерода.

Взаимодействие между углеродной нанотрубкой с примесными атомами бора и атомарным водородом моделировалось пошаговым приближением к поверхности нанотрубки с шагом 0,1 Å. Атом водорода располагался прямо над сорбционным центром, в качестве которого были выбраны атомы бора и углерода поверхности нанотрубки (рис. 4.4.2.).

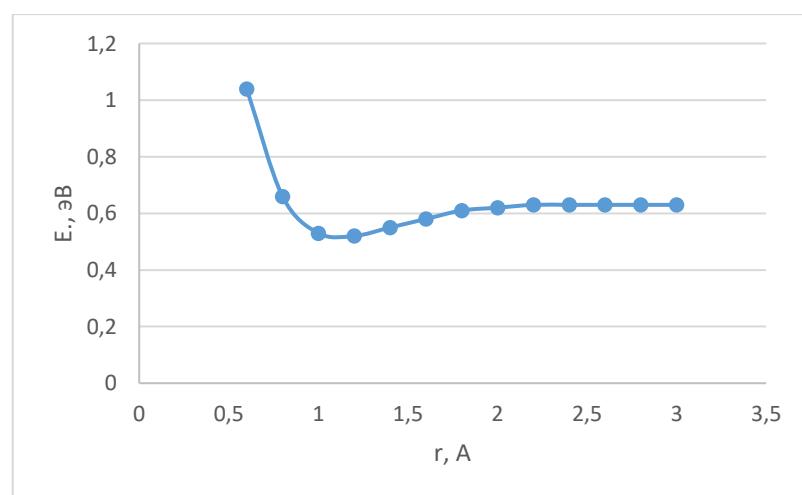


**Рис. 4.4.2.** Варианты ориентации атома водорода относительно поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_5$ -нанотрубки.

Проведенные расчеты позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса (рис. 4.6.3.). Вид профилей поверхностей потенциальной энергии позволил нам сделать вывод о том, что во всех случаях реализуется физическая адсорбция, обусловленная наличием минимумов (рис. 4.6.3. а, б).



a)



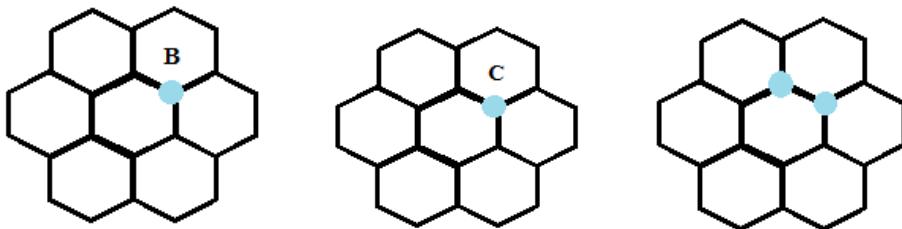
б)

**Рис. 4.4.3.** Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_5$ -нанотрубки над атомом: а) бора, б) углерода.

Также происходит перенос электронной плотности от атома водорода на атомы поверхности бора или углерода нанотрубки. Процесс адсорбции Н на поверхности  $\text{BC}_5$ -нанотрубки для обоих вариантов происходит безбарьерно. Наибольшее значение энергии адсорбции соответствует случаю присоединения атома водорода к атому углерода бороуглеродной  $\text{BC}_5$ -нанотрубки.

Атомы бора на поверхности бороуглеродной нанотрубки положительно влияют на процесс адсорбции атомарного водорода, так как их наличие не влияет на величину энергии и процесс адсорбции. Так же атомы бора способствуют улучшению сорбционной активности  $\text{BC}_5$ -нанотрубок в отношении атома водорода.

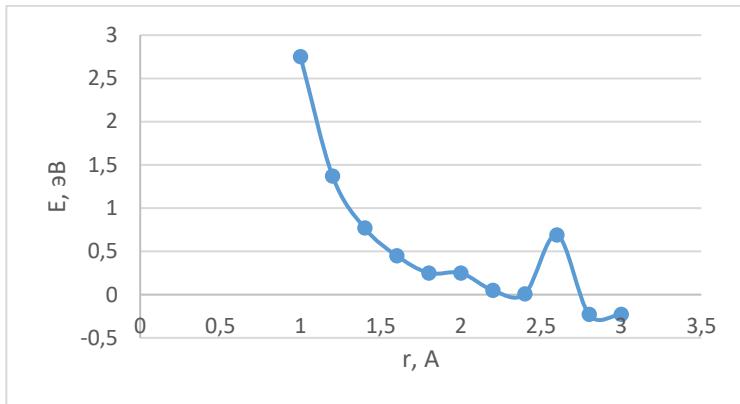
Исследовано присоединение молекулы водорода к внешней поверхности однослойной бороуглеродной нанотрубки вида  $\text{BC}_5$ . Рассматриваются три варианта расположения молекулы водорода относительно поверхности нанотрубки: 1) над атомом бора; 2) над атомом углерода; 3) параллельно поверхности нанотрубки. Используется молекулярный кластер  $\text{BC}_5$ -нанотрубки.



**Рис. 4.4.4.** Варианты ориентации молекулы водорода относительно поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_5$ -нанотрубки.

Для вариантов 1 и 2 процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (с шагом 0.1 Å) адсорбирующейся молекулы H<sub>2</sub> к атомам В или С поверхности нанотрубки вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси нанотрубки.

Проведенные расчеты позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии (рис. 4.4.5.):



**Рис. 4.4.5.** Профили потенциальной энергии процесса адсорбции молекулы водорода на внешней поверхности BC<sub>5</sub>- нанотрубки над атомом углерода.

С помощью анализа энергетических кривых была установлена возможность что адсорбции молекулярного водорода на поверхности бороуглеродной нанотрубки. Происходит перенос электронной плотности с молекулой Н на атомы поверхности нанотрубки. Это означает, что наряду со слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием возрастает Кулоновское взаимодействие между атомами поверхности нанотрубки и адатомом или молекулой

Основные энергетические характеристики и геометрические параметры рассмотренных процессов адсорбции представлены в таблице 4.4.1.

**Таблица 4.4.1.** Основные характеристики процессов адсорбции атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок вида Б для рассматриваемых вариантов ориентации атома Н относительно поверхности тубуленов: E<sub>ад</sub> - расстояние адсорбции, эВ; R<sub>ад</sub> – расстояние адсорбции, Å; Q<sub>A</sub> - эффективные заряды на адатомах.

Положение атома Н и молекулы H <sub>2</sub> над нанотрубкой	E <sub>ад</sub>	Q <sub>A</sub>	R <sub>ад</sub>
H над атомом B	0,28	0,07	1,6
H над атомом C	0,52	0,09	1,2
H <sub>2</sub> над атомом C	0,01	0,05	2.4

Результаты проведенных исследований показали, что атомарный водород присоединяется ко всем изучаемым нанотрубкам. При этом, молекулярный водород присоединяется только к чистым углеродным нанотрубкам и BC<sub>5</sub> нанотрубкам. Как правило, расстояние адсорбции соответствует длине химической связи между элементами. Величины энергий адсорбции позволяют сделать вывод об образовании метастабильного комплекса «водород-бороуглеродная нанотрубка». Молекулярный водород наиболее вероятно присоединяется к атому углерода поверхности нанотрубки. Причиной низкой сорбционной активности в отношении молекулярного водорода может заключаться в сильных межмолекулярных силах между атомами в молекуле, что требует приложения внешних сил для реализации адсорбции. Анализ зарядового распределения показал, что положительный заряд концентрируется на атоме водорода, в то время как электронная плотность смещается к атомам бора или углерода поверхности. То есть боросодержащие нанотрубки могут выступать в качестве хранилищ для атомарного и молекулярного водорода, поскольку возможно его присоединение как с внешней стороны нанотрубок, так и их внутреннее заполнение.

#### **4.5. Выводы:**

- При изучении адсорбции атомарного водорода на поверхности боросодержащих нанотрубок было обнаружено, что допиравание атомами B оказывает положительное влияние на эффективность сорбционного процесса, так как присоединение атома происходит безбарьерно для всех рассматриваемых случаев введения борных примесей по сравнению с чистыми

углеродными нанотрубками, где высота потенциального барьера составляет величину 2 эВ. При этом, при локализации адатома над участком с большой концентрацией атомов бора, реализуемых в случае взаимной ориентации атомов В и С в нанотрубке вида Б, при котором образуется связь В-В между соседними атомами поверхности, происходит увеличение энергии адсорбции. Таким образом, можно сделать промежуточный вывод о том, что введение замещенных атомов бора в УНТ приводит к увеличению эффективности процесса адсорбции, а попытка намеренно управлять их локализацией также повысит и вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки. Сопоставление полученных в ходе модельных экспериментов результатов с данным реальных экспериментов позволил установить следующее. При взаимодействии с нанотрубками, содержащими примесные атомы бора, адсорбция водорода становится более эффективной, что подтверждается данными эксперимента. Также, при проведении насыщения водородом нанотрубок исследователями было высказано предположение, что на процесс адсорбции положительно влияет перераспределение электронной плотности, возникающее благодаря внедрению гетероатомов в нанотрубку. Данное предположение было подтверждено в ходе модельного эксперимента, поскольку наиболее эффективной оказалась адсорбция Н при его локализации над участками, содержащими атомы В на поверхности нанотрубки. Анализ зарядового распределения показал, что электронная плотность с атома водорода переходит на нанотрубку. То есть, выступая в роли донора для углерода, бор потом притягивает к себе электронное облако водорода, тем самым способствуя более эффективной адсорбции. В нанотрубках, содержащих атомы одного вида, подобные эффекты более сложно реализовать без приложения внешних полей, поскольку столь яркое распределение в них электронной плотности отсутствует.

2. При исследовании процессов взаимодействия поверхности боросодержащих  $BC_3$  нанотрубок с атомарным кислородом было обнаружено,

что адсорбция происходит во всех вариантах расположения атома над нанотрубкой. Поскольку при сопоставлении полученных результатов с данными для аналогичных процессов в углеродных нанотрубках было обнаружено, что в последних возможно присоединение атома О только в определенных позициях, то можно сделать вывод о положительном влиянии примесных атомов В на рассматриваемое явление. При этом стоит отметить, что неравномерная локализация атомов В создает препятствие для протекания процесса адсорбции, о чем свидетельствует отсутствие минимумов энергии на потенциальных кривых взаимодействия кислорода с нанотрубками вида Б. Таким образом, можно сделать вывод об эффективности допирования УНТ атомами бора в процентном соотношении 1:4 в случае необходимости оксидирования нанотрубок. Однако, стоит пытаться контролировать распределение атомов В в нанотрубке, иначе это может привести к негативному эффекту.

3. При сравнительном анализе процессов адсорбции атомарного хлора на внешнюю поверхность углеродных и боросодержащих нанотрубок было установлено, что углеродные нанотрубки являются более эффективными адсорбентами. Это обусловлено тем, что при присоединении к боросодержащим нанотрубкам появляется потенциальный барьер, для преодоления которого требуются энергетические затраты. Наиболее вероятным является механизм присоединения атома хлора к середине связи между атомами бора. Также стоит отметить, что только в случае бороуглеродных нанотрубок вида А происходит присоединение атома хлора к центру гексагона. То есть можно предположить, что при необходимости насыщения атома хлора внутрь нанотрубки через боковую поверхность стоит проводить допирование, чтобы ориентировать атомы хлора именно над центром гексагона.

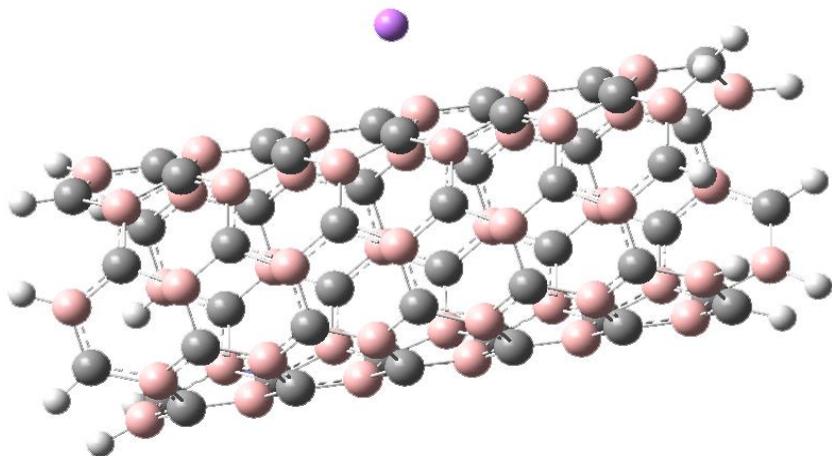
4. По результатам анализа внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с замещенными атомами бора атомарным водородом можно сделать вывод о том, что внедрение примесных атомов бора оказывает

положительное влияние на данный процесс. Это выражается в том, что происходит уменьшение высоты потенциального барьера, приводящего к увеличению вероятности проникновения атомов в полость нанотрубки. Наиболее вероятными нанотрубками, в которых может реализовываться внутреннее заполнение, являются углеродные нанотрубки типа "зигзаг" при проникновении капиллярным методом, а также боросодержащие нанотрубки "зигзаг" видов А и Б с заполнением их методом просачивания. Дальнейший анализ внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок типа "кресло" показал, что заполнение их всеми видами атомов газовой фазы происходит стандартным путем - на границе нанотрубки находится потенциальный барьер, отождествляемый с энергией активации процесса. Единственным исключением является случай капиллярного заполнения нанотрубок атомарным водородом. Значения энергий потенциальных барьеров показывает, что наиболее вероятным является заполнение нанотрубок капиллярным методом, что может быть обосновано тем, что атомы не должны преодолевать энергию отталкивания, которая препятствует им проникать через центр гексагона при реализации механизма "просачивание". При этом стоит отметить, что заполнение чистых углеродных нанотрубок происходит более эффективно, чем при допировании их атомами бора, что может быть объяснено кулоновским притяжением между атомами газовой фазы и поверхности нанотрубки.

Глава 5. УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ  
УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР С ПРИМЕСНЫМИ  
АТОМАМИ БОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АТОМАМИ  
МЕТАЛЛОВ

**5.1. Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих ВС нанотрубках**

При выполнении квантово-химических расчетов взаимодействия углеродных нанотрубок, содержащих 50% примесных атомов бора, с атомами металлов была использована модель молекулярного кластера, так как адсорбция относится к локальным процессам [213]. Выбранным методом исследована стала теория функционала плотности. На рисунке 5.1.1 представлена используемая при проведении исследований *in silico* модель.

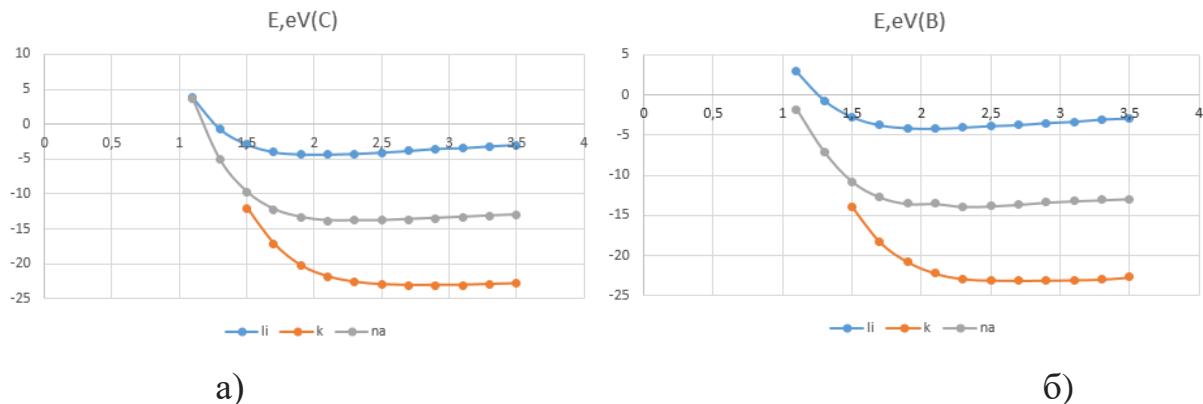


**Рис. 5.1.1.** углеродная нанотрубка, содержащая 50% замещающих атомов бора, с приближающимся к ней атомом лития.

Адсорбционные центры располагались внутри кластера для отсутствия влияния краевых эффектов на изучаемые процессы. Квантово-химические расчеты выполнялись по методу координаты реакции. Его суть в том, что расчеты выполняются для каждой точки движения атома металла к поверхности нанотрубки вдоль перпендикуляра с шагом 0,1 Å. Геометрическая структура модели оптимизировалась на каждом шаге.

Проведенные квантово-химические расчеты позволили получить данные об основных физико-химических характеристиках данного процесса: ширине запрещенной зоны, энергии и расстоянию адсорбции.

В результате расчетов были получены энергетические кривые, описывающие эти процессы, представленные на рисунке 5.1.2.



**Рис. 5.1.2.** Энергетические кривые присоединения атомов щелочных металлов на ВС нанотрубку для двух вариантов расположения центров адсорбции: а) на атоме углерода нанотрубки; б) на атоме бора нанотрубки.

Энергия адсорбции вычислялась по формуле:

$$E_{\text{ад}} = E_{\text{ад.к.}} - (E_{\text{tub}} + E_{\text{Li,K,Na}}),$$

где  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,

$E_{\text{ад.к.}}$  – полная энергия адсорбционного комплекса,

$E_{\text{tub}}$  – энергия чистой ВС трубки,

$E_{\text{Li, K, Na}}$  – энергия соответствующего атома.

Значения энергий адсорбции  $E_{\text{ад}}$  и соответствующих расстояний адсорбции  $R_{\text{ад}}$  занесены в таблицу 5.1.1.

**Таблица 5.1.1.** Основные энергетические характеристики механизмов взаимодействия ВС нанотрубки с атомами щелочных металлов; буквами С и В обозначены выбранные адсорбционные центры на поверхности ВС-НТ.

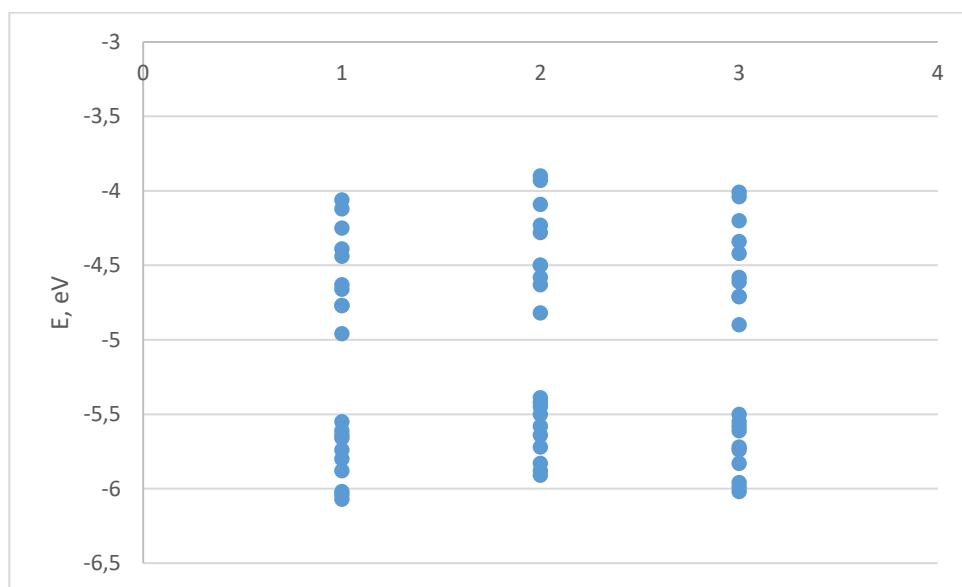
	Li		K		Na	
	C	B	C	B	C	B
$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	4,34	4,20	6,09	6,11	5,81	5,91

<b>R<sub>ад</sub>, Å</b>	2,1	2,1	2,7	2,7	2,1	2,3
<b>Q</b>	0,52	0,56	0,78	0,77	0,67	0,7
<b>ΔE<sub>g</sub>, эВ</b>			0,54			
<b>ΔE<sub>g (tube)</sub>, эВ</b>			0,81			

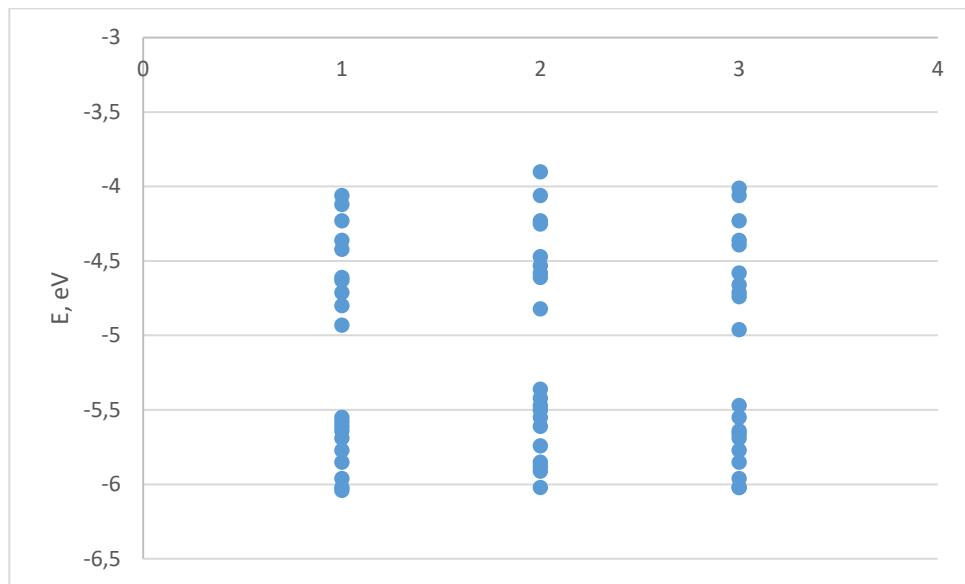
На рисунке 5.1.3 показана на примере одноэлектронных спектров электронная структура исследуемых полупроводниковых нанотрубок для каждого случая адсорбирования атомов металлов. Было установлено, что введение атома металла приводит к изменению энергетической щели и ее величина становится  $\Delta E_g = 0,54$  эВ. Её значение вычислялось по формуле:

$\Delta E_g = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$  ( $E_{\text{ВЗМО}}$ -энергия верхней заполненной молекулярной орбитали;  $E_{\text{НВМО}}$ -энергия нижней вакантной молекулярной орбитали)

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что величина чистой углеродной боросодержащей ВС нанотрубки (6, 6)  $\Delta E_g = 0,81$  эВ, а значит введение атомов металла в данную наноструктуру приводит к ее металлизации вследствие уменьшения значения  $\Delta E_g$ .



a)



б)

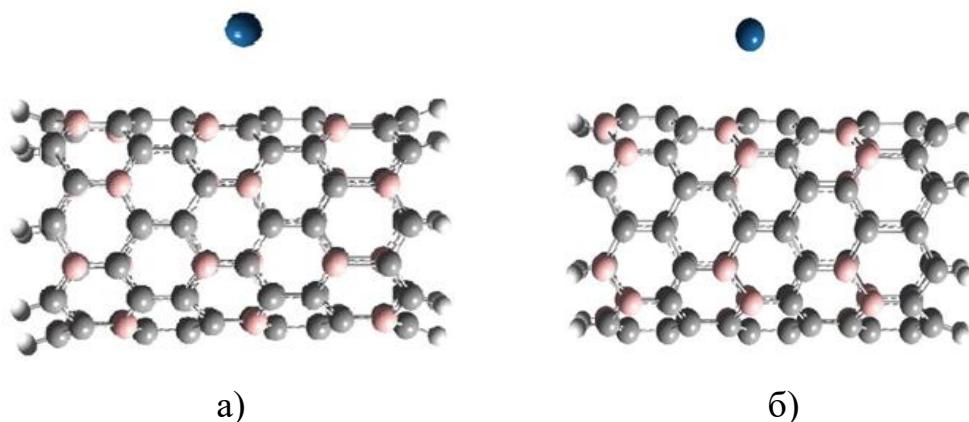
**Рис. 5.1.3** Одноэлектронные спектры ВС-нанотрубки (6,6) 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия: а) металл приближался к атому углерода; б) металл приближался к атому бора.

Как показано в таблице 5.1.1 атомы металла после контакта с нанотрубкой приобретают ненулевой положительный заряд, что означает перенос электронной плотности с атомов металлов на поверхность ВСНТ. При этом происходит возникновение дополнительных уровней энергии за счет орбиталей металлических атомов, приводящее к уменьшению энергетической щели, в электронно-энергетической структуре нанотрубки. Анализ заселенности и распределения энергетических уровней показал, что происходит поднимание потолка валентной зоны за счет появления примесного уровня 2p атомами металлов, а также опускания дна зоны проводимости.

## 5.2. Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих ВС<sub>3</sub> нанотрубках

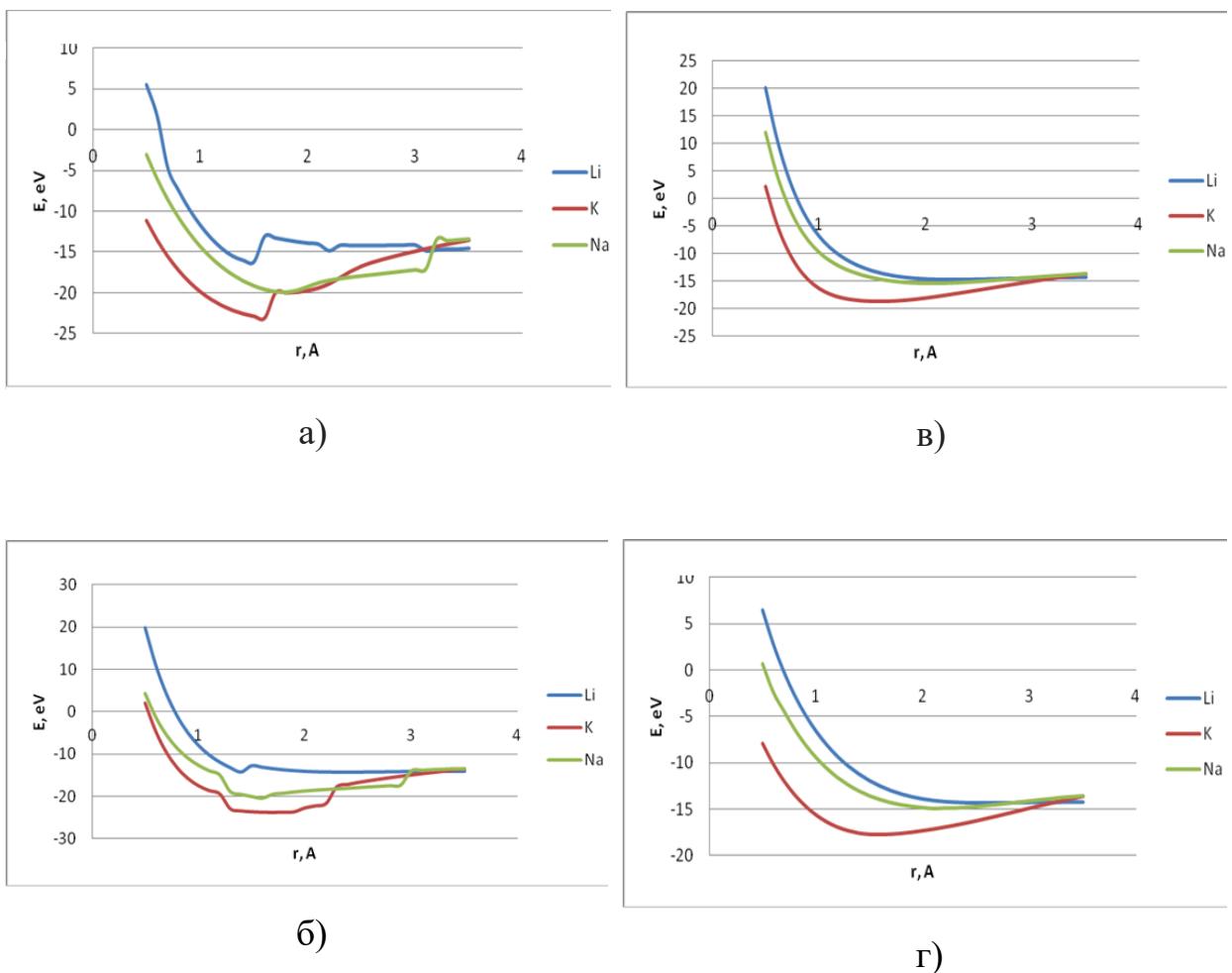
Для изучения адсорбции атомов лития, калия и натрия на поверхность углеродных нанотрубок, содержащих 25% примесных атомов бора, были выбраны (8, 0) нанотрубки видов А и Б. Края молекулярного кластера

тубулены замыкались псевдоатомами водорода для того, чтобы скомпенсировать ненасыщенные связи. Расчеты проводились с использованием метода DFT в рамках модели молекулярного кластера. Используемая в эксперименте модель кластеров углеродных боросодержащих  $\text{BC}_3$  нанотрубок различных типов с адсорбируемыми на их поверхности атомами металлов приведена на рисунке 5.2.1.



**Рис. 5.2.1.** Фрагмент нанотрубки (8, 0) типа  $\text{BC}_3$  с адсорбируемым атомом Li: а) А вид структурного упорядочения атомов С и В; б) Б вид структурного упорядочения атомов С и В.

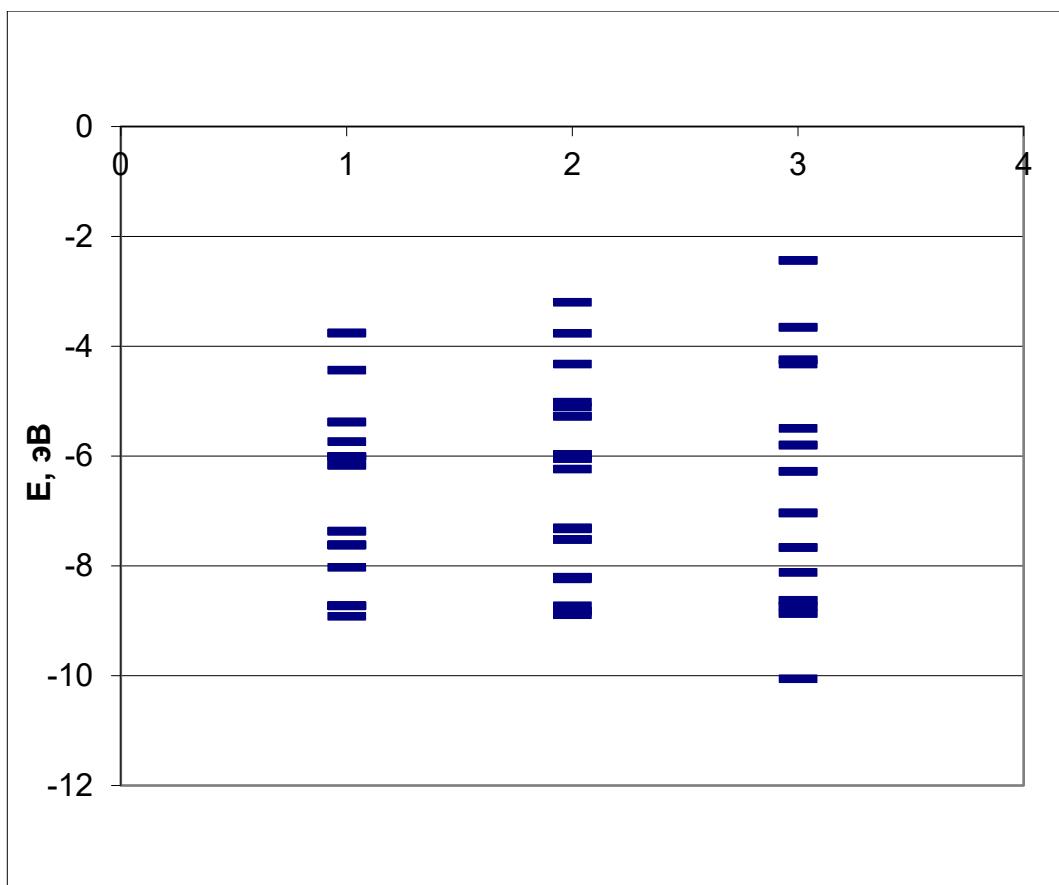
В качестве центров адсорбции выступали поверхностные атомы нанотрубки, расположенные для корректности модели и отсутствия влияния краевых эффектов в центре кластера. При расчетах использовал метод координаты реакции. Моделирование процесса взаимодействия с применением данного метода осуществляется за счет проведения квантово-химических вычислений на каждом этапе движения атома металла к адсорбционному центру по соединяющему их перпендикуляру, проходящему через атомы бора или углерода нанотрубок. Все геометрические параметры в процессе расчетов оптимизировались. В результате проведенных расчетов были получены основные электронно-энергетические характеристики рассмотренного процесса взаимодействия нанотрубки с металлом. Энергетические кривые приведены на рисунке 5.2.2.



**Рис. 5.2.2.** Энергетические кривые присоединения атомов щелочных металлов на  $\text{BC}_3$  нанотрубку для четырех вариантов локализации адсорбционных центров: а) к атому бора нанотрубки вида А; б) к атому углерода нанотрубки вида А; в) к атому углерода нанотрубки вида Б; г) к атому бора нанотрубки вида Б.

С помощью построенных одноэлектронных спектров можно сделать вывод об электронной структуре исходных бороуглеродных  $\text{BC}_3$  нанотрубок, а также влиянию на нее адсорбированных атомов щелочных металлов [214]. Одноэлектронные спектры для нанотрубки вида А приведены на рисунке 5.2.3, дляnanoструктур вида Б они были качественно подобны. Как численно показано в таблице 5.2.1, поверхностная адсорбция атома щелочного металла приводит к уменьшению энергетической щели, ширина которой определялась по формуле, описанной в предыдущем пункте. Анализ значений показал, что по сравнению с чистой  $\text{BC}_3$  (8, 0) нанотрубкой, значение энергетической щели для

которой  $\Delta E_g = 0,54$  эВ, образование адсорбционного комплекса с атомами Li, K, Na приводит к металлизации углеродной боросодержащей нанотрубки.



**Рис. 5.2.3** Одноэлектронные спектры  $\text{BC}_3$ -нанотрубки (8,0) 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия.

**Таблица 5.2.1.** Основные энергетические характеристики механизмов взаимодействия углеродной нанотрубки с 25% примесных атомов бора типа  $\text{BC}_3$  и атомами Li, K, Na; буквами С и В обозначены выбранные адсорбционные центры на поверхности  $\text{BC}_3$ -НТ.

	Li		K		Na	
	C	B	C	B	C	B
<b>Вид А</b>						
$E_{\text{ад}}$ , эВ	4,21	5,97	3,73	3,13	3,33	4,94
$R_{\text{ад}}$ , Å	1,4	1,4	1,7	1,6	1,6	1,8
Q	0,67	0,65	0,68	0,64	0,63	0,61
$\Delta E_g$ , эВ	0,13	0,13	0,18	0,18	0,07	0,07

$\Delta E_{g\text{ (tube)}}, \text{эВ}$	0,54					
<b>Вид Б</b>						
$E_{ad}, \text{эВ}$	4,63	4,28	3,7	6,77	5,4	4,98
$R_{ad}, \text{\AA}$	2,3	2,6	1,6	1,6	2,1	2,1
$Q$	0,67	0,65	0,68	0,64	0,63	0,61
$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,16	0,16	0,22	0,22	0,09	0,09
$\Delta E_{g\text{ (tube)}}, \text{эВ}$	0,54					

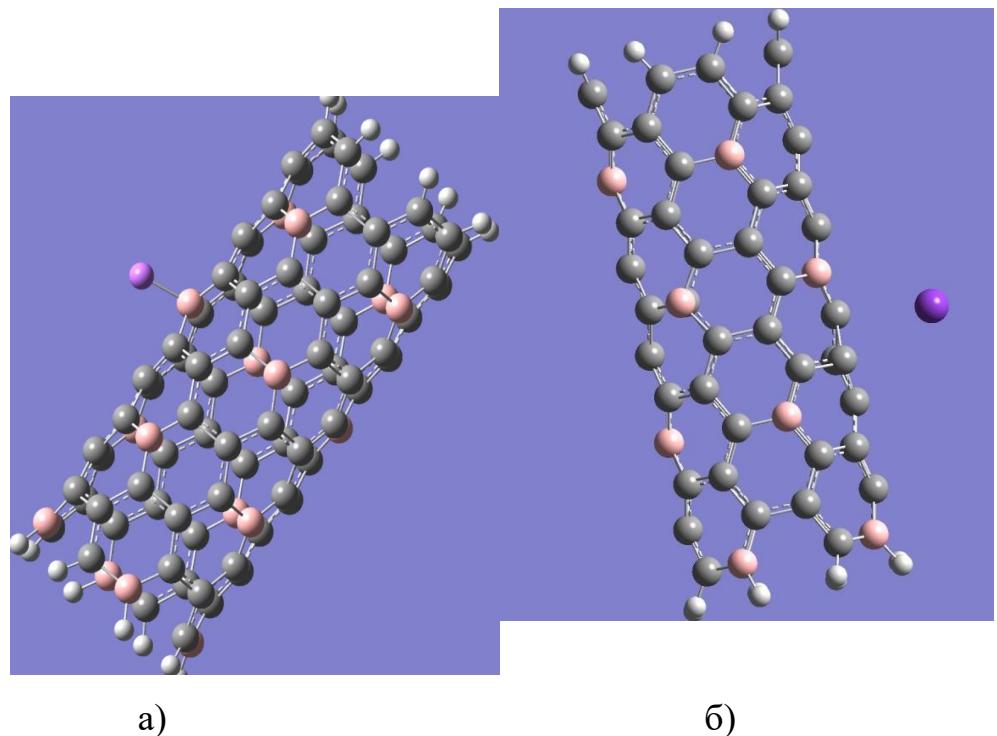
При адсорбировании, как показало зарядовое распределение, электронная плотность смещается от атомов металлов к поверхности бороуглеродной нанотрубки. Результатом этого становится увеличение основных носителей заряда – электронов - в нанотрубке. Это может привести к появлению поверхностной проводимости за счет электронов от атомов металлов. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что адсорбция металлических атомов как следствие имеет уменьшение энергетической щели. Данное явление происходит из-за вклада 2p атомных орбиталей металлов, которые располагаются на нижней границе зоны проводимости и верхней границе валентной зоны. Поднятие потолка валентной зоны происходит за счет появления полузаполненного энергетического уровня за счет примесных орбиталей атомов металлов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что с помощью присоединения атомов металлов можно менять электронно-энергетические характеристики боросодержащих нанотрубок.

### **5.3. Изучение влияния примесных атомов бора на внешнюю адсорбцию щелочных металлов в углеродных боросодержащих BC<sub>5</sub> нанотрубках**

Для моделирования процесса присоединения атомов лития, натрия и калия к внешней поверхности бороуглеродных BC<sub>5</sub> (6, 6) нанотрубок

исследование выполнялось в рамках модели МК, при этом длина кластера выбиралась достаточно большой, чтобы середина его не оказывалась под воздействием находящихся на границе атомов, оборванные связи которых для исключения краевых эффектов замыкались псевдоатомами водорода, и составляла 6 гексагонов вдоль центральной оси нанотрубки [215]. Атомы металла присоединялись к адсорбционным центрам на поверхности нанотрубки, в качестве которых выступали поверхностные атомы бора или углерода. Как уже говорилось выше, адсорбция осуществлялась на находящиеся в центре кластера атомы для того, чтобы на процесс не оказывали влияния краевые эффекты на границе кластера. Расчеты проводились с использованием метода DFT.

Используемая в эксперименте модель кластеров углеродных боросодержащих  $\text{BC}_5$  нанотрубок с адсорбируемыми на их поверхности атомами металлов приведены на рисунке 5.3.1.



**Рис.5.3.1.** Молекулярные кластеры  $\text{BC}_5$  нанотрубки (6, 6) с атомом лития, присоединяющегося к адсорбционному центру - атому бора (а) и атомом калия, присоединяющегося к центру - атому углерода нанотрубки (б).

При расчетах использовал метод координаты реакции. Моделирование процесса взаимодействия с применением данного метода осуществляется за счет проведения квантово-химических вычислений на каждом этапе движения атома металла к адсорбционному центру по соединяющему их перпендикуляру, проходящему через атомы бора или углерода нанотрубок. Все геометрические параметры в процессе расчетов оптимизировались. В результате проведенных расчетов были получены основные характеристики процесса взаимодействия зоны нанотрубки при взаимодействии с металлом (таблица 5.3.1). Энергетические кривые приведены на рисунке 5.3.2.

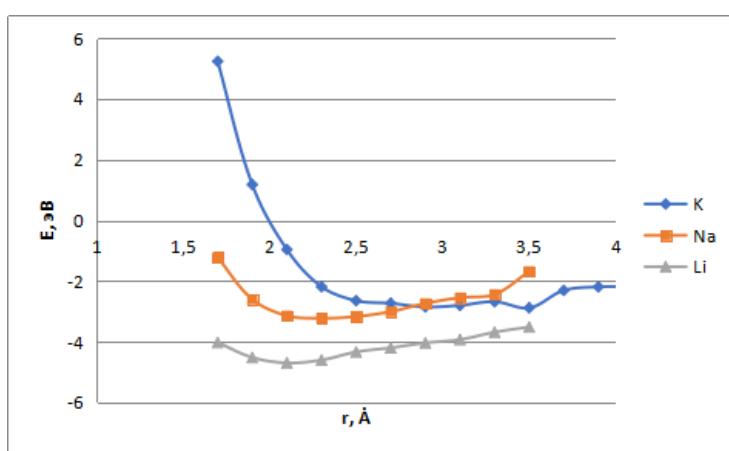
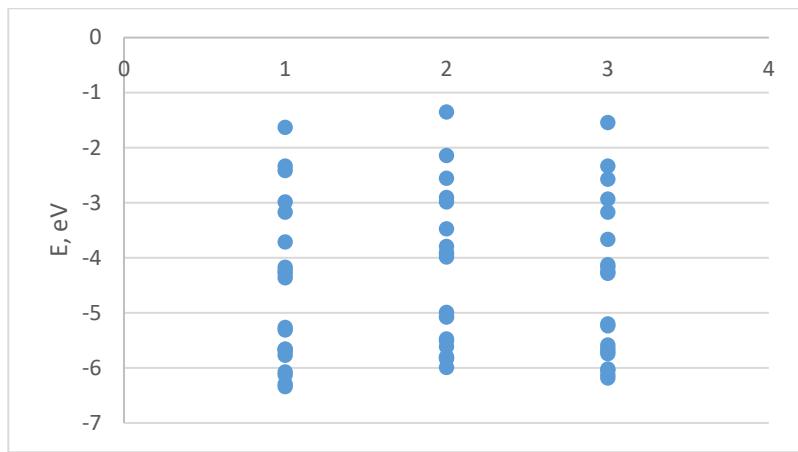


Рис. 5.3.2. Потенциальные кривые процесса одиночной адсорбции атомов металлов на поверхность бороуглеродной нанотрубки.

С помощью построенных одноэлектронных спектров можно сделать вывод об электронной структуре исходных бороуглеродных  $\text{BC}_5$  нанотрубок, а также влиянию на нее адсорбированных атомов щелочных металлов. Построенные спектры для адсорбционных комплексов приведены на рисунке 5.3.3. Как численно показано в таблице 5.3.1, поверхностная адсорбция атома щелочного металла приводит к уменьшению энергетической щели, ширина которой определялась по формуле, описанной в пункте 5.1. Анализ значений показал, что по сравнению с чистой  $\text{BC}_5$  (6, 6) нанотрубкой, значение энергетической щели для которой  $\Delta E_g = 0,81$  эВ, образование адсорбционного комплекса с атомами Li, K, Na приводит к металлизации углеродной боросодержащей нанотрубки.



**Рис. 5.3.3** Одноэлектронные спектры  $\text{BC}_5$ -нанотрубки (6,6) 1 – с атомом лития, 2 – с атомом калия, 3 – с атомом натрия.

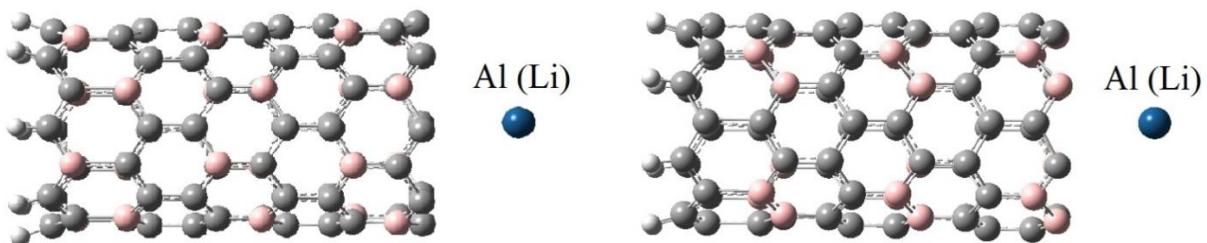
**Таблица 5.3.1.** Основные энергетические характеристики механизмов взаимодействия  $\text{BC}_5$  нанотрубки с атомами щелочных металлов; буквами С и В обозначены выбранные адсорбционные центры на поверхности  $\text{BC}_5$ -НТ.

	<b>Li</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>B</b>
<b><math>E_{\text{ад}}</math>, эВ</b>	4,70	2,89	3,23
<b><math>R_{\text{ад}}</math>, Å</b>	2,1	3,5	2,3
<b>Q</b>	0,67	0,87	0,75
<b><math>\Delta E_g</math>, эВ</b>		0,54	
<b><math>\Delta E_{g(\text{tube})}</math>, эВ</b>		0,81	

При адсорбировании, как показало зарядовое распределение, электронная плотность смещается от атомов металлов к поверхности бороуглеродной нанотрубки. Результатом этого становится увеличение основных носителей заряда – электронов – в углеродной боросодержащей  $\text{BC}_5$  нанотрубке. Это может привести к появлению поверхностной проводимости за счет электронов от атомов металлов. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что адсорбция металлических атомов как следствие имеет уменьшение энергетической щели из-за появления дополнительных уровней из-за влияния атомных орбиталей металлов в валентную зону, что приводит к поднятию ее потолка на 0,3 эВ.

#### **5.4. Исследование $\text{BC}_3$ нанотрубок (8,0) А и Б видов, интеркалированных атомами металлов**

Рассмотрен процесс заполнения полости бороуглеродных  $\text{BC}_3$  нанотрубок атомами металлов Al и Li путем моделирования внедрения атомов в полость через открытую границу нанотрубки вдоль ее продольной оси (так называемое интеркалирование нанотрубки) [216]. Исследование возможности внутреннего заполнения атомами металлов нанотрубок проводилось в отношении углеродных боросодержащих  $\text{BC}_3$  (8, 0) нанотрубок видов А и Б. Геометрическая структура полубесконечной нанотрубки представлялась в виде молекулярного кластера, одна из границ которого оставалась открытой, а другая замыкалась псевдоатомами водорода (рис. 5.4.1). В процессе пошагового движения вдоль оси геометрия интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия самой трубы оставалась неизменной. Энергетические кривые, описывающие процесс внедрения атомов в полость  $\text{BC}_3$  нанотрубки, приведены на рис. 5.4.2. В таблице 5.4.1 представлены результаты выполненных квантово-химических расчётов. Нормировка значений энергии осуществлялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.



**Рис.5.4.1.** Кластер  $\text{BC}_3$  нанотрубок (8,0), с атомами металлов, интеркалируемыми в них «капиллярным» методом: а) в нанотрубку А вида; б) в нанотрубку Б вида.

**Таблица 5.4.1.** Основные параметры процесса интеркалирования атомов металлов в углеродную боросодержащую  $\text{BC}_3$  (8, 0) нанотрубку:  $E_{\text{инт}}$  – высота

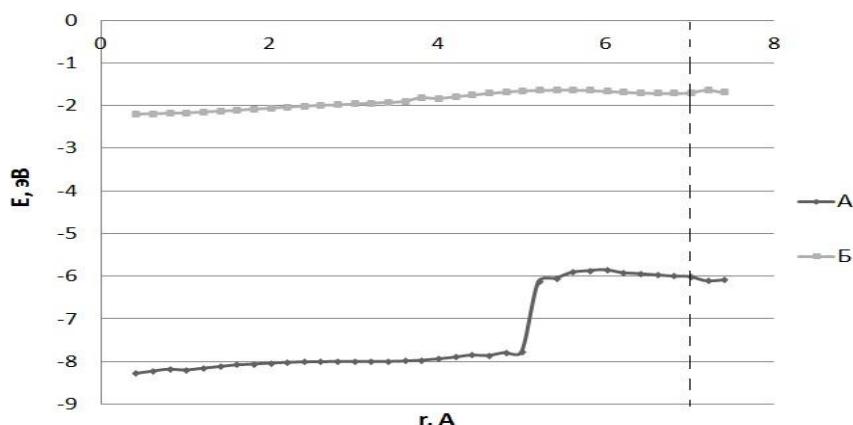
потенциального барьера или энергия интеркалирования;  $r_{\text{инт}}$  – расстояние от границы нанотрубки до места наивероятнейшего расположения атомов металлов внутри НТ;  $q$  – величина эффективного заряда на атомах металлов;  $d$  – диаметр исследуемой углеродной нанотрубки типа  $\text{BC}_5$  с примесными атомами бора;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны полученного в ходе моделирования наноматериала;  $\Delta E_{g(\text{tube})}$  – ширина запрещенной зоны чистой нанотрубки.

	Вид А		Вид Б	
	Al	Li	Al	Li
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-0,57	-8,00	-1,92	-2,00
$r_{\text{инт}}, \text{\AA}$	1,2	2,2	0,8	вся трубка
$Q$	1,2	0,6	1,2	0,6
$\Delta E_g, \text{эВ}$	1,93	0,1	1,00	0,3
$\Delta E_{g(\text{tube})}, \text{эВ}$	1,42		1,13	
$d, \text{\AA}$	6,35			

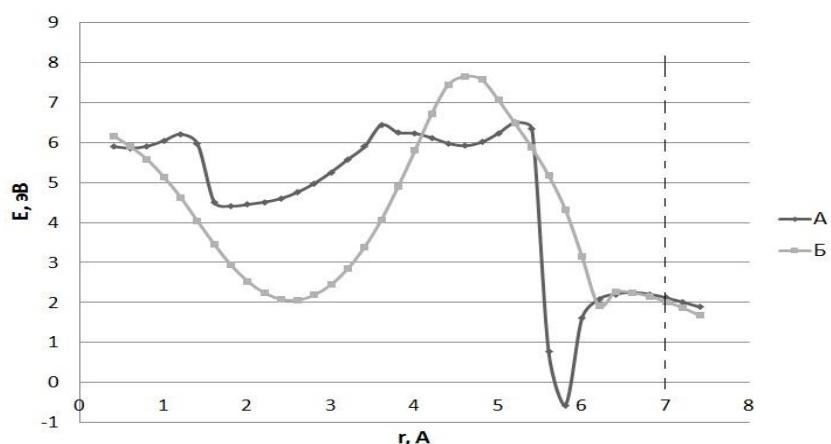
Вид энергетических кривых, приведенных на рисунке 4.5.2, демонстрирует различие в том, как атомы металлов себя при проникновении в полость нанотрубки. При проникновении в нанотрубку атома лития процесс происходит без преодоления потенциального барьера. Минимум энергии для рассматриваемого атома находится в нанотрубке Б вида на расстоянии 2,2 Å от открытого торца нанотрубки. Отсутствие потенциального барьера может быть объяснено тем, что диаметр выбранной нанотрубки много больше размера самого атома металла. Следствием такого выгодного с энергетической точки зрения заполнения может быть возможность множественного заполнения полости нанотрубки атомами лития. Приведенные в таблице 4.5.1 значения ширины энергетической щели показывают, что при интеркалировании в полость нанотрубки атома лития происходит ее уменьшение, то есть, как и в предыдущих случаях, происходит металлизация нанотрубки. Установленный безбарьерный механизм интеркалирования и

металлизация полученной наноструктуры позволяют допустить, что изучаемый материал может служить для создания нанопроводов на его основе.

Для достижения стабильного положения в углеродной боросодержащей  $\text{BC}_3$  нанотрубке независимо от вида атомного упорядочения, атому алюминия необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого составляет около 2 эВ. Для каждого типа нанотрубок оптимальное расстояние, на котором находится энергетический минимум свое: для нанотрубок А вида это 1,2 Å от торца нанотрубки, для нанотрубок Б вида – 0,8 Å. После достижения стабильного положения внутри нанотрубки нами было выполнено моделирование дальнейшего проникновения атома алюминия. Оказалось, что и внутри нанотрубки на большем удалении от ее торца находится ряд энергетических минимумов, однако, для их достижения необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 6 эВ, что делает нахождение в этих положениях атома металла маловероятным.



a)



б)

**Рис.5.4.2.** Энергетические кривые процесса внедрения атомов лития (а) и алюминия (б) в бороуглеродную ВС<sub>3</sub> нанотрубку (8,0); пунктирной линией отмечена граница трубы.

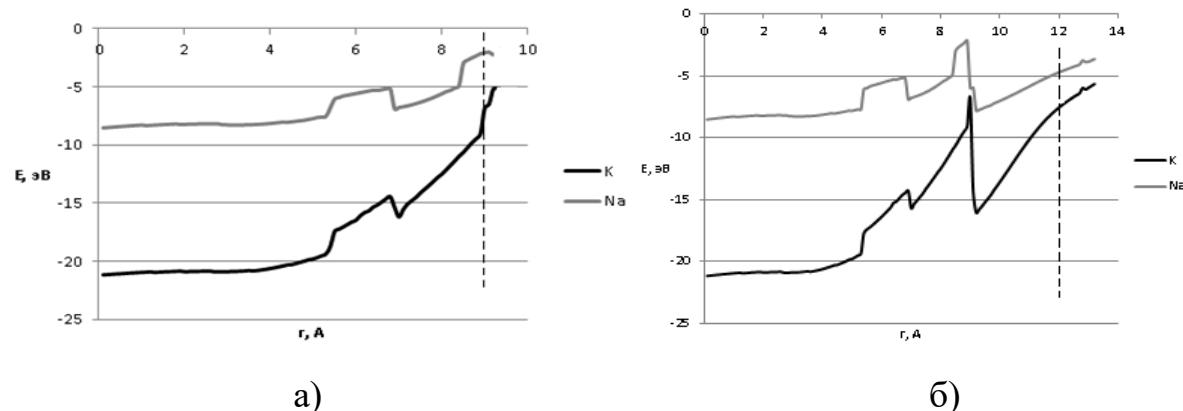
После изучения интеркалирования атомами алюминия и лития, нами была исследована возможность внутреннего заполнения (8, 0) нанотрубок атомами натрия и калия. Для сравнения полученных результатов, моделирование выполнялось для углеродных боросодержащих ВС<sub>3</sub> нанотрубок видов А и Б взаимного атомного упорядочения. Полученные в результате квантово-химических вычислений параметры изучаемых процессов приведены в таблице 5.4.2. Энергия интеркалования определялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла. На рисунке 5.4.3 приведены профили поверхности потенциальной энергии, описывающие интеркалирование атомов металлов в нанотрубку.

**Таблица 5.4.2** Энергетические свойства интеркалированных атомом калия и натрия бороуглеродных ВС<sub>3</sub> тубулев (8,0), где Е<sub>инт</sub> – энергия интеркалирования; r<sub>инт</sub> – расстояние от границы нанотрубки до места наивероятнейшего расположения атомов металлов внутри трубок; q – заряды на атомах К и Na; d – диаметр нанотрубок; ΔE<sub>g</sub> – ширина энергетического зазора бороуглеродной нанотрубки с металлами; ΔE<sub>g (tube)</sub> – ширина энергетического зазора чистой бороуглеродной нанотрубки.

	Вид А		Вид Б	
	К	Na	К	Na
Е <sub>инт</sub> , эВ	-2	-5	-7	-5
r <sub>инт</sub> , Å	1,4	1.4	3	3
Q	1,4	0,8	1,4	0,8
ΔE <sub>g</sub> , эВ	0.33	0,1	0.50	0,3

$\Delta E_g$ (tube), эВ	0.54
d, Å	6,35

Представленные на рисунке 5.4.3 профили поверхности потенциальной энергии показали, что для каждого из видов нанотрубок проникновение атома металла внутрь обладает рядом своих особенностей. В случае нанотрубок вида Б величина энергетического барьера существенно выше, чем для нанотрубок вида А ( 5 эВ для Na, 7 эВ для K в случае нанотрубок вида Б; 2 эВ и 5 эВ для соответствующих атомов в нанотрубках А вида), что делает вероятность интеркалирования атома калия крайне малой для исследуемого диаметра нанотрубок.

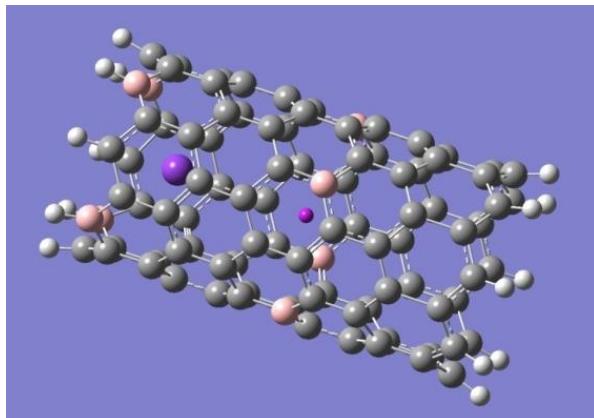


**Рис. 5.4.3** Энергетические кривые процесса внедрения атомов калия и натрия в бороуглеродную нанотрубку (8,0) вида А (а) и вида Б (б); пунктирной линией отмечена граница трубы.

## 5.5. Исследование BC<sub>5</sub> трубок (6, 0) А вида, заполненных атомами Li, K, Na

Для изучения влияния примесных атомов бора на внутренне заполнение углеродных нанотрубок атомами металлов, были рассмотрены данные процессы в BC<sub>5</sub> (6, 0). В рамках проведения модельного эксперимента для изучения основных физико-химических и электронно-энергетических характеристик данного процесса в полубесконечной нанотрубке, была использована модель молекулярного кластера, одна из границ которой была

замкнута псевдоатомами водорода для компенсации незавершенных валентностей, а другая оставалась открытой [217]. Внедрение атомов металлов в полость нанотрубки происходило через ее открытую границу вдоль продольной оси (рис. 5.5.1). В процессе пошагового приближения геометрия



положения интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия трубки не изменялась. В таблице 5.5.1 представлены результаты некоторых основных параметров процесса, вычисленных с помощью метода теории функционала плотности в рамках функционала B3LYP с базисом 6-31G. Энергия интеркалования определялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

**Рис. 5.5.1** Кластер бороуглеродной BC<sub>5</sub> наноструктуры (6, 0) вида А с внутреннем заполнением щелочными металлами (на примере атома Na).

**Таблица 5.5.1.** Основные параметры углеродных боросодержащих (6, 0) BC<sub>5</sub>нанотрубок в чистом виде и с находящимися внутри атомами щелочных металлов: E<sub>инт</sub> – высота потенциального барьера, отождествляемая с энергией интеркалирования; r<sub>инт</sub> – расстояние от торца нанотрубки до позиции с энергетическим минимумом системы, отождествляемое со стабильным положением атома металла; q – эффективные заряды на атомах щелочных металлов; d – диаметр изучаемых НТ; ΔE<sub>g</sub> – величина энергетической щели в BC<sub>5</sub> нанотрубках, интеркалированных атомами металлов; ΔE<sub>g (tube)</sub> – величина энергетической щели нанотрубки без атомов металла.

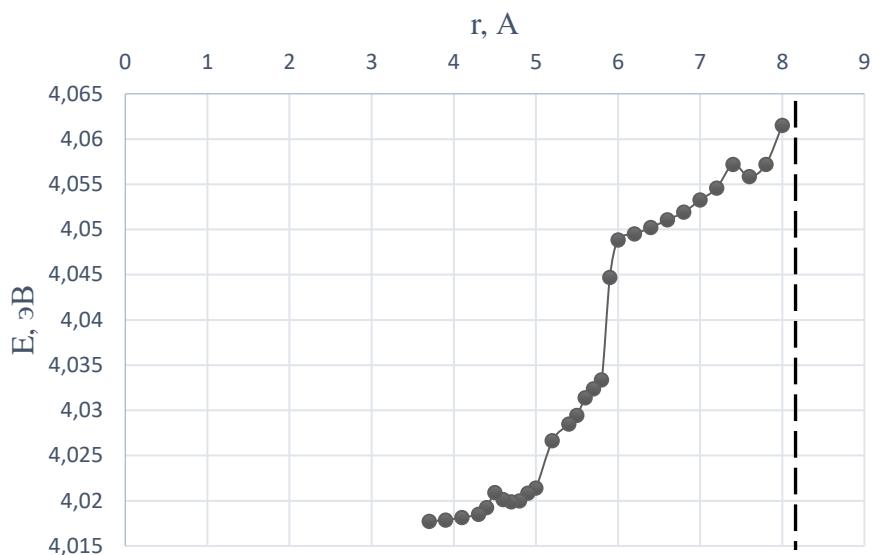
	<b>Na</b>	<b>Li</b>	<b>K</b>
<b>E<sub>инт</sub>, эВ</b>	-0,05	-0,05	-0,05
<b>r<sub>инт</sub>, Å</b>	1,6	1,2	2,2
<b>Q</b>	0,7	0,7	0,9
<b>ΔE<sub>g</sub>, эВ</b>	0.51	0.51	0.01
<b>ΔE<sub>g(tube)</sub>, эВ</b>	0,51		
<b>d, Å</b>	6,35		

Анализ энергетических кривых, приведенных на рисунке 5.5.2 изучаемых процессов показал, что при интеркалировании каждым из видов атомов металлов, взаимодействие их с нанотрубкой проходит по своему пути. В частности, для атома натрия проникновение в полость нанотрубки происходит безбарьерно, чему соответствует отрицательная энергия интеркалирования, приведенная в таблице 5.5.1.

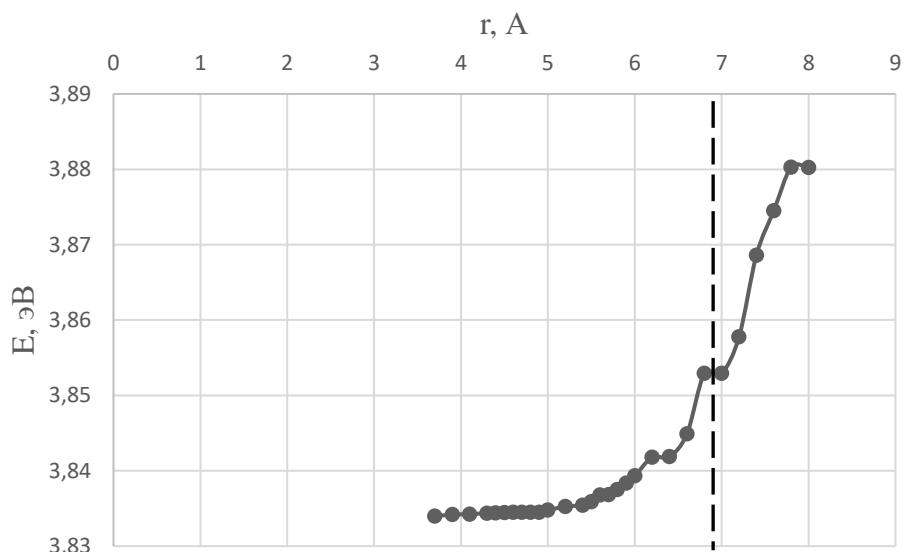
Энергетический минимум для системы, состоящей из нанотрубки и атома калия, находящегося в ее полости, достигается при его положении на расстоянии 2,2 Å от торца нанотрубки. При этом только введение атома калия оказывает существенное влияние на электронное строение нанотрубок и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, как это показано в таблице 5.5.1.

При рассмотрении механизма интеркалирования Li можно увидеть, что минимум на энергетической кривой находится на расстоянии 1,2 Å от открытого торца углеродной боросодержащей BC<sub>5</sub> нанотрубки. Также видно, что после достижения энергетического минимума, далее на энергетической кривой находится довольно ровный участок, соответствующие тому, что атом лития может занимать любое из обозначенных положений. Данный факт свидетельствует о возможности реализации в выбранном типе углеродных боросодержащих нанотрубок множественной адсорбции атомов лития и

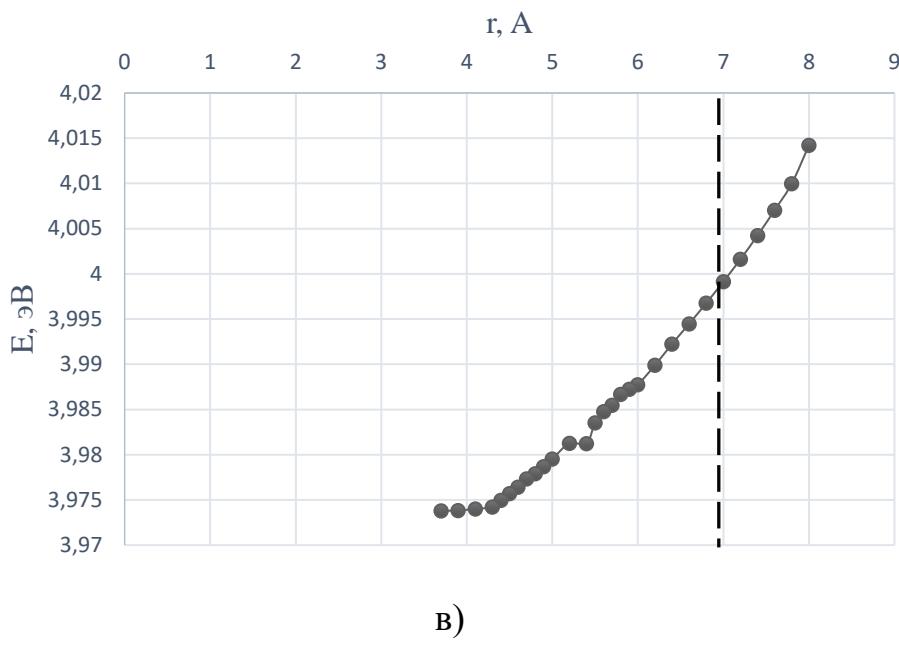
последующего использования металлофазного нанокомпозита в качестве материала для создания нанопроводов.



a)



б)



в)

**Рис. 5.5.2.** Профили поверхности потенциальной энергии механизмов интеркалирования атомов: а) K, б) Li, в) Na в углеродную боросодержащую  $\text{BC}_5$  нанотрубку. Пунктирной линией на графиках показано расположение открытого торца нанотрубки, нулю соответствует центр кластера.

**Таблица 5.5.2.** Основные параметры углеродных боросодержащих  $\text{BC}_n$  нанотрубок в чистом виде и с находящимися внутри атомами щелочных металлов:  $E_{\text{инт}}$  – высота потенциального барьера, отождествляемая с энергией интеркалирования;  $r_{\text{инт}}$  – расстояние от торца нанотрубки до позиции с энергетическим минимумом системы, отождествляемое со стабильным положением атома металла;  $q$  – эффективные заряды на атомах щелочных металлов;  $d$  – диаметр изучаемых НТ;  $\Delta E_g$  – величина энергетической щели в  $\text{BC}_5$  нанотрубках, интеркалированных атомами металлов;  $\Delta E_{g(\text{tube})}$  – величина энергетической щели нанотрубки без атомов металла

Расположение атома H	K			Na			Li			Al	
	$\text{BC}_3(\text{A})$	$\text{BC}_3(\text{Б})$	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3(\text{A})$	$\text{BC}_3(\text{Б})$	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3(\text{A})$	$\text{BC}_3(\text{Б})$	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3(\text{A})$	$\text{BC}_3(\text{Б})$
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-2	-7	-0,05	-5	-5	-0,05	-8,00	-2,00	-0,05	-0,57	-1,92
$r_{\text{инт}}, \text{\AA}$	1,4	3	2.2	1.4	3	1,6	2,2	3,0	1,2	1,2	0,8
$Q$	0,8	0,6	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,5
$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,33	0,50	0,51	0,1	0,3	0,51	0,1	0,3	0,51	0,93	1,00
$\Delta E_{g(\text{tube})}, \text{эВ}$	0,54	0,54	0,51	0,54	0,54	0,51	1,42	1,13	0,51	1,42	1,13

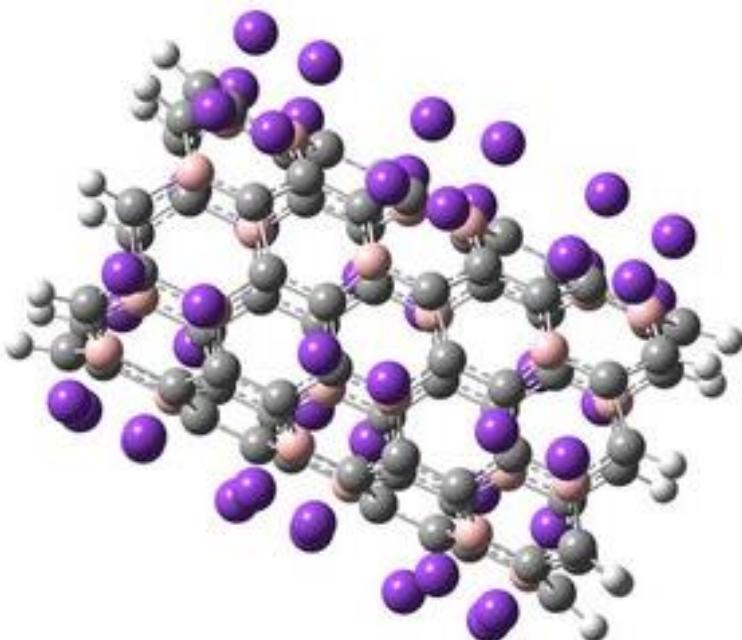
Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора ( $\text{BC}_5$ -нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора в размере 25%. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на некотором расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один существенный потенциальный барьер, который преодолеть уже энергетически невыгодно. При этом в ряде случаев  $\text{BC}_5$  нанотрубок мы наблюдаем фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. При взаимодействии  $\text{BC}_5$  нанотрубок с атомами Li, K, Na проникновение атома металла внутрь нанотрубки происходит с малыми энергетическими потерями, поскольку высота барьера составляет 0,05 эВ. Атомы K и Li попадают в стабильное состояние приблизительно посередине первого ряда гексагонов, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия проникает в нанотрубку типа  $\text{BC}_5$  также без потенциальных барьеров, что позволяет сделать вывод об успешности создания металлофазного нанокомпозита на основе данных материалов (Li, K, Na), только с учетом того, что нанотрубка должна быть закрыта с одной стороны (что, как правило, реализуется в процессе их создания). При образовании комплексных соединений «Нанотрубка-атом металла» происходит перераспределение электронной плотности в системе, а именно ее смещение от атомов металлов на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию дополнительных носителей зарядов, перешедших от донора. Также анализ электронно-энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной зоны для  $\text{BC}_3$  нанотрубок. Данный вывод крайне важен для нуждnanoэлектроники, поскольку позволяет

предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражавшихся в появлении дополнительных носителей заряда (поскольку в сужение энергетической щели дают вклад валентные электроны с атомов металлов, что приводит к поднятию потолка валентной зоны). Углеродные нанотрубки с малой концентрацией атомов бора могут быть использованы в качестве нанокомпозитных материалов для целей создания особо прочных конструкций, в которых проводящие свойства не играют столь существенной роли.

### **5.6. Изучение возможности управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора при регулярной адсорбции на их поверхность атомов щелочных металлов**

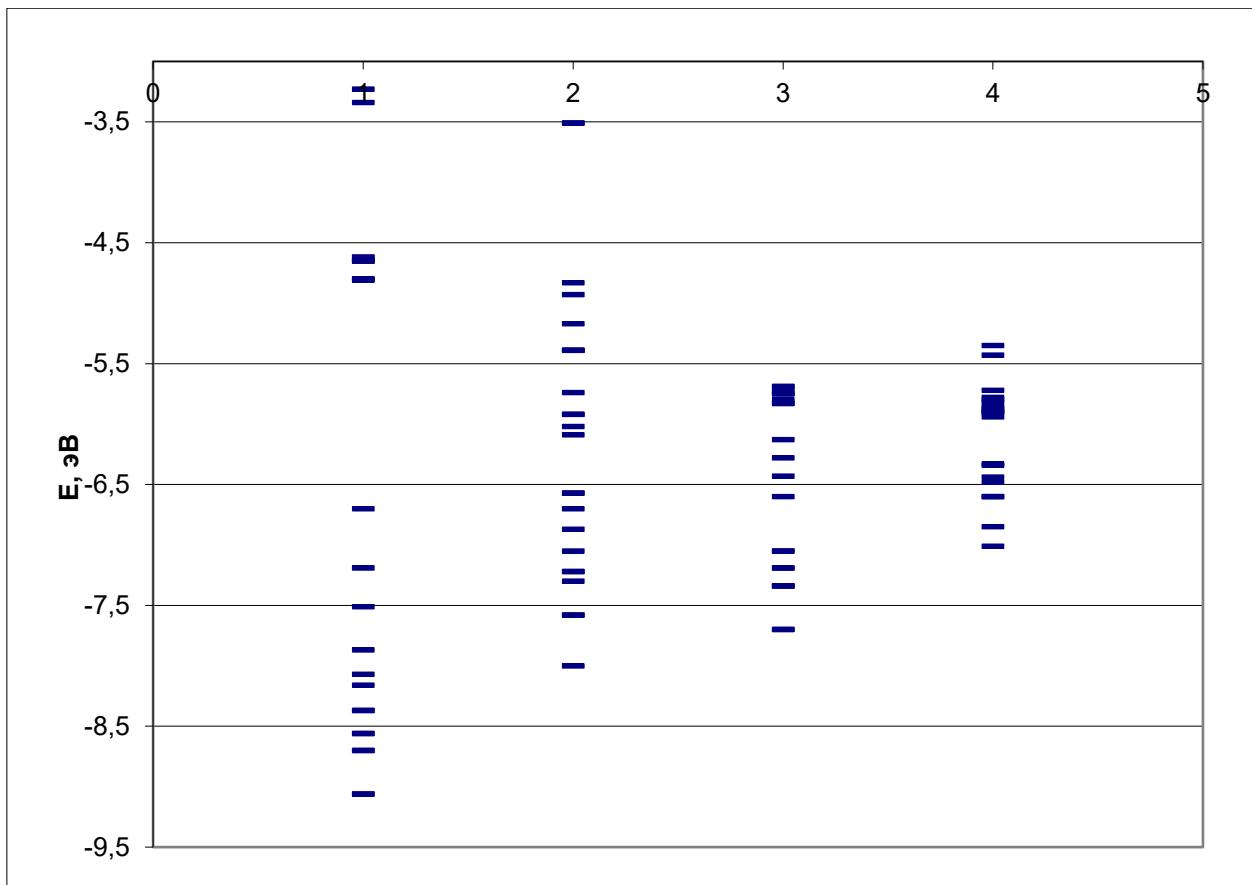
После рассмотрения одиночной адсорбции был исследован процесс взаимодействия бороуглеродного тубулена с несколькими атомами металлов, которые регулярно располагались относительно поверхности нанотрубки на расстояниях, определенных ранее при изучении одиночной адсорбции. Такую металлическую систему можно назвать сверхрешеткой. Для определения влияния на данный процесс примесных атомов В был выбран кластер углеродной боросодержащей (8, 0) нанотрубки А вида атомной структуры с регулярно адсорбированными на ее поверхности атомами щелочных металлов. Изучаемый фрагмент нанотрубки с присоединенными к ней атомами металлов показан на рисунке 5.6.1. Сверхрешетка атомов металлов состояла из 32 атомов, расположенных над энергетически более выгодными адсорбционными центрами на расстоянии, установленными в результате исследований, описанных в пункте 5.2 (для Li и Na – это атомы бора, а для K – углерода). За счет взаимного расположения атомов в самой нанотрубке, рассматриваемые сверхрешетки атомов металлов относились к прямоугольному типу, при котором не происходит смещения колец атомов

металла друг относительно друга над разными слоями нанотрубки. Нами была рассмотрена нанотрубка (8,0), в соответствии с параметрами сверхрешетки над ней находилось 4 металлических атома. При этом атомы металлов обладали свободой смещения из положений равновесия для оптимизации геометрии сверхрешетки, а атомы нанотрубки были зафиксированы в приближении жесткой решетки.



**Рис. 5.6.1.** Кластер BC3 нанотрубки (8, 0) с расположеннымными над ее поверхностью атомами Li.

Расчеты, выполненные с использованием метода DFT, позволили построить одноэлектронные спектры (рис. 5.6.2) рассмотренных наносистем. Значения ширины энергетического зазора  $\Delta E_g$  показаны в таблице 5.6.1.



**Рис. 5.6.2** Одноэлектронные спектры  $\text{BC}_3$ -нанотрубки (8,0) вида А: 1 – чистая БУНТ, 2 – со сверхрешеткой атомов лития, 3 – со сверхрешеткой атомов натрия, 4 – со сверхрешеткой атомов калия.

**Таблица 5.6.1.** Значения ширины энергетической щели для модифицированной атомами K, Li и Na бороуглеродной нанотрубки (8, 0), а также чистого тубулена типа (8, 0).

Тип нанотубулена	$\Delta E_g$ , эВ
БУНТ (8,0)	0,54
БУНТ (8,0)+Li	0
БУНТ (8,0)+K	0,14
БУНТ (8,0)+Na	0,16

Обработка результатов расчетов электронного строения  $\text{BC}_3$  нанотрубок с адсорбированными на их поверхность атомами металлов показала, что все молекулярные орбитали формируют зоны, которые в соответствии с

общепринятой терминологией называют валентной и проводимости. Разность между энергиями этих зон соответствует величине энергетической щели, обуславливающей проводящие свойства изучаемых одномерных композитных наноструктур. Было обнаружено, что ее величина уменьшается при регулярной адсорбции атомов металлов с 0,54 эВ до 0-0,15 эВ для полученного нанокомпозита. Причиной этому стало поднятие потолка валентной зоны за счет энергетических уровней, привносимых металлами в каждом из исследуемых случаев, как это было описано в случае для сорбции одиночных атомов. Также было обнаружено, что при образовании соединения «нанотрубка - металлическая сверхрешетка» зона проводимости расщепляется на уровни с широкими интервалами запрещенных значений. Этот возможно благодаря появлению сверхрешетки из атомов металлов, поэтому можно утверждать правильность полученных данных в этом разделе. Атомы сверхрешетки в рассматриваемой модели играют роль поверхностных дефектов, из-за которых происходит расщепление энергетической структуры на минизоны. Ширина запрещенной щели составляет 0,54 эВ. Такая величина соответствует полупроводниковой проводимости. Поэтому при формировании сверхрешетки становится возможным прогнозировать использование нанокомпозитных материалов не только для использования их в качестве нанопроводов, но и базисов для приборов с технологией р-п переходов.

Заряды на атомах сверхрешетки распределены так, что они подтверждают перенесение электронной плотности от металлов на ВС<sub>3</sub>-нанотрубку. Благодаря этому происходит увеличение основных носителей заряда – электронов – в ВС<sub>3</sub> нанотрубках и усилиению их металлизации и проводящих свойств в полупроводниковых наноструктурах. Приведенная на рисунке 5.6.1 сверхрешетка атомов металлов имеет размер постоянной решетки больше 4 Å. А учитывая, что расстояние между поверхностью нанотрубки и металлической надрешеткой равно приблизительно 2 Å, можно с полной уверенностью утверждать, что в рассматриваемой модели

металлофазного композита присутствуют два проводящих канала. Но по какому из них (нанотубулен или металлическая сверхрешетка) наиболее вероятно протекание тока? Для ответа на этот вопрос обратимся к электронному строению атомов, присутствующих в рассматриваемой модели. Носитель заряда, которым в этой наноструктуре является электрон, переходит от атома металла, являющегося донором, на поверхность нанотрубки. Соответственно, там формируется большая часть носителей зарядов и реализуется проводимость по ее поверхности.

Полученные данные об электронном строении углеродной боросодержащей (8, 0) нанотрубки типа ВС<sub>3</sub> показали, что регулярная адсорбция щелочных металлов приводит к металлизации композитной наносистемы, а также возможности создания переходов «полупроводник-металл» в нанотрубке, являющейся в чистом виде полупроводником.

### **5.7. Основные выводы:**

1. При анализе внешней сорбции атомов металлов на поверхность углеродных нанотрубок с примесными атомами бора было установлено возможное образование стабильных комплексов во всех рассмотренных вариантах. В результате было установлено, что на поверхность ВС<sub>5</sub> нанотрубок наиболее эффективно адсорбируется атом лития при приближении к атому бора, на поверхность ВС<sub>3</sub> нанотрубок вида А – литий при приближении к атому бора, для ВС<sub>3</sub> нанотрубок вида Б – калий при приближении к атому бора. В случае ВС нанотрубок также лучше всех адсорбируется атом калия, при этом локализация над поверхностью нанотрубки не имела большого значения с энергетической точки зрения. Дальнейший анализ электронно-энергетического строения полученных адсорбционных комплексов позволил установить, что наибольшее сужение запрещенной щели происходит для случая ВС<sub>3</sub> нанотрубок обоих типов благодаря вкладам, которые дают 2p-атомные орбитали атомов металлов в валентную зону, поднимая ее потолок за счет появления примесных уровней,

и в зону проводимости, понижая ее дно. При этом во всех рассмотренных процессах имел место перенос электронной плотности от атомов металлов к атомам поверхности нанотрубки, что говорит о появлении на ее поверхности дополнительных носителей зарядов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора для управления сорбционной способностью в отношении атомов металлов имеет положительное значение, поскольку приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокомпозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и созданииnanoэлектронных устройств.

2. Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора ( $\text{BC}_5$ -нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора 25%. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один существенный потенциальный барьер, который преодолеть уже энергетически невыгодно. При этом в ряде случаев  $\text{BC}_5$  нанотрубок мы наблюдаем фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. В случае К и Li происходит стабилизация атомов металлов приблизительно посередине первого ряда гексагонов, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия преодолевает всю нанотрубку типа  $\text{BC}_5$  без потенциальных барьеров, что позволяет сделать вывод об успешности создания металлофазного нанокомпозита на основе данного материала, только с учетом того, что нанотрубка должна быть закрыта с одной стороны (что как правило реализуется в процессе их создания). Анализ зарядового

распределения позволил установить, что при взаимодействии боросодержащих нанотрубок с более крупными атомами металлов (К и Al) происходит перенос электронной плотности от них на атомы нанотрубки, что приводит к появлению дополнительных носителей зарядов. Также анализ электронно-энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной щели для  $\text{BC}_3$  нанотрубок. Данный вывод крайне полезен, поскольку позволяет предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражающихся в появлении дополнительных носителей заряда. Углеродные нанотрубки с малой концентрацией атомов бора могут быть использованы в качестве нанокомпозитных материалов для создания особо прочных конструкций, в которых проводящие свойства не играют столь существенной роли. При сопоставлении полученных результатов с чистыми углеродными нанотрубками было установлено, что механизм интеркалирования схож по своей сути, однако с энергетической точки зрения наблюдаются расхождения. Так, при малых концентрациях атома бора (нанотрубы типа  $\text{BC}_5$ ) величина потенциального барьера так же мала, как и для чистых УНТ. Однако, при увеличении концентрации наблюдается увеличение высоты потенциального барьера, что делает существование таких соединений менее энергетически выгодным. При этом полная металлизация, как в случае интеркалирования атомов калия в полость УНТ, для нанотрубок с примесными атомами бора не наблюдалась, они всегда сохраняли свои полупроводниковые свойства. Однако, при увеличении концентрации атомов В происходит изменение ширины запрещенной зоны нанокомпозита в сторону ее уменьшения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при интеркалировании атомами металлов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора, последние влияют не только на процесс адсорбции (изменение высоты потенциального барьера),

но и на полупроводниковые свойства исследуемого нанокомпозита (зависимость изменения ширины запрещенной зоны от концентрации). Это существенный вывод, позволяющие предложить боросодержащие нанотрубки в качестве материалов для нанопроводов, в которых возможно задавать значение проводимости или менять ее без введения в схему дополнительных узлов или прикладывания дополнительных энергетических усилий.

3. Обработка результатов расчетов электронного строения  $\text{BC}_3$  нанотрубок, регулярно модифицированных атомами металлов, определила, что происходит существенное уменьшение ширины запрещенной щели от значения 0,54 эВ для чистой нанотрубки до 0-0,15 эВ для полученного нанокомпозита. Это может быть объяснено появлением дополнительных уровней в зоне проводимости, которые выполнены атомными орбиталями металлов. Также было обнаружено, что при образовании соединения «нанотрубка - металлическая сверхрешетка» зона проводимости расщепляется на уровни с широкими интервалами запрещенных значений. Заряды на атомах сверхрешётки распределены так, что они подтверждают перенесение электронной плотности от металлов на  $\text{BC}_3$ -нанотрубку. Этот факт свидетельствует об увеличении числа носителей в тубуленах, что приводит к возникновению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (8, 0). Исходя из полученных результатов установлено, что насыщение внешней поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки (8,0) атомами щелочных металлов приводит к внешней «металлизации» трубы, возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом тубулене. Схожая картина наблюдается и для чистых углеродных нанотрубок, в которых появление металлической сверхрешетки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, вплоть до ее полного исчезновения и появления у металлофазных нанокомпозитов металлической проводимости. В случае модифицированных атомами бора нанотрубок наблюдается скорее тип структура композита «полупроводник-

металл», что позволяет эффективно использовать для создания на их основе материалов с различными типами проводимости, например, конденсаторов или наноэлектронных микросхем, в которых возможно контролировать распределение электронной плотности или движение потока частиц между слоями и внутри них. Таким образом, внедрение примесных атомов бора позволяет управлять регулярной адсорбцией атомов металла, при этом не вызывая существенных изменений в проводящих свойствах исходных нанокомпозитов, что оказывает положительное влияние на проектирование наноэлектронных устройств.

## **ГЛАВА 6. УПРАВЛЕНИЕ ПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ ПЛАНАРНЫХ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ**

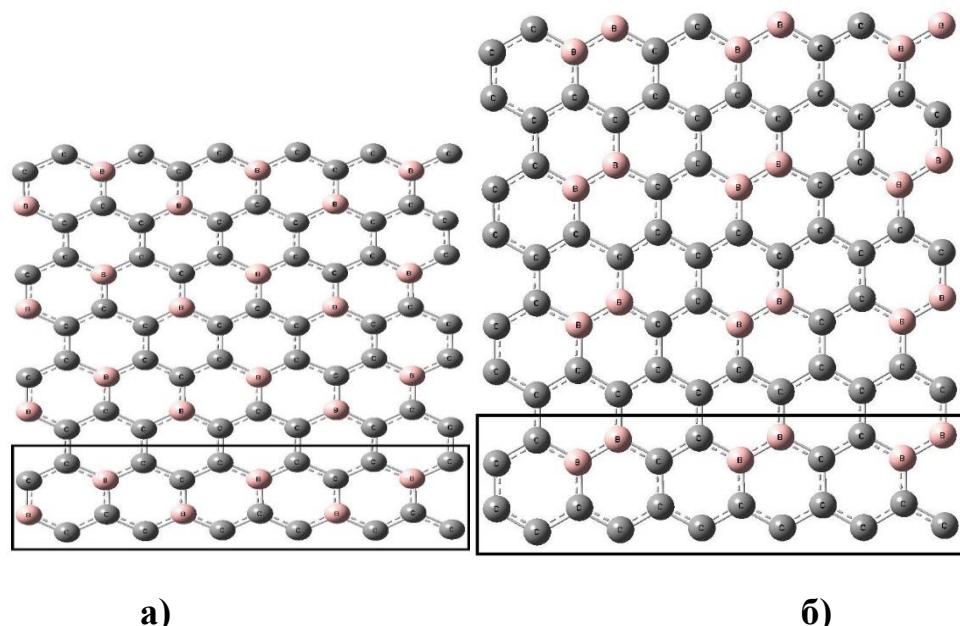
Одной из самых известных на сегодняшний день планарной углеродной наноструктурой является графен, представляющий собой фактически монослой графита [218-220]. Двумерная кристаллическая решетка графена состоит из атомов углерода, связанных друг с другом с помощью  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, приводящих к состоянию  $sp^2$ -гибридизации. Данный материал продемонстрировал ряд интересных свойств, а по типу проводимости он является полуметаллом. Помимо графена существуют другие квазипланарные формы, которые могут образовываться как варианты структурного развития систем (например, карбида бора, полиакрилонитрила при его ИК-нагреве и т.п.), так и путем замещения части атомов углерода в графене примесными атомами. В данной главе будут рассмотрены структуры  $BC_n$ , содержащие примесные атомы бора в узлах углеродных гексагонов монослоев, а также слоевая углеродосодержащая структура пиролизованного полиакрилонитрила, слои которой содержат атомы углерода, бора и водорода. Будут исследованы особенности атомного упорядочения в них и их электронно-энергетическое строение для установления влияния примесных атомов бора на свойства и проводящее состояние систем.

### **6.1. $BC_3$ нанослои**

#### **6.1.1. $BC_3$ нанослой: хиральность «зигзаг»**

Можно предположить, как это сделано в книге [207], что, подобно углеродному графеновому нанослою, возможно существование планарной формы смешанного  $BC_3$  нанослоя, в который, помимо атомов углерода, будут включены примесные атомы бора, замещающие атомы углерода в гексагональной структуре графена. Атомы в этой бороуглеродной наносистеме будут связаны ковалентными связями с образованием  $sp$ -гибридных орбиталей. По аналогии с углеродными нанотрубками, содержащими примесные атомы бора, нами было предложено два варианта

атомной упорядоченности углерода в нанослоях – А и Б видов [162]. Указанные типы расположения атомов в  $\text{BC}_3$  нанослоях приведены на рисунке 6.1.1, а прямоугольником на самом рисунке отмечена область, соответствующая элементарной ячейке (ЭЯ) рассматриваемойnanoструктуры. Для выполнения модельного эксперимента и установления основных свойств, характеристики и выяснения электронного строения нанослоев производилось расширение нанокластера с помощью расширения ЭЯ на 4 единичных вектора трансляции  $\mathbf{a}_i$  ( $i=4$ ) вдоль оси ординат. Для выполнения моделирования и теоретических расчетов использовался квантово-химический полуэмпирический метод MNDO с применением циклической модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК), а также теория функционала плотности в рамках функционалов B3LYP и PBE с базисом 6-31G. При оптимизации геометрии системы было установлено, что расстояние между атомами ячейки равнялось 1,4 Å.



**Рис.6.1.1** Кластерная модель углеродного нанослоя с примесными атомами бора: а) расположение борных примесей в нанослое графена – вид А, б) расположение борных примесей в нанослое графена – вид Б. Выделенная прямоугольником область соответствует элементарной ячейке.

В таблице 6.1.1 приведены полученные в результате проведенного квантово-химического моделирования основные электронно-энергетические характеристики графеновых нанослоев с примесными атомами бора. По величине энергетической щели  $\Delta E_g$  можно сделать вывод, что исследуемый класс двумерных  $BC_3$  наноматериалов по типу проводимости относится к узкощелевым полупроводникам [159]. Формирование зонной структуры нанослоя происходит следующим образом: валентная зона состоит из уровней s- и p- орбиталей атомов C, а также p-орбиталей атомов B, зона проводимости - из s- и p- орбиталей атомов B и C.

Представленные в таблице 6.1.1 значения удельных энергий показали, что они примерно равны для рассматриваемых видов графеновых нанослоев с примесными атомами бора. То есть можно предположить стабильное существованиеnanoструктур с обоими предложенными вариантами атомного упорядочения в нанослоях.

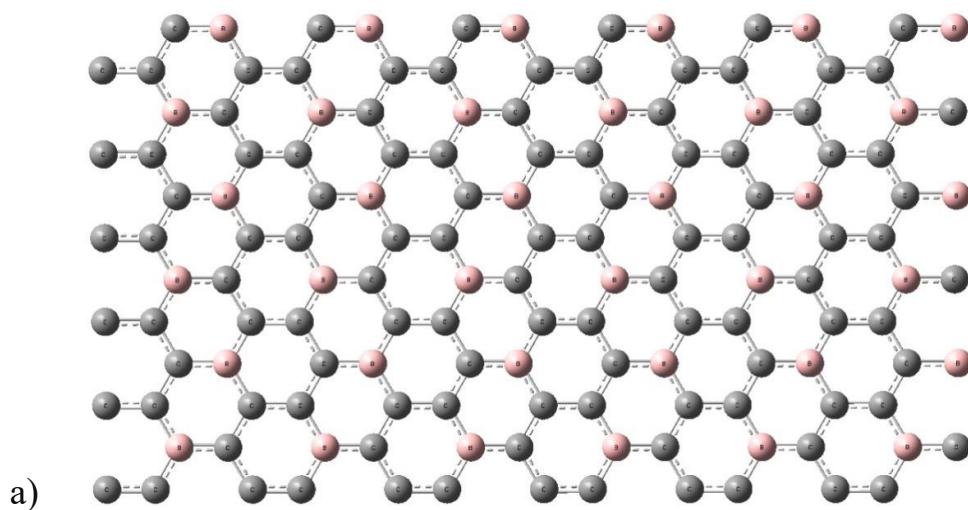
**Таблица 6.1.1.** Энергетические характеристики графеновых  $BC_3$  нанослоев с примесными атомами бора.

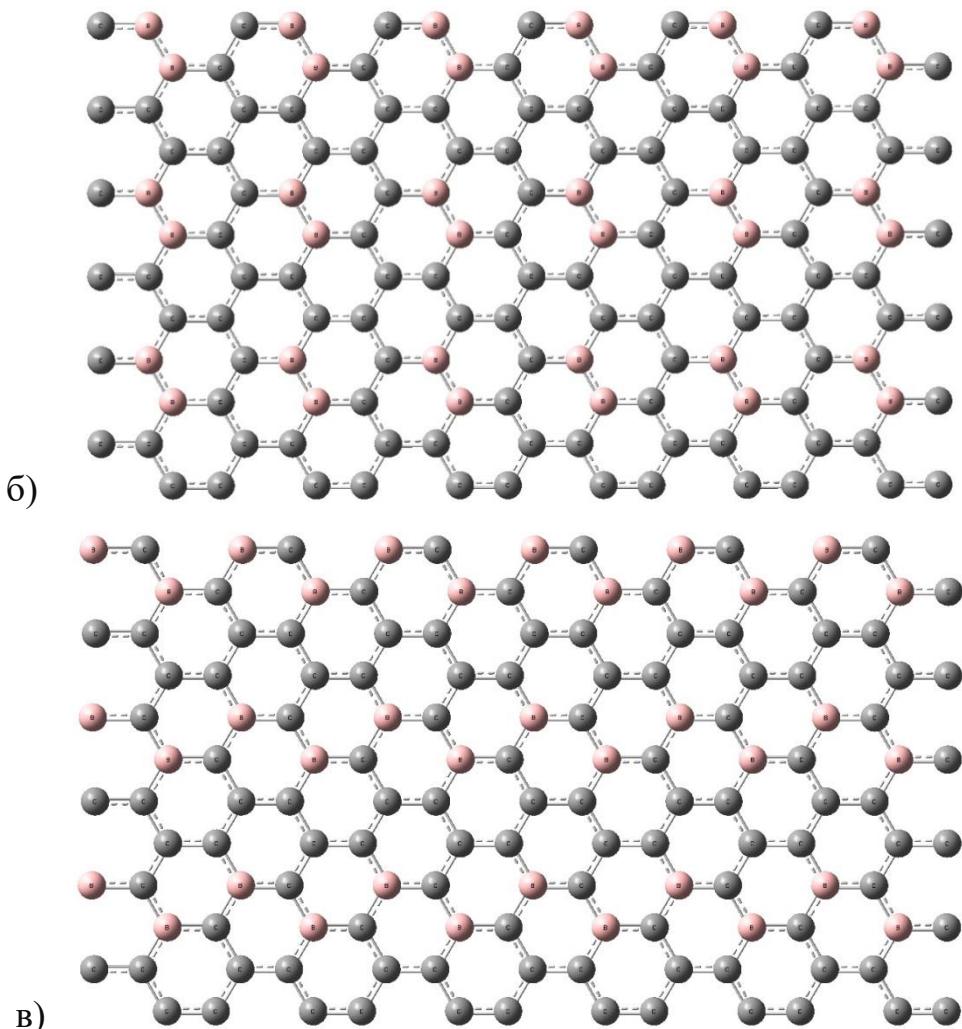
(n, 0)	$\Delta E_v, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
<b>Вид А</b>		
(4, 0)	32,14	0,17
(6, 0)	39,92	1,07
(8, 0)	35,87	0
(10, 0)	35,13	0,41
(12, 0)	35,55	0,12
<b>Вид Б</b>		
(4, 0)	33,23	0,27
(6, 0)	41,62	0,14
(8, 0)	34,91	0,11
(10, 0)	36,20	0,17
(12, 0)	36,45	0,29

Как и в случае квазиодномерных нанотрубок, в двумерныхnanoструктурах присутствует перераспределение зарядовой плотности, а именно – смещение электронного облака от атомов бора с появлением у них положительного заряда  $Q=0,13$  к атомам углерода с соответствующим появлением у них отрицательного заряда  $Q=-0,07$  [194].

### 6.1.2 BC<sub>3</sub> нанослой: хиральность «кресло»

По аналогии с описанным выше исследованием было выполнено исследование графеновых нанослоев с 25% примесных атомов бора, но другой пространственной ориентации. Если в предыдущем пункте описывается трансляция, схожая с образованием нанотрубок типа «зигзаг», то в этом случае было выбрано направление вектора трансляции таким образом, чтобы расширенная ячейка по типу упорядоченности соответствовала хиральности типа «кресло». Было предложено три варианта взаимного расположения атомов В и С в графеноподобном бороуглеродном нанслое, обозначаемые как виды А, Б и В. Описанные варианты атомного упорядочения представлены на рисунке 6.1.2.





**Рис. 6.1.2.** Фрагмент графенового нанослоя, содержащего примесные атомы бора, с образованием структуры ВС<sub>3</sub>: а) места расположения примесных атомов бора вида А; б) места расположения примесных атомов бора вида Б; в) места расположения примесных атомов бора вида В.

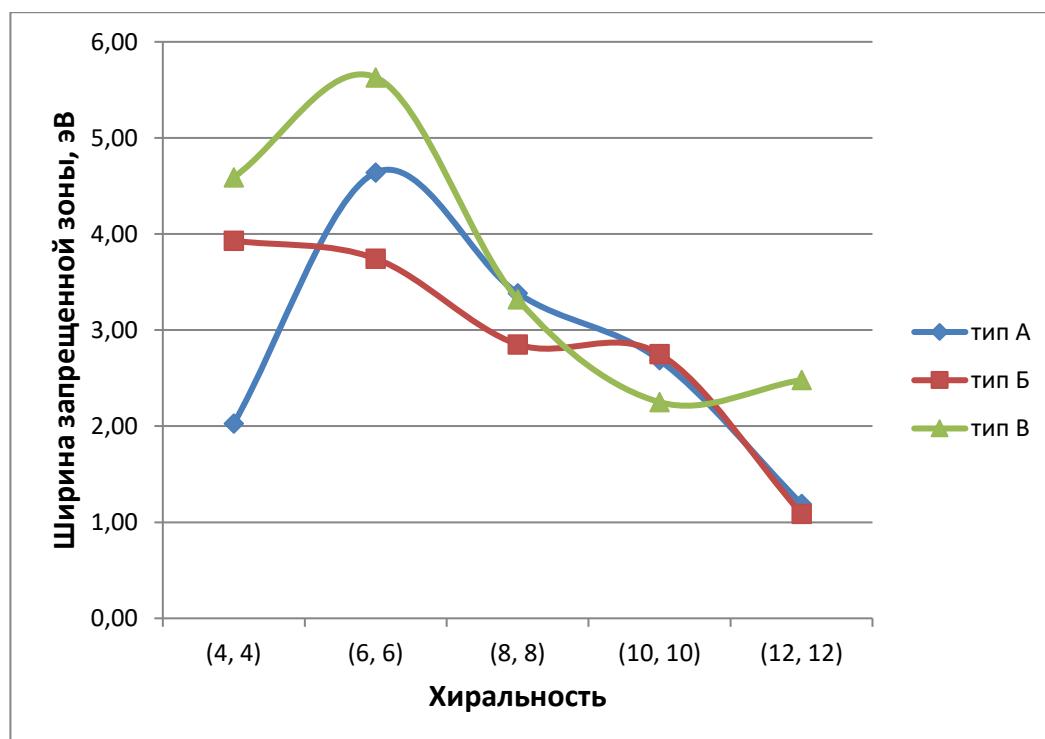
С применением модели молекулярного кластера в рамках полуэмпирического метода MNDO были определены удельные энергии в графеноподобном нанослойе с примесными атомами бора. После оптимизации геометрии системы длины связей между атомами оказались равны 1,4 Å. Каждый исследуемый кластер содержал следующее количество атомов: для (4, 4) N = 96 атомов, для (6, 6) N = 144 атомов, для (8, 8) N = 160 атомов, для (10, 10) N = 240 атомов, для (12, 12) N = 240 атомов. В таблице 6.1.2.1 приведены полученные значения удельных энергий.

В таблице 6.1.2. приведены значения энергетической щели для исследуемых двумерныхnanoструктур.

**Таблица 6.1.2.** Ширина энергетической щели графеновых нанослоев с 25% примесных атомов бора А, Б и В видов атомного упорядочения.

(n, n)	Ширина запрещенной зоны, эВ		
	Вид А	Вид Б	Вид В
(4, 4)	2,03	3,93	4,59
(6, 6)	4,64	3,74	5,63
(8, 8)	3,38	2,85	3,32
(10, 10)	2,69	2,75	2,25
(12, 12)	1,19	1,09	2,48

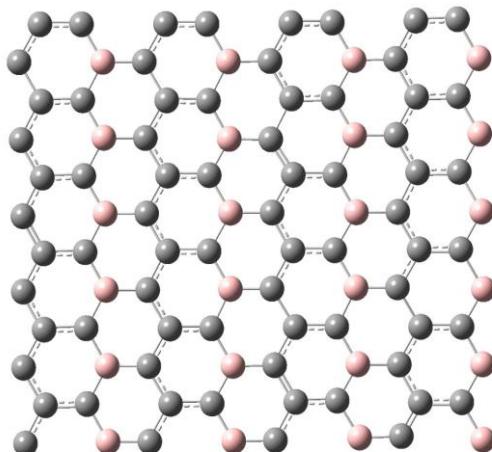
Приведенные в таблице значения позволяют сделать вывод, что по типу проводимости исследуемые наноструктуры принадлежат к полупроводникам. На рисунке 6.1.3 приведен график изменения ширины энергетической щели в зависимости от хиральности, отождествляемой с размером кластера исследуемых нанослоев.



**Рис. 6.1.3.** Зависимость величины энергетической щели от размера графеновых нанослоев, содержащих 25% примесных атомов бора

## 6.2. BC<sub>5</sub> нанослои

Как уже неоднократно отмечалось, карбид бора имеет много общего с углеродными наноструктурами. Но вопрос о влиянии борных примесей на углеродные наноструктуры до сих пор не изучен, как отмечалось ранее. Актуальной задачей представляется систематическое исследование наноструктур с различной концентрацией атомов бора. Поэтому следующим этапом исследований стало изучение наноплоскостей вида BC<sub>5</sub>. Химическое взаимодействие в них обеспечивается sp-гибридными орбиталами. Фрагмент графенового нанослоя, содержащего примесные атомы бора в соотношении 1:5, то есть вида BC<sub>5</sub>, приведен на рисунке 6.2.1.



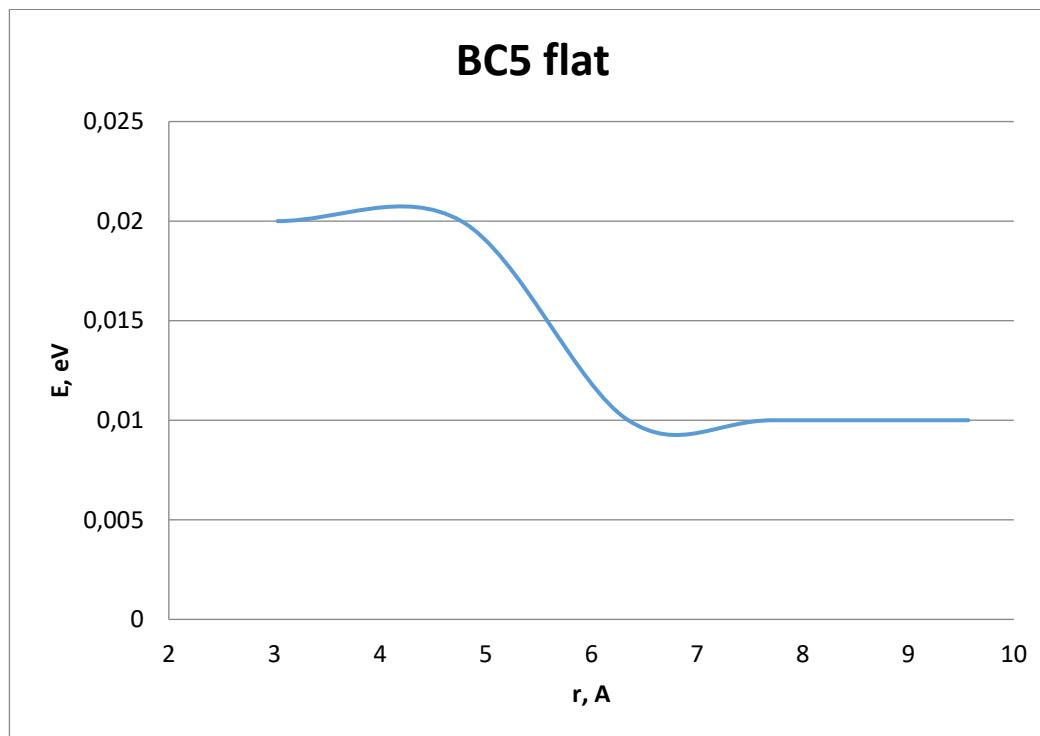
**Рис. 6.2.1.** Фрагмент графенового нанослоя, содержащего примесные атомы бора, вида BC<sub>5</sub>.

С использованием теории функционала плотности в рамках модели молекулярного кластера были проведены расчеты квазипланарного гексагонального углеродного нанослоя с примесными атомами бора, который также можно назвать карбидом бора BC<sub>5</sub>. Значения длины связи между атомами в нанослое оказались равны 1,4 Å после проведения оптимизации геометрии системы. В таблице 6.2.1 приведены полученные в ходе квантово-химического моделирования результаты значений энергетической щели.

**Таблица 6.2.1.** Значения энергетической щели для графенового нанослоя с примесными атомами бора вида  $\text{BC}_5$ .

(n, 0)	D, Å	$\Delta E_g$ , эВ
(4, 0)	3,03	0,02
(6, 0)	4,77	0,02
(8, 0)	6,35	0,01
(10, 0)	7,72	0,01
(12, 0)	9,57	0,01

Анализ значений позволяет сделать вывод, что нанослои  $\text{BC}_5$  по типу проводимости являются узкозонными полупроводниками, практически полуметаллами. Графический вид зависимости энергетической щели от размера кластера, определяемого как его хиральность, приведен на рисунке 6.2.2.



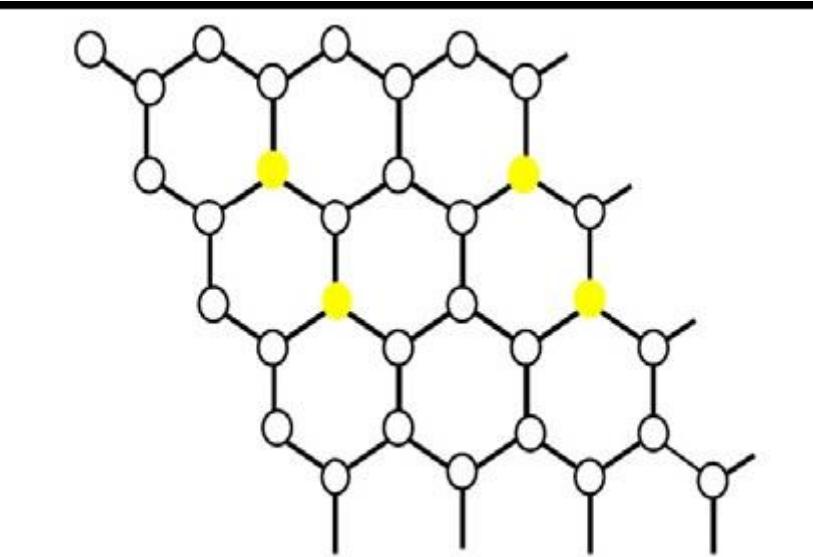
**Рис. 6.2.2.** Зависимость величины энергетической щели от размера графеновых нанослоев, содержащих 15 % атомов бора, являющихся примесными.

**Таблица 6.2.3** Значения ширины запрещенной зоны для углеродных нанослоев с различным процентным содержанием атомов бора. Для сравнения приведены значения чистого нанослоя графена, обладающего нулевой шириной запрещенной зоны.

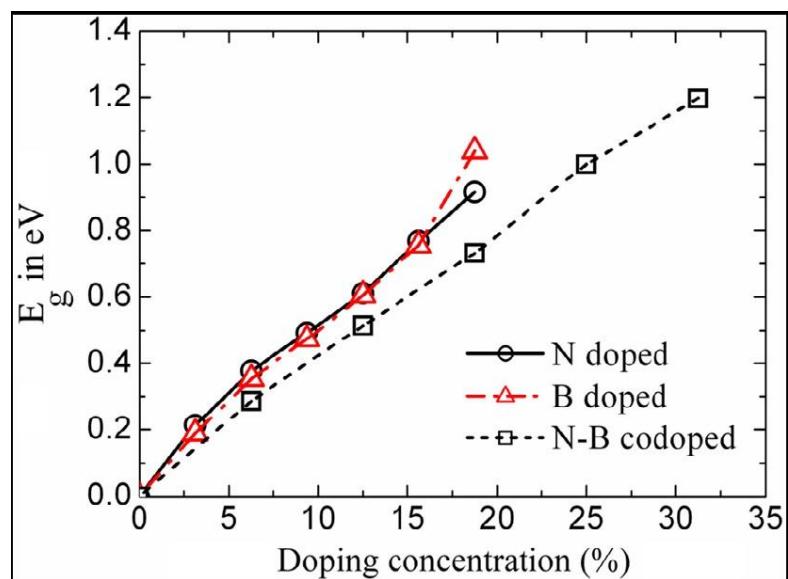
(n, 0)	$\Delta E_g$ , эВ			
	C	BC <sub>5</sub>	BC <sub>3</sub> тип А	BC <sub>3</sub> тип Б
(4, 0)	0	0,02	0,17	0,27
(6, 0)	0	0,02	1,07	0,14
(8, 0)	0	0,01	0	0,11
(10, 0)	0	0,01	0,41	0,17
(12, 0)	0	0,01	0,12	0,29

### **6.3. Сравнительный анализ графеновых нанослоев, содержащих примесные атомы бора.**

При изучении зависимости ширины запрещенной зоны от различных концентраций примесных атомов бора нами было установлено, что с увеличением концентрации происходит увеличение  $\Delta E_g$ , то есть между концентрацией и шириной запрещенной зоны наблюдается прямая зависимость. Для проверки достоверности полученных результатов нами был проведен сравнительный анализ с данными, содержащимися в аналогичных работах других ученых. Так, в работе [221] рассматривались свойства допированных бором графеновых нанослоев, пример которых приведен 6.3.1. Квантово-химические расчеты также проводились авторами в рамках теории функционала плотности, но с использованием функционала CGA. Графическое представление полученных результатов приведено на рисунке 6.3.2.



**Рис. 6.3.1.** Модификация бором графенового нанослоя. Желтым цветом отмечено расположение примесных атомов бора [221].



**Рис. 6.3.2.** Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации примеси [221].

Авторами [221] также было установлено, что ширина запрещенной зоны очень чувствительна к концентрации примесных атомов бора. При увеличении концентрации происходит постепенно увеличение ширины запрещенной зоны. Как следует из графика, увеличение ширины энергетической щели происходит практически линейно.

Полученные авторами [221] результаты находятся в согласии с результатами наших квантово-химических расчетов. Стоит отметить некоторое расхождение в численных значениях, объяснение чему может быть найдено в выборе различных функционалов и моделей, поскольку без проведения системы экспериментов с одним конкретным объектом исследования и квантово-химическим инструментарием говорить о необходимости полного совпадения не корректно, объяснения чему приведены в главе 2.

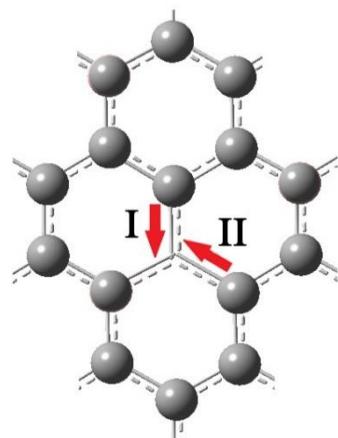
Сопоставление данных результатов с практическими наблюдениями также показывает сходимость результатов, поскольку при появлении примесных атомов бора наблюдается рост сопротивления графеновых нанослоев, как отмечено в работе [222].

Таким образом, проведение системных исследований допирования бором графеновых нанослоев показало, что при росте концентрации примесных атомов происходит увеличение ширины запрещенной зоны. Данные исследования подтверждаются модельными и реальными экспериментами других ученых, что позволяет сделать вывод о правильности используемой модели и расчётного метода. Проведенные модельные эксперименты являются базисом для дальнейшего изучения влияния примесных атомов бора на физико-химические свойства графеновых нанослоев.

#### **6.4. Изучение влияния вакансационных дефектов на проводящие свойства углеродсодержащих наноструктур с примесными атомами бора**

Можно предположить, что графеновые нанослои, содержащие примесные атомы бора, по аналогии с боросодержащими нанотрубками будут выступать в качестве материалов, в которых возможна реализация активационной проводимости [223]. Для проверки этой гипотезы было выполнено моделирование перемещения вакансии по поверхности

графеновых нанослоев, содержащих различное количество примесных атомов бора [224]. Для моделирования миграции вакансии использовался способ перемещения ближайшего к ней атома бора или углерода вдоль соединяющей их химической связи до замещения им вакантного места в нанослое. Для движения атома были выбраны два основных пути, которые соответствуют двум неэквивалентным химическим связям в нанослое. На рисунке 6.4.1 приведены направления движений атомов нанослоя к месту расположения вакансии. При движении допускалось отклонение атома от плоскости двумерной наноструктуры, что обеспечивалось сообщением ему при оптимизации двух степеней свободы. Положения всего остального окружения V-дефекта оптимизировались для анализа геометрии системы. При выполнении квантово-химических расчетов была использована расчетная схема MNDO с применением модели молекулярного кластера. Подобное моделирование обеспечивало соответствие движения вакансии по поверхности нанослоя за счет замещения ее местоположения соседним атомом поверхности. В силу возникающего перераспределения электронной плотности и того, что окружение вакансии оказывалось заряжено из-за нескомпенсированных химических связей, ее перемещение возможно отождествить с движением иона по поверхности графенового нанослоя с примесными атомами бора.

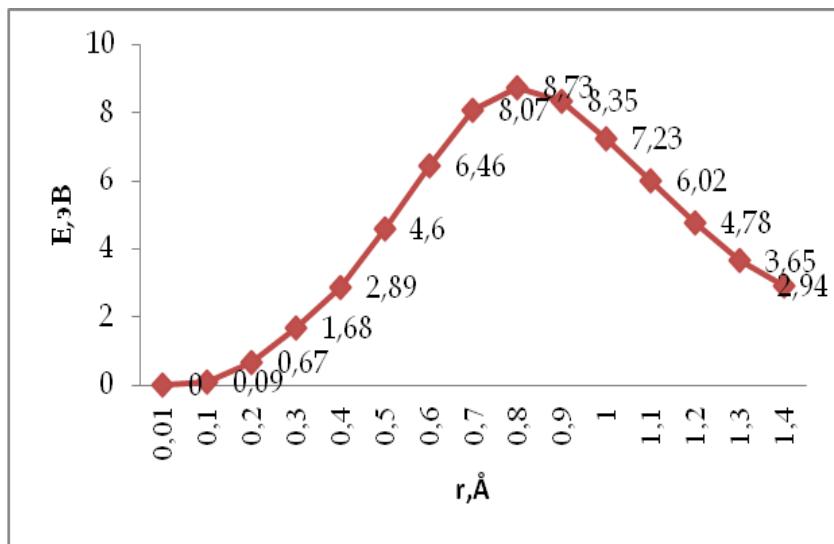


**Рис. 6.4.1.** Основные направления движения атомов к вакансии по поверхности графенового боросодержащего нанослоя

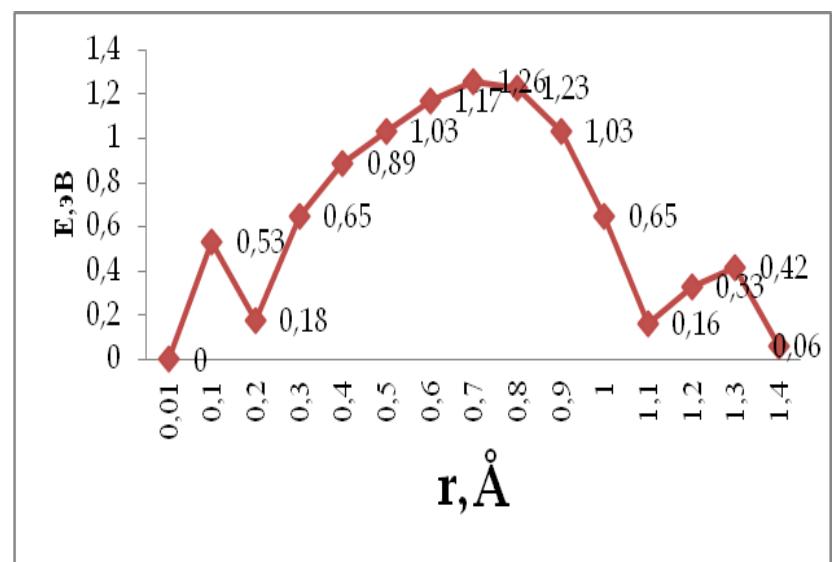
В результате выполнения модельных экспериментов по описанному выше механизму были получены энергетические кривые данных процессов. Для определения роли примесных атомов бора в исследуемых процессах были выполнены квантово-химические расчеты для графеновых нанослоев с различным содержанием примесных атомов бора: BC (B-50%, C-50%); BC<sub>3</sub> (B-25%, C-75%); BC<sub>5</sub> (B-16%, C-84%); B<sub>3</sub>C (C-25%, B-75%); B<sub>5</sub>C (C-16%, B-84%). Для полноценной картины перемещения вакансии по нанослою были предложены три пути ее движения: B→C, C→B, B→B.

#### **6.4.1. Исследование миграции вакансий в беспримесных нанослоях (углеродный, борный)**

Сначала были исследованы два нанослоя: слой, состоящий только из атомов углерода, и слой, состоящий только из атомов бора (так называемый предельный случай замещения). Моделирование процесса миграции вакансии в этих слоях осуществлялась следующим образом: один из атомов нанослоя удалялся с поверхности до момента полного отрыва и образования вакансионного дефекта, как это подробно описано в третьей главе при изучении вакансионного дефекта на поверхности нанотрубок [224]. После этого происходило поэтапное (через 0,1 Å) приближение ближайшего соседнего атома к месту локализации вакансии. То есть атом и вакансия фактически менялись местами, что можно отождествить с движением вакансии по поверхности нанослоя.



**Рис. 6.4.2.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий для углеродного слоя;  $r$  – расстояние между атомами нанослоя, фактически соответствующее дистанции между вакансией и ближайшим к ней атомом.



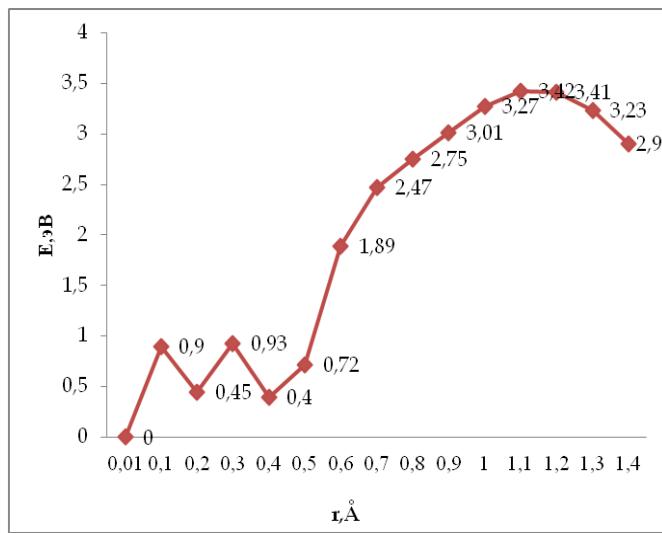
**Рис 6.4.3.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий для борного слоя,  $r$  – расстояние между атомами нанослоя, фактически соответствующее дистанции между вакансией и ближайшим к ней атомом.

Анализ энергетических кривых показал, что при перемещении дефекта по поверхности на энергетических кривых появляются потенциальные барьеры, находящиеся примерно посередине связи между соседними атомами для обоих рассматриваемых нанослоев. То есть атом, выходя из положения равновесия,

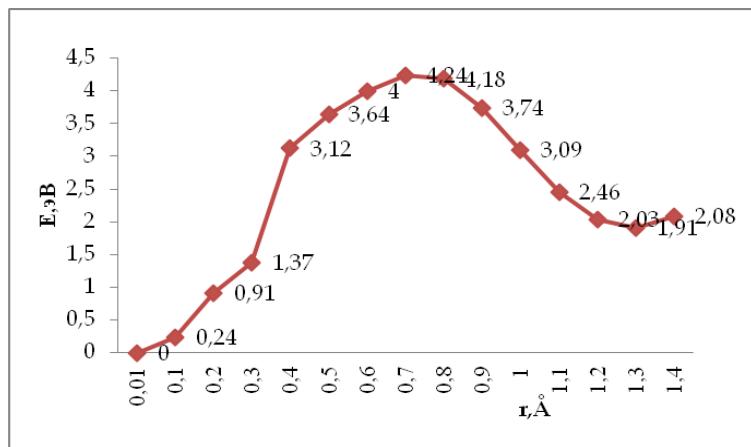
которому соответствовал 0 на оси абсцисс, двигался вдоль химической связи, соединяющей его и место локализации вакансии. При этом на расстоянии 0,8 Å для борного нанослоя и 0,9 Å для углеродного он достигал пика потенциального барьера, отождествляемого с энергией активации данных процессов. Для углеродного слоя высота барьера равна 8.7 эВ, для борного слоя - 1.25 эВ. Таким образом, можно утверждать, что миграция вакансии по поверхности борного слоя может быть реализована, в отличие от случая углеродного слоя, где высота потенциального барьера слишком высока. То есть при исследовании борного слоя был сделан вывод, что высота потенциального барьера делает возможным реализацию активационной проводимости в данной наноструктуре. Стоит отметить, что из-за большой энергии потенциального барьера в углеродном слое реализация механизма миграции вакансии в нем невозможна.

#### **6.4.2. Исследование миграции вакансий в углеродных нанослоях с различным процентным содержанием бора в них**

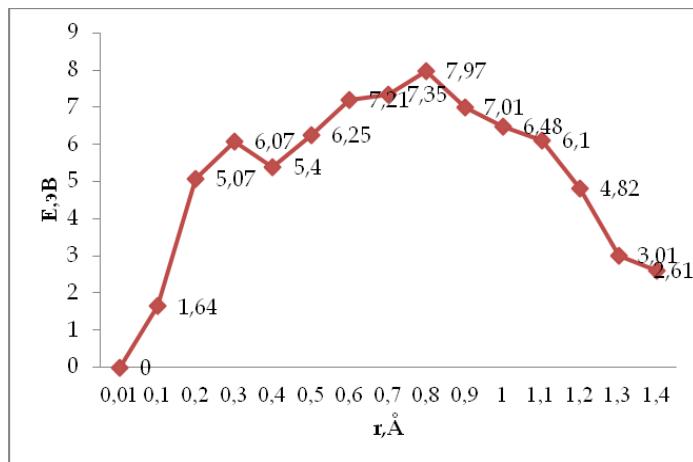
Далее механизм миграции вакансий был изучен в углеродных нанослоях с различным процентным содержанием бора в них. Были рассмотрены нанослои с различной концентрацией примесных атомов бора - от минимальной в структуре  $BC_5$  до максимальной  $B_5C$ , чтобы оценить влияние атомов В на реализацию активационной проводимости в них, поскольку чистый графеновый нанослой показал невозможность осуществления данного типа проводимости даже в полуметаллической наноструктуре. Механизм миграции вакансии осуществлялся следующим образом. Один из атомов нанослоя удалялся с поверхности до момента полного отрыва и образования вакансионного дефекта, после чего происходило пошаговое (через 0,1 Å) приближение соседнего атома к месту локализации вакансии. То есть атом и вакансия фактически менялись местами, что можно отождествить с движением вакансии по поверхности нанослоя. То есть атом, выходя из положения равновесия, которому соответствовал 0 на оси абсцисс, двигался вдоль химической связи, соединяющей его и место локализации вакансии.



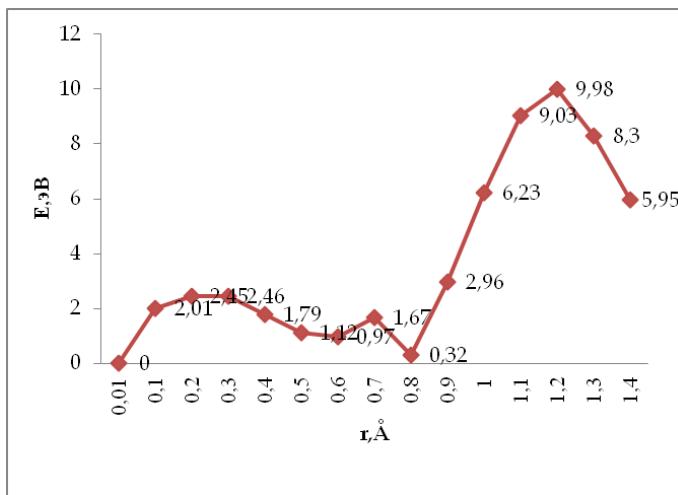
**Рис 6.4.4.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий в  $\text{BC}_5$  слое при движении вакансии от атома углерода на место атома бора.



**Рис 6.4.5.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий в  $\text{BC}_5$  слое при движении вакансии от атома В на место атома С.



**Рис 6.4.6.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий в  $B_3C$  слое при движении вакансии от атома С на место атома В.



**Рис 6.4.7.** Энергетическая кривая, показывающая особенности процесса миграции вакансий в  $B_5C$  слое при движении вакансии от атома В на место атома В.

При исследовании нанослоев с различной концентрацией бора на предмет миграции вакансий в них были получены следующие результаты. Потенциальный барьер наблюдается для  $BC_5$  нанослоев (при движении вакансии от атома бора к атому углерода он равен 4.25 эВ, а при обратном движении вакансии - 3.4 эВ), в  $B_3C$  слое при движении вакансии от атома углерода на место атома бора (высота энергетического барьера при миграции вакансии в этом слое равна 8 эВ). Но при этом стоит отметить, что для преодоления этих барьеров нужны большие затраты энергии, а, следовательно, можно утверждать, что миграцию вакансий в них реализовать довольно проблематично. Полные результаты исследований представлены в таблице 6.4.1.

**Таблица 6.4.1.** Зависимость высоты потенциального барьера от количества примесных атомов бора в углеродном нанослое

Исследуемый слой	Потенциальный барьер
Углеродный слой	8.7 эВ

$\text{BC}_5$ слой миграция от атома бора к атому углерода	4.25 эВ
$\text{BC}_5$ слой миграция от атома углерода к атому бора	3.4 эВ
$\text{BC}_3$ слой миграция от атома бора к атому углерода	-----
$\text{BC}_3$ слой миграция от атома бора к атому бора	-----
$\text{BC}$ слой миграция от атома углерода к атому бора	-----
$\text{BC}$ слой миграция от атома углерода к атому бора	-----
$\text{B}_3\text{C}$ слой миграция от атома бора к атому углерода	-----
$\text{B}_3\text{C}$ слой миграция от атома бора к атому бора	-----
$\text{B}_3\text{C}$ слой миграция от атома углерода к атому бора	8 эВ
$\text{B}_5\text{C}$ слой миграция от атома бора к атому углерода	-----
$\text{B}_5\text{C}$ слой миграция от атома углерода к атому бора	-----
Борный слой	1.25 эВ

В таблице 6.4.1 показана зависимость высоты потенциального барьера от содержания примесных атомов бора. Причем в таблице приведены все рассмотренные варианты перемещения вакансии по поверхности бороуглеродных нанослоев, поскольку образование вакансационного дефекта на месте атомов бора или углерода неэквивалентно в химическом смысле. Это связано с возникновением неравновесного зарядового распределения, то есть при удалении атома углерода вакансия представляет собой положительно заряженный ион, а при удалении атома бора – выступает в роли носителя отрицательного заряда. Данная неэквивалентность видна при рассмотрении вакансии, движущейся от атома углерода к атому бора по поверхности  $\text{B}_3\text{C}$  нанослоя, поскольку в этом случае наблюдается высокий потенциальный барьер - 8 эВ. Во всех остальных случаях введение атомов бора именно в виде примеси к атомам углерода нанослоя оказывает положительное влияние на процесс миграции, поскольку уменьшает высоту потенциального барьера до нуля в случае, когда концентрация примесных атомов бора превышает 25 %.

При меньшей концентрации атомов В наблюдается потенциальный барьер для любого из рассмотренных путей миграции вакансии. Причем значения энергий активации, отождествляемых с высотой потенциального барьера, примерно равны, как показано в таблице. Безбарьерное перемещение вакансии по поверхности нанослоя может быть объяснено тем, что из-за смешанного бороуглеродного состава возникает неравновесное распределение электронной плотности, которая сконцентрирована у атомов углерода, но может также быть перераспределена под воздействием внешних и внутренних факторов. При этом такие локальные области могут создавать свои локальные поля, которые будут притягивать или отталкивать вакансию в зависимости от знака заряда на атоме, способствуя эффективному ее перемещению. Однородная электронная плотность в чистыхnanoструктурах, наоборот, препятствует реализации этого механизма.

Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение примесных атомов бора в углеродные нанослои приводит к улучшению его проводящих свойств при реализации активационной проводимости.

## **6.5. О возможности использования графеновых нанослоев с примесными атомами бора в качестве фотонных кристаллов**

Современная оптика активно осваивает новые материалы, одними из наиболее перспективных среди них являются фотонные кристаллы. К фотонным кристаллам относятся структуры, имеющие фотонные запрещенные зоны, зависящие от показателя преломления, изменяющегося по периодическому закону. По аналогии с движением электрона, при попадании частоты фотона в диапазон значений фотонной запрещенной зоны, он не пройдет через кристалл. Еще одна особенность фотонных кристаллов обусловлена возможностью с помощью изменения угла падения влиять на время задержки светового сигнала. Такие особенности обуславливают ценность фотонных кристаллов для промышленных нужд.

Но фотонные кристаллы – название класса материалов, обладающих специфическими оптическими свойствами. В реальности перед исследователями

стоит вопрос поиска структур, удовлетворяющих условиям применимости в качестве фотонных кристаллов. Предпочтительным является формирование фотонного кристалла на основе одной структуры, периодически модифицированной каким-либо образом. Одной из таких перспективных наноструктур является графен, содержащий замещающие углерод атомы бора. Это связано с тем, что на сдвиг уровня Ферми влияют даже малые концентрации гетероатомов В.

Атомарный бор, как уже отмечалось выше, является наиболее эффективным кандидатом на роль легирующей примеси графеновых нанолент. Это обусловлено несколькими предпосылками. Во-первых, из-за незначительной разницы в размерах атомов введение примесей не вызывает существенных изменений в топологии наноленты. Во-вторых, различие в электроотрицательности порождает возможность для появления новых свойств данного материала, полезных, в частности, для применения при изготовлении фотонных кристаллов. В-третьих, механизм проведения реакции замещения атомов углерода на бор в наноструктурах уже был неоднократно описан в практических работах, что позволяет рекомендовать данный материал как успешно получаемый на практике.

Покажем, как с помощью изменения ширины запрещенной зоны можно воздействовать на показатель преломления. Так

$$n^2 = R\epsilon + k^2 \quad (6.5.1)$$

где  $n$  - показатель преломления,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $k$  - мнимая часть комплексного показателя преломления, ответственная за поглощение. Между поглощением и проводимостью присутствует известная взаимосвязь:

$$\alpha = \sigma / c n \epsilon_0 \quad (6.5.2)$$

где  $c$  - скорость света,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума. Связь проводимости с шириной запрещенной зоны хорошо известна:

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E_g / 2k_b T) \quad (6.5.3)$$

где  $\Delta E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $k_b$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура. Все описанное и дает возможность управления показателем преломления при модификации нанолент.

Использование в качестве фотонных кристаллов графеновых нанолент с замещенными атомами бора должно опираться на установление механизма зависимости между шириной запрещенной зоны, концентрацией замещающих атомов бора и показателем преломления. Построение единой системы знаний о зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации и расположения замещающих атомов бора в графеновых нанослоях позволит определить их применимость в качестве фотонных кристаллов. Для решения данной задачи был проведен модельный эксперимент в рамках теории функционала плотности.

Полученные значения позволили с применением приведенной выше формулы оценить проводимость исследуемых графеновых нанослоев и характер ее изменения в зависимости от концентрации примесных атомов бора, а также условной ширины наноленты, которую мы по аналогии с нанотрубками обозначали как «хиральность».

Для большего удобства оценивания численных значений изменения энергетической щели с изменением хиральности для графеновых нанолент, модифицированных различным количеством атомов бора, была составлена таблица 6.5.1.

**Таблица 6.5.1.** Значения проводимости графеновых нанолент с различным процентным содержанием атомов бора.

(n, 0)	$\sigma$			
	BC <sub>5</sub>	BC <sub>3</sub> тип А	BC <sub>3</sub> тип Б	BC
(4, 0)	0,67	0,027	0,003	0,001
(6, 0)	0,67	0,122	0,055	7,46*10 <sup>-4</sup>
(8, 0)	0,82	-	0,1	6,11*10 <sup>-4</sup>
(10, 0)	0,82	1,66*10 <sup>-4</sup>	0,027	9,11*10 <sup>-4</sup>

(12, 0)	0,82	0,082	0,002	0,001
---------	------	-------	-------	-------

По результатам анализа всех изученных концентраций примесных атомов бора в графеновых нанолентах можно отметить следующее. С ростом концентрации примесных атомов бора происходит увеличение энергетической щели в нанолентах. Однако, несмотря на возможность контролируемого изменения данной величины, все изучаемые наноленты по типу проводимости относятся к узкощелевым полупроводникам. Смещение электронной плотности к атомам углерода и концентрация положительного заряда на атомах бора приводит к возникновению неоднородностей зарядового распределения. Прямой характер зависимости между шириной запрещенной зоны и концентрацией замещающих атомов бора подтверждает то, что при максимальной концентрации (50% замещающих атомов В) графеновые нанослои имеют и максимальную ширину  $\Delta E_g$ . То есть в рамках модельного эксперимента доказана возможность управлять шириной запрещенной зоны графеновых нанослоев путем проведения реакции замещения атомарным бором. А контроль ширины запрещенной зоны, как было показано выше, позволит управлять и показателем преломления фотонного кристалла, состоящего из таких нанолент. Данное свойство очень полезно для конструирования устройств задержки и управления полем излучения, поскольку открывает путь к использованию модифицированного бором графена в качестве фотонных кристаллов в них.

## 6.6. Выводы к главе 6

Сравнение величин энергетической щели для нанослоев, содержащих различное количество примесных атомов бора, показал, что при их появлении происходит увеличение значения  $\Delta E_g$ . Это может быть связано с перераспределением электронной плотности при появлении примесных атомов В. Рассматриваемые наноматериалы по ширине запрещенной зоны относятся к полупроводникам, причем обнаружено, что с увеличением концентрации борных примесей происходит увеличение запрещенной зоны. Данная величина оказалась инвариантна к типу упорядоченности В и С атомов

в нанослойе, о чем свидетельствуют значения, приведенные в таблице 6.2.3 для  $\text{BC}_3$  нанослоев типов А и Б. При этом, как показали результаты расчетов для наноплоскостей типа «кресло», проведенные в рамках модели молекулярного кластера, данная модель не подходит для описания электронной структуры, а только для качественной оценки данного параметра. Значения ширины запрещенной зоны, полученные в ее рамках, оказались существенно больше, чем полученные в рамках циклической модели, поэтому включать их в сравнительную таблицу нецелесообразно, но стоит продемонстрировать для большей наглядности важности применения корректных моделей и показания качественной картины уменьшения энергетических щелей графена с примесными атомами бора при росте кластера нанослоя.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что путем внедрения примесей в виде атомов В возможно управлять проводящими свойствами углеродных нанослоев, так как полученные результаты продемонстрировали прямую зависимость - увеличение ширины запрещенной щели с ростом содержания атомов бора в нанослое.

## **ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР**

Как известно [226-229], модифицирование углеродных нанотрубок различными функциональными группами приводит к увеличению их сенсорной активности в отношении атомов и молекул, что позволяет использовать их в качестве активных элементов (датчиков) различных сенсорных устройств. Представляется интересным исследовать влияние примесных атомов бора, замещающих отдельные атомы углерода поверхности наноструктур, на сенсорную чувствительность этих боросодержащих систем.

### **7.1. Экспериментальные исследования сенсорных свойств углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора.**

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам бороуглеродные нанотрубки нашли применение в различных отраслях, как уже упоминалось в диссертационной работе. В статье Чен (Chen J. et al.) упоминается о возможности применения их в качестве биосенсоров. В их работе [230] боросодержащие нанотрубки были использованы в качестве амперометрических биосенсоров. Было установлено, что электрокatalитическая активность модифицированного бороуглеродными нанотрубками электрода из стеклографита значительно выше по отношению к оксидированию перекиси водорода, чем у чистых углеродных нанотрубок, также присоединенному к данному электроду. Было обнаружено, что насыщенные кислородом участки активнее присоединяются как раз к тем участкам, где расположены атомы бора. Также проверялась возможность детектирования энзимов на примере глюкозооксидазы (фермента, окисляющего глюкозу) в полиаминофенольной пленке. Чувствительность сенсоров проверялась электрохимическими методами. При потенциале 0,6 В и значении pH 7.0 биосенсоры показали высокую чувствительность 171.2 nA mM<sup>-1</sup> при малом количестве детектируемого материала 3.6μM, а также

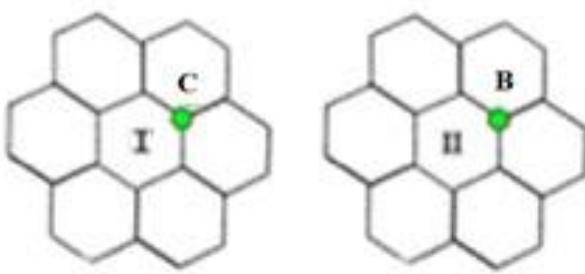
быстрое время отклика (менее 6 с), удовлетворительный уровень устойчивости к внешним воздействиям и стабильность. Таким образом, предложенные наносенсоры могут быть использованы для анализа крови на содержание указанных компонентов.

Рассмотрение сенсорных свойств углеродных нанотрубок в отношении одиночных атомов и молекул может служить теоретическим базисом для лучшего понимания экспериментов, проведенных в отношении использования боросодержащих наноструктур в качестве биосенсоров для обнаружения глюкозы и других макромолекул, детальное численное моделирование которых может быть затруднительно и занимать много исследовательского времени.

## **7.2. Исследование механизма поверхностного модифицирования ВС<sub>5</sub> нанотрубок карбоксильной группой**

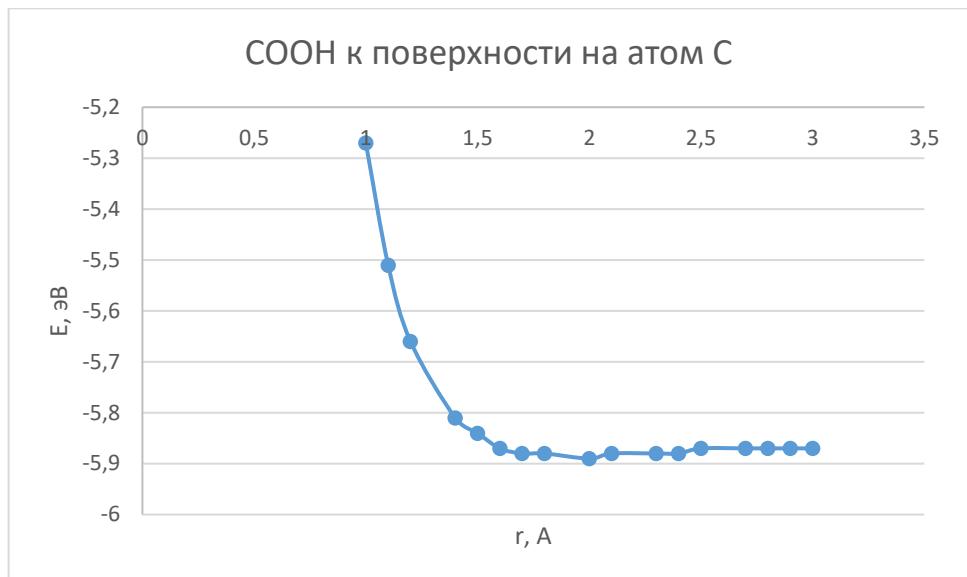
Исследован механизм модифицирования ВС<sub>5</sub> нанотрубки карбоксильной группой при присоединении группы -СООН на поверхность бороуглеродного тубулена [231].

В качестве наиболее вероятных адсорбционных центров при взаимодействии углеродной боросодержащей нанотрубки с СООН-группой были выбраны атомы поверхности ВС<sub>5</sub> нанотрубок: атом углерода для первого варианта (I) и атом бора для второго варианта (II). При проведении расчетов механизмов взаимодействия углеродная боросодержащая нанотрубка была изучена в рамках модели МК. Длина кластера выбиралась такой, чтобы избежать влияния на процесс краевых эффектов, а именно рассмотрены пять выполненных гексагонами колец вдоль центральной оси нанотрубки общей длиной 15 Å. Для компенсации оборванных химических связей на границе кластера, как это описано подробно в главе 2, были использованы псевдоатомы с необходимой валентностью. В рассматриваемом случае на эту роль хорошо подходят атомы водорода, играющие роль псевдоатомов.



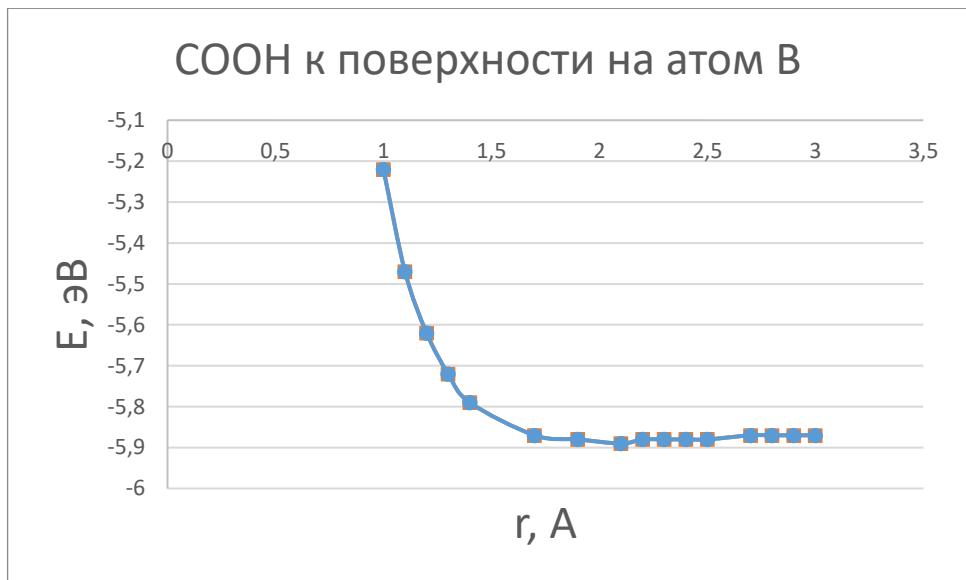
**Рис. 7.2.1.** Варианты ориентации карбоксильной группы относительно поверхности нанотрубок.

Процесс адсорбции карбоксильной группы для варианта I моделировался следующим образом: группа -COOH пошагово приближалась к атому углерода поверхности бороуглеродной нанотрубки, находящемуся примерно в середине кластера. Выполненные расчеты методом теории функционала плотности (DFT) помогли определить энергию системы на каждом этапе, в результате чего стало возможным построить графики зависимости энергии от расстояния взаимодействия COOH-группы с нанотрубкой в случае расположения адсорбционного центра на атоме углерода нанотрубки типа BC<sub>5</sub>. Вид профилей поверхности потенциальной энергии показал, что при взаимодействии карбоксильной группы с нанотрубкой происходит ее адсорбция, приводящая к поверхностной модификации тубулена. Факт адсорбции подтверждает наличие минимума на профиле поверхности потенциальной энергии на расстоянии, характерном для образования химической связи между входящими в исследуемыеnanoструктуры атомами. Для образования адсорбционного комплекса «BC<sub>5</sub>-нанотрубка-COOH» были установлены следующие параметры процесса: r<sub>ад</sub> = 2 Å, E<sub>ад</sub> = -5,89 эВ.



**Рис. 7.2.2.** Нормированный профиль потенциальной энергии процесса адсорбции карбоксильной группы на атоме углерода BC<sub>5</sub> нанотрубки типа (4, 4).

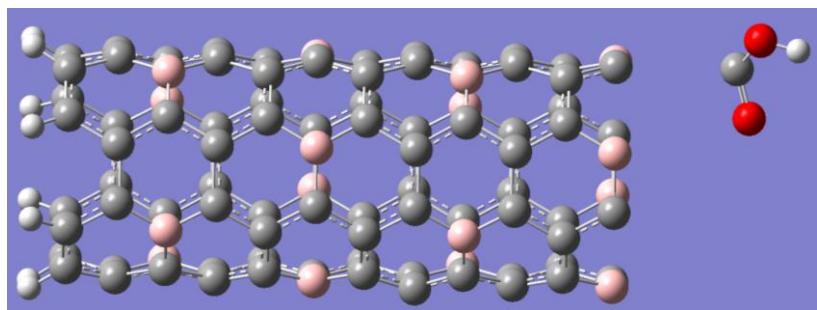
Следующий процесс адсорбции карбоксильной группы для варианта II моделировался таким же образом: карбоксильная группа пошагово приближалась к атому бора поверхности бороуглеродной НТ. По результатам квантово-химических расчетов были построены профили поверхностей потенциальной энергии процессов адсорбции карбоксильной группы на атом бора поверхности углеродных боросодержащих (4, 4) нанотрубок типа BC<sub>5</sub>. Анализ энергетических кривых также показал, что на профиле поверхности потенциальной энергии присутствует энергетический минимум на расстоянии, характерном для химической адсорбции. В случае локализации адсорбционного центра вблизи атома бора поверхности нанотрубки типа BC<sub>5</sub> основные параметры образования адсорбционного комплекса таковы:  $r_{ad} = 2,1 \text{ \AA}$ ,  $E_{ad} = -5,89 \text{ эВ}$ .



**Рис. 7.2.3.** Нормированный профиль потенциальной энергии процесса адсорбции карбоксильной группы на атому бора  $\text{BC}_5$  нанотрубки.

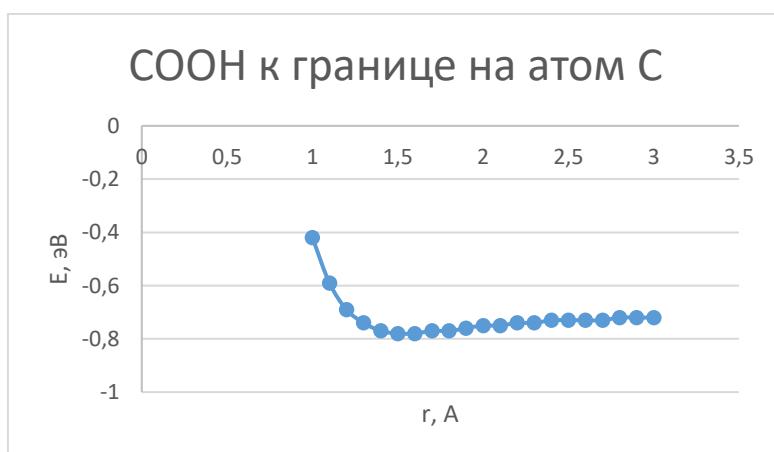
### 7.2.1 Исследование механизма присоединения карбоксильной группы к открытой границе бороуглеродной нанотрубки $\text{BC}_5$

Исследован процесс присоединения карбоксильной группы к открытой границе бороуглеродной нанотрубки  $\text{BC}_5$ . Моделирование фрагмента боросодержащей нанотрубки, взаимодействующей с карбоксильной группой для определения возможности краевой функционализации, происходило следующим образом [231]. Ближайший к группе торец кластера нанотрубки был открыт, а другой (для моделирования нанотрубки бесконечной длины) был замкнут псевдоатомами водорода. Были исследованы 2 варианта присоединения карбоксильной группы: I) к атому углерода на границе НТ, II) к атому бора.

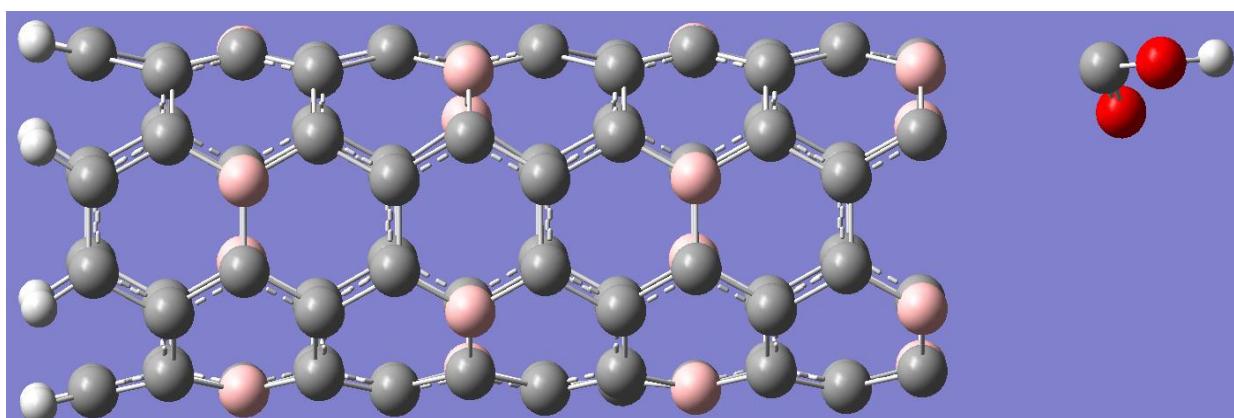


**Рис. 7.2.4.** Модель присоединения карбоксильной группы к атому углерода на открытой границе  $\text{BC}_5$  нанотрубки.

Процесс присоединения карбоксильной группы для варианта I моделировался следующим образом: группа -COOH пошагово приближалась к атому углерода на границе бороуглеродной НТ. После проведения квантово-химических расчетов стало возможно получить профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия карбоксильной группы с открытой границей нанотрубки. Вид профиля продемонстрировал возможность присоединения группы к границе НТ, это иллюстрируется минимальным значением энергии на кривой (рис.7.2.5). Для варианта приближения карбоксильной группы к атому С на границе тубулены точка локализации энергетического минимума находится на расстоянии 1,6 Å от границы, энергия адсорбции составляет -0,78 эВ.

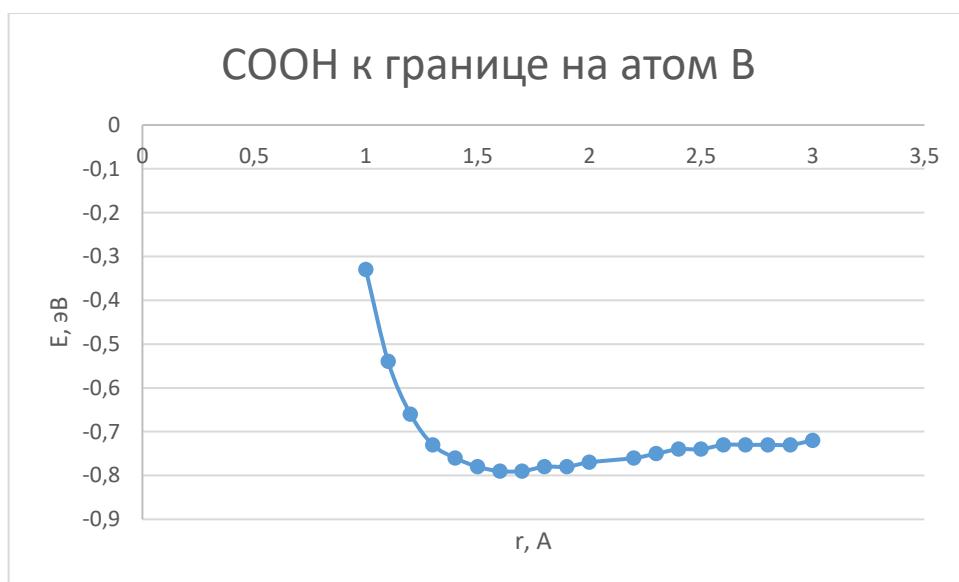


**Рис. 7.2.5.** Энергетическая кривая процесса взаимодействия карбоксильной группы, ориентированной на атом углерода, с открытой границей BC<sub>5</sub> нанотрубки типа (4, 4).



**Рис. 7.2.6.** Модель присоединения карбоксильной группы к атому бора открытой границы BC<sub>5</sub> нанотрубки.

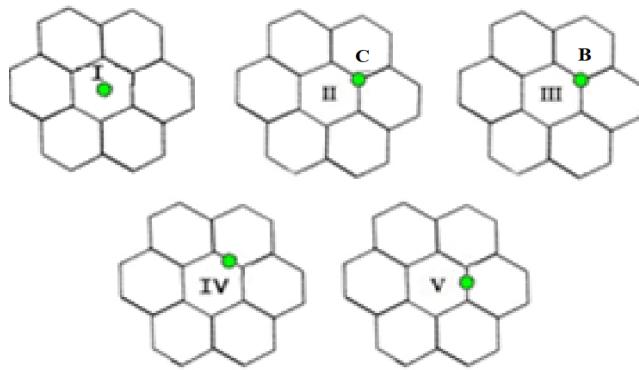
Следующий процесс присоединения карбоксильной группы для варианта II моделировался так: карбоксильная группа пошагово приближалась к атому бора, расположенному на открытом торце углеродной боросодержащей НТ типа  $\text{BC}_5$ . Проведенные квантово-химические расчеты позволили построить график зависимости энергии от расстояния взаимодействия исследуемого явления. Вид профиля поверхности потенциальной энергии, приведенный на рисунке 7.2.7, позволяет сделать вывод о возможности создания для этого варианта наносенсорного комплекса: расстояние между функциональной группой и нанотрубкой 1,6 Å, энергия адсорбции составляет -0,79 эВ.



**Рис. 7.2.7.** Нормированный профиль потенциальной энергии процесса присоединения карбоксильной группы к атому бора открытой границы  $\text{BC}_5$  нанотрубки.

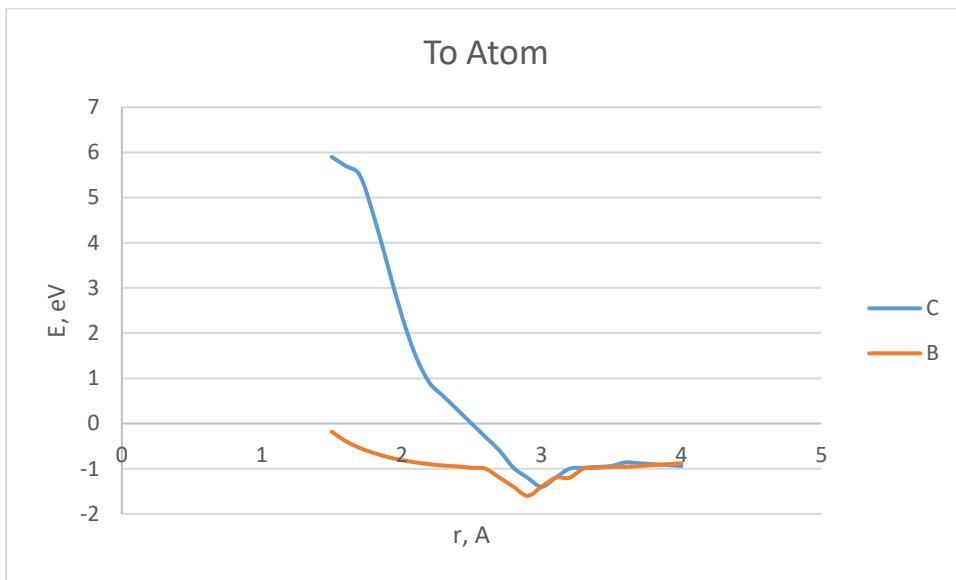
### 7.3. Изучение влияния примесных атомов бора на чувствительность бороуглеродных нанотруб, модифицированными карбоксильной группой, к молекуле $\text{CO}_2$

Для изучения чувствительности наноструктур в отношении молекул углекислого газа моделировался процесс их взаимодействия с бороуглеродной нанотрубкой  $\text{BC}_5$  типа (4, 4). На первом этапе моделировалось присоединение молекул к ее поверхности. Молекулы были ориентированы перпендикулярно поверхности наноструктуры в положениях, представленных на рисунке 7.3.1.



**Рис. 7.3.1.** Варианты ориентации молекулы диоксида углерода относительно поверхности нанотрубок

Молекула  $\text{CO}_2$  приближалась к атомам бора или углерода поверхности, расположенным в центре кластера, чтобы на исследуемый процесс не оказывали влияние граничные эффекты. Молекула приближалась к нанотрубке с шагом  $0,1 \text{ \AA}$  вдоль перпендикуляра, соединяющего молекулу и адсорбционный центр. При этом ближайшим атомом к поверхности нанотрубки выбирался один из атомов кислорода молекулы углекислого газа, а сама она была ориентирована вдоль перпендикуляра к продольной оси нанотрубки так, что валентный угол между атомами О составлял  $180^\circ$ . Расчеты позволили вычислить энергию процесса взаимодействия, изменения которой в зависимости от расстояния между молекулой и атомом поверхности нанотрубки, изображены на рисунке 7.3.2. На графике показано изменение энергии взаимодействия при приближении молекулы углекислого газа к различным атомам поверхности нанотрубки [233]. Энергия взаимодействия составила  $-1,6 \text{ эВ}$  на расстоянии  $2,8 \text{ \AA}$  при взаимодействии молекулы с атомом бора и  $-1,2 \text{ эВ}$  на расстоянии  $3 \text{ \AA}$  для случая приближения к атому углерода (рис 7.3.2).

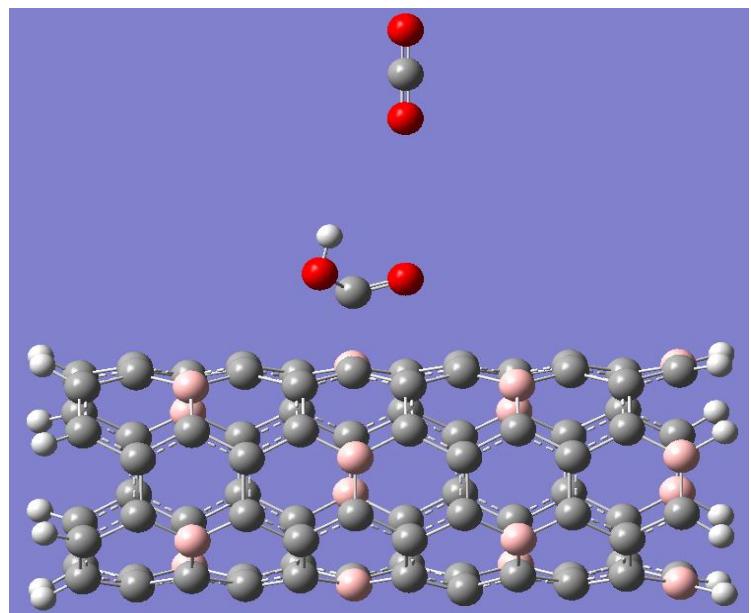


**Рис. 7.3.2.** Энергетическая кривая взаимодействия  $\text{CO}_2$  с поверхностью немодифицированной  $\text{BC}_5$  нанотрубки при присоединении к атомам С или В.

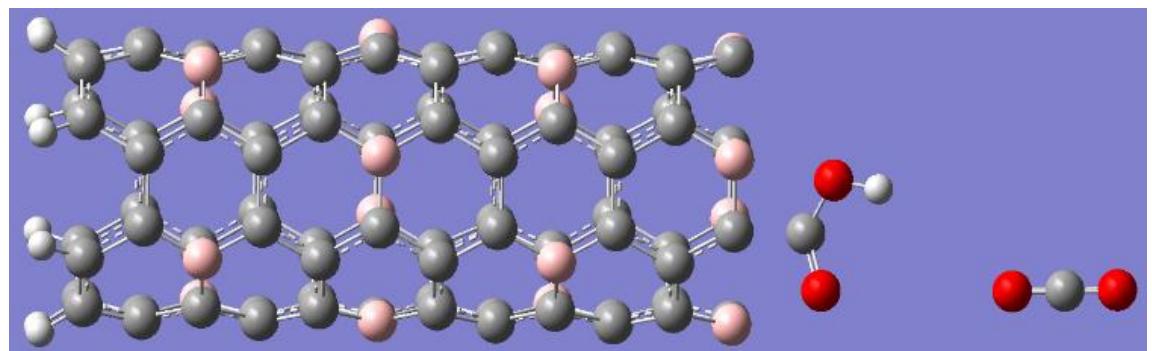
Для сравнения эффективности улавливания молекул  $\text{CO}_2$  модифицированной карбоксильной группой углеродной боросодержащей нанотрубки типа  $\text{BC}_5$  были рассмотрены механизмы ее взаимодействия с молекулой углекислого газа. Молекула углекислого газа присоединялась в двух вариантах, представленных на рисунках 7.3.3 и 7.3.4. А именно, в качестве адсорбционного центра был выбран атом кислорода карбоксильной группы, так как ранее при проведении подобных расчетов этот центр показал лучшую эффективность по сравнению с атомом водорода, выбранным в качестве второго адсорбционного центра [228]. Молекула углекислого газа также, как и в случае взаимодействия с немодифицированной трубкой, ориентировалась атомом кислорода так, что располагалась перпендикулярно оси нанотрубки.

При исследовании граничного модифицирования в качестве адсорбционного центра функциональной группы также был выбран атом кислорода. Молекула взаимодействовала с системой, приближаясь к ней краевым атомом кислорода, и располагалась параллельно оси нанотрубки.

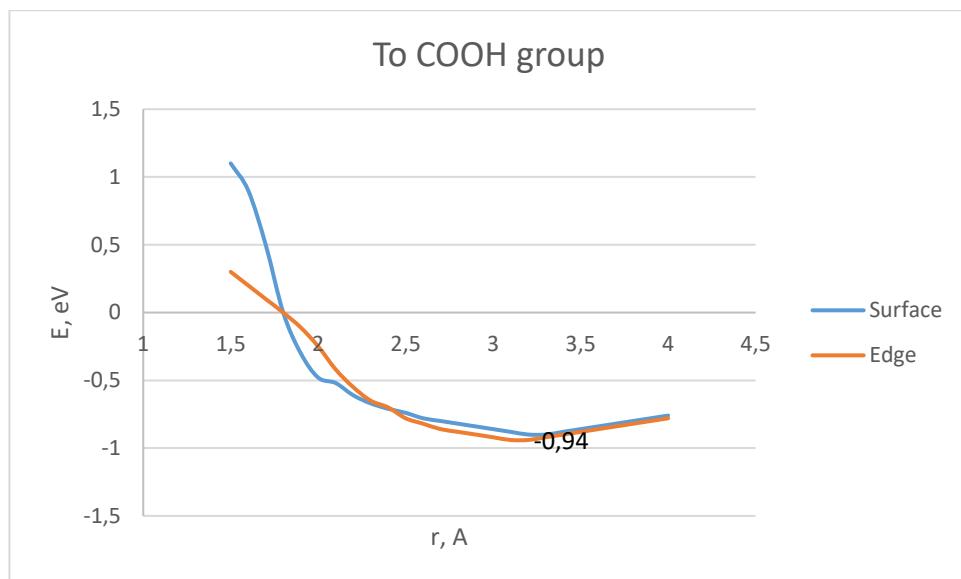
На рисунке 7.3.5 приведены энергетические кривые изучаемых процессов, полученные на основании результатов квантово-химические расчетов.



**Рис. 7.3.3.** Модель присоединения молекулы диоксида углерода к атому углерода карбоксильной группы, модифицирующей поверхность BC<sub>5</sub>-нанотрубки.



**Рис. 7.3.4.** Модель присоединения молекулы диоксида углерода к атому углерода карбоксильной группы, модифицирующей границу BC<sub>5</sub>-нанотрубки.



**Рис. 7.3.5.** Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы углекислого газа с сенсорным комплексом, состоящим из углеродной боросодержащей нанотрубки типа  $BC_5$  и присоединенной к ней карбоксильной группы. “Surface” – соответствует случаю поверхностного модифицирования нанотрубки функциональной группой, а «Edge» - граничной функционализации

Все полученные в ходе модельного эксперимента результаты представлены в таблице 7.3.1.

**Таблица 7.3.1** Основные энергетические параметры присоединения молекулы углекислого газа к нанотрубке  $BC_5$  без модификации и НТ, модифицированной COOH группой

Адсорбционный центр	Расстояние адсорбции, $r_{ad}$ , Å	Энергия адсорбции, эВ
С атом	3	1.2
В атом	2.8	1.6
COOH к поверхности	3.3	0.9
COOH к краю	3.2	0.94

Результаты компьютерного моделирования процессов показали, что происходит изменение энергии системы с образованием минимума при

приближении молекулы к поверхности немодифицированной нанотрубки при расположении над атомами бора и углерода (позиция II и III) (рис. 7.2.1) Во всех остальных положениях на энергетических кривых отсутствовали минимумы, что говорит о невозможности адсорбции в этих точках. Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты установили, что адсорбция молекулы углекислого газа возможна при расположении молекулы над атомами бора и углерода поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_5$  нанотрубки, как показано на рисунке 7.3.1.

При присоединении молекулы к чистой немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции во обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированнойnanoструктурой для случая ее модификации карбоксильной группой. Таким образом, можно сделать вывод, что первые два рассматриваемых механизма – наиболее вероятные для реализации, что может быть использовано при создании противопожарных устройств нового поколения, использующих nanoструктуры на основе УНТ. Это позволяет сделать вывод, что для управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в целях использования их в противопожарных устройствах достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп.

Наблюдалось изменение электронной плотности вблизи адсорбционного центра. В случае взаимодействия с атомом бора поверхности происходит перенос плотности на молекулу углекислого газа, а при взаимодействии с атомом углерода – в сторону поверхности нанотрубки.

Изученные  $\text{BC}_5$  нанотрубки можно рассматривать в качестве элементов противопожарных датчиков для идентификации углекислого газа. При присоединении к поверхности нанотрубки молекулы углекислого газа наблюдалось изменение ширины запрещенной щели системы, как это показано в таблице 7.3.2. Функционирование датчиков основано на адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  с последующим детектированием, возможным благодаря изменению проводящих свойств нанообъектов. При присоединении данной

молекулы к модифицированной карбоксильной группой  $\text{BC}_5$  нанотрубке происходит адсорбция в обоих рассматриваемых случаях.

**Таблица 7.3.2.** Изменение ширины запрещенной щели углеродной боросодержащей нанотрубки типа  $\text{BC}_5$  при взаимодействии с карбоксильной группой и молекулой углекислого газа

Видnanoструктуры	Адсорбционный центр	$\Delta E_g$ , эВ
Нанотрубка типа $\text{BC}_5$		0,47
Нанотрубка + COOH (границчная функционализация)	Атом С	0,28
	Атом В	0,24
Нанотрубка + COOH (поверхностная функционализация)	Атом С	0,19
	Атом В	0,07
$\text{CO}_2+\text{BC}_5$ НТ	Атом С	0,46
$\text{CO}_2+\text{BC}_5$ НТ	Атом В	0,46

При этом модификация нанотрубки не улучшает сорбционных свойств бороуглеродного тубулена, содержащего 15 процентов примесных замещающих атомов бора. Поэтому изготовление подобных нанодатчиков не будет требовать дополнительной подготовки.

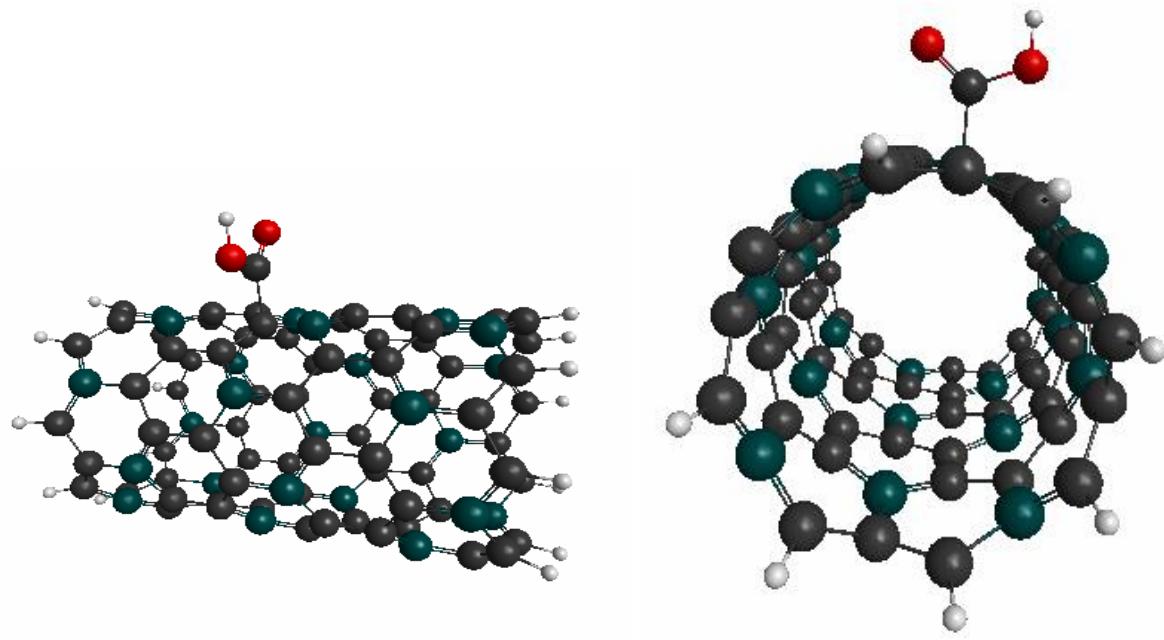
#### **7.4 Изучение влияния примесных атомов бора на чувствительность бороуглеродных нанотруб, модифицированных карбоксильной группой, к атомам щелочных металлов**

Для изучения влияния примесных атомов бора на сенсорные свойства карбоксилированных углеродных нанотрубок были проведены модельные эксперименты по их взаимодействию с атомами Li, K, Na, то есть атомами щелочных металлов [231, 234]. В данном разделе мы рассмотрим влияние примесных замещающих атомов бора на сенсорную активность бороуглеродных нанотрубок, модифицированных группой -COOH, к этим

металлам. Основным расчетным методом при выполнении квантово-химических вычислений стала теория функционала плотности, а сам фрагмент карбоксилированной углеродной нанотрубки с примесными атомами бора рассматривался в рамках модели молекулярного кластера.

#### **7.4.1 Взаимодействие карбоксильной группы с углеродными нанотрубками, содержащими 25% примесных атомов бора**

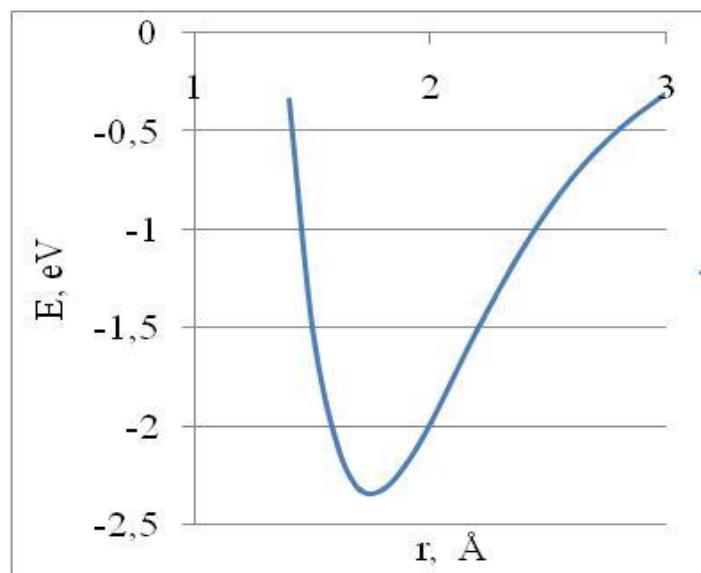
Для дальнейшего изучения влияния примесных атомов бора на поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок было выполнено исследование взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью нанотрубки, содержащей 25 % примесных атомов В. В качестве расчетной модели использовался молекулярный кластер углеродной боросодержащей (6, 0)  $\text{BC}_3$  нанотрубки. В соответствии с апробированной моделью исследований используемый фрагмент нанотрубки содержал пять слоев гексагонов вдоль продольной оси, что соответствует длине 15 Å, а его границы замыкались псевдоатомами водорода. Для того, чтобы исключить влияние граничных эффектов, -COOH группа приближалась к поверхностному атому углерода, расположенному в центре кластера. Взаимодействие моделировалось поэтапным приближением карбоксильной группы к поверхности углеродной боросодержащей (6, 0) нанотрубки типа  $\text{BC}_3$  по перпендикуляру, опущенному к продольной оси через выбранный адсорбционный центр (атом С). Модель исследуемой наносистемы представлена на рисунке 7.4.1. На рисунке 7.4.2 представлен профиль поверхности потенциальной энергии изучаемого процесса, на котором видно, что происходит присоединение карбоксильной группы к поверхности бороуглеродной нанотрубки, при этом энергия взаимодействия равна 2,73 эВ. Расстояние адсорбции соответствует образованию химической связи и составляет 1,8 Å.



a)

б)

**Рис. 7.4.1.** Модель  $\text{BC}_3$  нанотрубки (6, 0) с расположением модифицирующей карбоксильной группой на поверхности тубуlena: а) горизонтальный вид, б) фронтальный вид.



**Рис. 7.4.2.** Энергетическая кривая зависимости энергии от расстояния взаимодействия  $\text{BC}_3$  нанотрубки с карбоксильной группой.

## **7.4.2 Изучение влияния примесных атомов бора на взаимодействие карбоксилированной бороуглеродной нанотрубки с металлами**

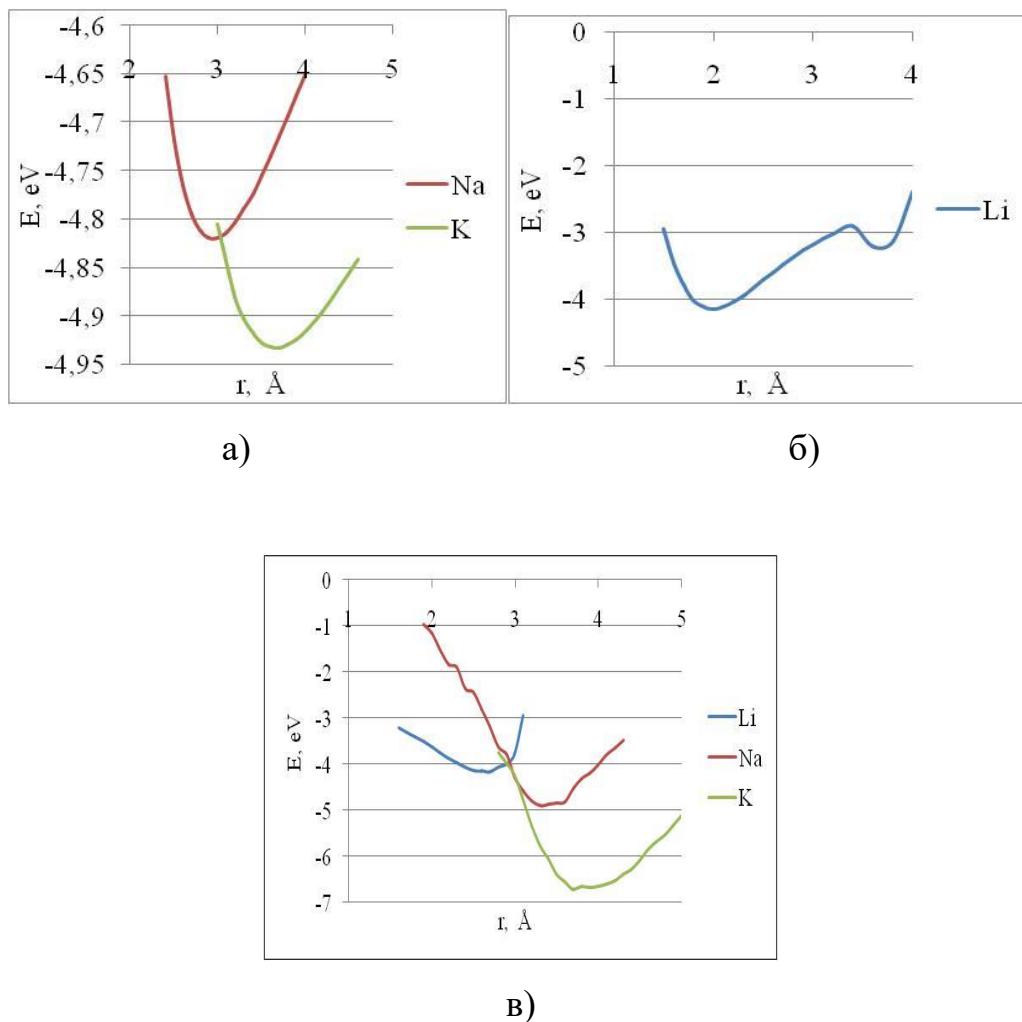
Ранее была теоретически доказана возможность создания элемента сенсорного нанодатчика на основе модифицированной карбоксильной группой  $\text{BC}_3$  нанотрубки. Следующим этапом изучения данных наноструктур стало выяснение влияния замещающих атомов бора на их сенсорные свойства [231]. Для модельного эксперимента в качестве обнаруживаемого материала были выбраны атомы металла, взаимодействующие с боросодержащей нанотрубкой, модифицированной карбоксильной группой. Присоединение происходило путем последовательного приближения щелочных металлов (лития, натрия или калия) к краевым атомам модифицирующей функциональной группы, а именно кислороду или водороду. Энергия системы определялась по методу координаты реакции с интервалом 0,1 Å. На рисунке 7.4.3 приведены энергетические кривые изучаемых процессов взаимодействий. Для характеристики взаимодействия были выбраны расстояние и энергия, приведенные в таблице 7.4.1. Из анализа этих значений становится очевидным, что происходит физическое взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса между исследуемой наноструктурой и атомами щелочных металлов. Взаимодействие металлических атомов с карбоксильной группой при приближении к атомам водорода или кислорода характеризуется отсутствием потенциального барьера на энергетической кривой, что позволяет реализовывать сенсорную активность углеродных нанотрубок, содержащих 25% замещающих атомов бора, и модифицированных карбоксильной группой без привлечения дополнительных энергоресурсов. Еще одним достоинством предложенного нанодатчика является возможность его многократного использования благодаря реализации физической, а не химической адсорбции – разорвать данную связь энергетически более выгодно, чем химическую. Тем не менее, при взаимодействии электронная плотность переходит на систему «нанотрубка+ $\text{COOH}$ » от атома металла, что приводит к увеличению основных

носителей заряда. Предполагается, что изменение барьера Шоттки, возникающего при присоединении атомов металлов к сенсорной наносистеме, будет возможно фиксировать на протяжении всего процесса и таким образом прогнозировать функционирование зондового нанодатчика на резистивном принципе.

На основании результатов модельного эксперимента теоретически доказана возможность использования углеродных карбоксилированных нанотрубок, содержащих 25% примесных атомов бора, в качестве нанодатчиков для эффективного обнаружения микроликичеств щелочных металлов, а также многократное их использование благодаря физической природе связи.

**Таблица 7.4.1.** Сравнение параметров улавливания нанотрубкой, содержащей 25% замещающих атомов бора для различных металлов и атомов карбоксильной группы, к которым осуществлялось приближение:  $r_{B3}$  - дистанция взаимодействия,  $E_{B3}$  - энергия взаимодействия.

Связь	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	Заряд на атомах металла
Na - O	3,0	4,82	+0.9
Na - H	3,3	4,90	+0.9
K - O	3,7	4,93	+0.9
K - H	3,7	6,72	+0.9
Li - O	2,0	4,14	+0.6
Li - H	2,7	4,17	+0.7

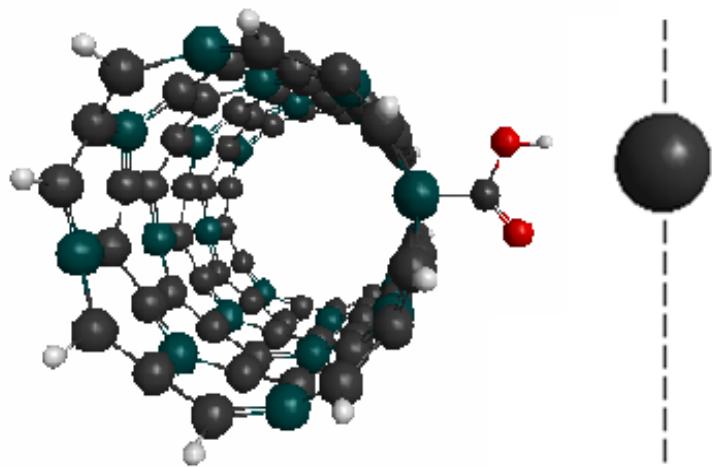


**Рис. 7.4.3.** Графики зависимости энергии взаимодействия от расстояния адсорбции при присоединении к модифицированной карбоксильной группой поверхности боросодержащей нанотрубки типа  $\text{BC}_3$  атомов металлов: а), б) атомы металлов приближаются к атому О системы; в) атом металла приближается к атому Н системы.

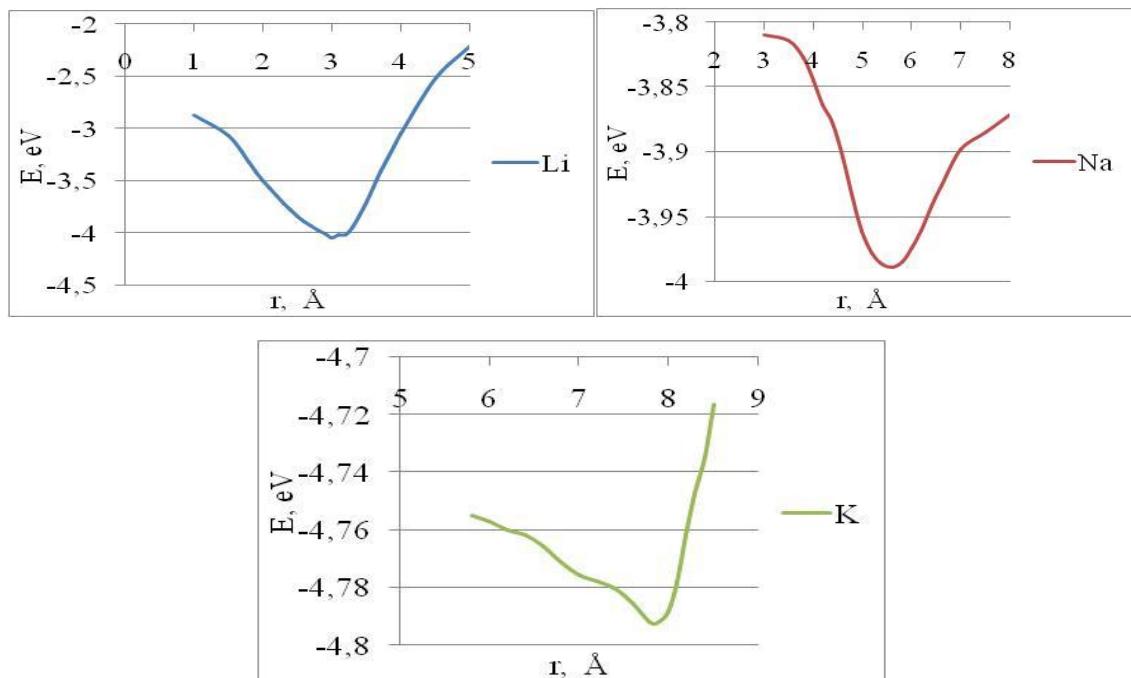
### 7.4.3 Моделирование сенсорной чувствительности углеродных боросодержащих нанотрубок типа $\text{BC}_3$ , модифицированных карбоксильной группой, для выявления наличия металлов на поверхности

Но работа сенсорных датчиков устанавливается не только наличием или отсутствием факта взаимодействия, а возможностью обнаружить требуемый элемент или его микроколичество при сканировании произвольной поверхности. Поэтому следующим этапом исследования стало моделирование

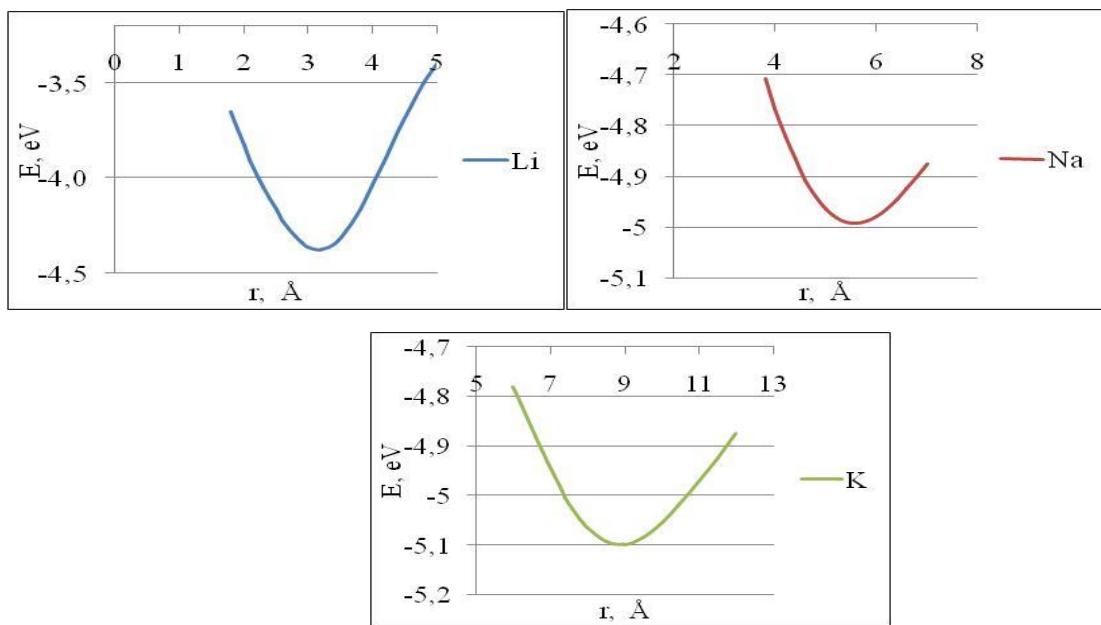
сканирования содержащей микроколичества металла поверхности карбоксилизованными углеродными нанотрубками, содержащими 25% примесных атомов бора [235]. Процесс сканирования моделировался движением атома к присоединенной карбоксильной группе, как это показано на рисунке 7.4.4. При этом атом металла приближался с разных сторон к функциональной группе: в случае, названном «путь 1», он двигался так, что сначала проходил мимо атома водорода, а потом приближался к атому кислорода, поэтому этот путь обозначим как "путь H-O", а при реализации «пути 2» он, наоборот, сначала проходил мимо атома кислорода, затем двигался к водороду -COOH группы, следовательно, ему было дано обозначение "путь O-H". Характерные дистанции взаимодействия, на которых реализуется физическая адсорбция, использовались в качестве расстояний, на которых располагалась модельная виртуальная поверхность от изучаемой сенсорной наносистемы [236]. Исходя из указанных в таблице 7.3.1 значений, для атома Li данное расстояние составило 2,35 Å, для атома K – 3,7 Å, для атома Na – 3,15 Å. На основании квантово-химических расчетов были построены графики зависимости энергии от расстояния взаимодействия, приведенные на рисунке 7.4.5, вид которых подтверждает возможность детектирования исследуемых металлов поверхностно-модифицированными боросодержащими углеродными нанотрубками наличием минимума энергии. В таблице 7.4.2 для каждого металла приведены определенные в результате анализа энергетических кривых характеристики механизмов взаимодействия сенсорного нанодатчика при его движении вдоль произвольной поверхности. Наиболее чувствительным вариантом детектирования щелочных металлов является расположение карбоксильной группы таким образом, чтобы атом кислорода находился ближе остальных к сканируемой поверхности.



**Рис. 7.4.4.** Модель, используемая для изучения сканирующих свойств нанотрубок. Пунктиром отмечена траектория движения атома лития. Фактически движение атома лития относительно поверхности модифицированной нанотрубки эквивалентно движению самого нанодатчика над поверхностью, содержащей металл.



a)



б)

**Рис. 7.4.5.** ППЭ процессов сканирования поверхности карбоксилированными бороуглеродными нанотрубками: а – металл приближался со стороны атома О карбоксильной группы; б - металл приближался со стороны атома Н карбоксильной группы.

**Таблица 7.4.2.** Основные параметры сканирования карбоксилированной углеродной нанотрубкой с замещающими атомами бора для двух вариантов движения металла:  $r_{c-v3}$  - расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-v3}$  - энергия сенсорного взаимодействия.

Атом металла	$r_{c-v3}$ , Å	$E_{c-v3}$ , эВ
Движение по пути от атома Н к атому О (путь О - Н)		
Na	3,2	4,99
K	4,1	5,10
Li	2,0	4,37
Движение по пути от атома О к атому Н (путь Н - О)		
Na	3,6	3,99
K	4,5	4,79
Li	2,3	4,05

Анализируя возможность использования карбоксилированных углеродных нанотрубок с 25% замещающими атомами бора в качестве сенсорных нанодатчиков методами квантовой химии, можно сделать вывод, что данные наноматериалы успешно обнаруживают металлы на произвольной

поверхности. А физический характер связи оставляет возможность для восстановления исходной чистоты нанодатчика и его многократного использования в качестве зонда наноустройства. Возможности успешного обнаружения металла способствует факт переноса электронной плотности с атомов металла на сенсорную наносистему. Это обстоятельство порождает увеличение носителей заряда в системе « $\text{BC}_3$  нанотрубка+СООН группа - атом металла», и, в свою очередь, приводит к изменению электронных или проводящих свойств. Одним из возможных механизмов детектирования факта взаимодействия между нанотрубкой и металлом будет являться разница в энергиях взаимодействия.

Перейдем к сравнению изучаемых процессов для чистых и легированных бором углеродных нанотрубок. Оказалось, что введение замещающих атомов бора делают процесс присоединения функциональной группы к нанотрубке энергетически более выгодным. Обусловлено это тем, что значения энергии адсорбции больше по модулю, а, следовательно, и образующийся сорбционный комплекс будет стабильнее. Расстояние взаимодействия между функциональной группой и нанотрубкой соответствует химическому типу связи. В таблице 7.4.3 представлены основные характеристики описываемых процессов.

**Таблица 7.4.3** Основные параметры поверхностной модификации углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора карбоксильной группой –СООН

Тип нанотрубки	$E_{\text{ад}}$ , эВ	$R_{\text{ад}}$ , Å
Чистая углеродная	1,83	1,66
$\text{BC}_5$	5,89	2
$\text{BC}_3$	2,37	1,8

Минимальная концентрация замещенных атомов бора (15%) соответствует наибольшему значению энергии взаимодействия, но и во всех остальных рассматриваемых типах углеродных нанотрубок с примесными атомами В происходила успешная адсорбция. Значит, моделируемые

нанодатчики могут быть предложены для всех концентраций и стоит сравнить уже их эффективность между собой, а также с чистыми углеродными нанотрубками. В сводной таблице 7.4.4 представлены результаты сравнения в численном виде для лучшей репрезентативности результатов.

**Таблица 7.4.4.** Характеристики процессов взаимодействия щелочных металлов с карбоксилированными чистыми углеродными нанотрубками и нанотрубками  $\text{BC}_5$  и  $\text{BC}_3$ , содержащим 16 и 25 % примесных атомов бора:  $r_{\text{Bz}}$  – дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит взаимодействие,  $E_{\text{Bz}}$  – соответствующее значение энергии системы, отождествляемое с «энергией взаимодействия»;  $Q_{\text{Me}}$  – заряд на атомах металлов.

Межатомная связь	$r_{\text{Bz}}, \text{\AA}$			$E_{\text{Bz}}, \text{эВ}$			$Q_{\text{Me}}$		
	C	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3$	C	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3$	C	$\text{BC}_5$	$\text{BC}_3$
Na - O	2,7	2,2	3,0	3,94	1,48	4,82	+0,9	0,833	+0,9
Na - H	3,4	3,0	3,3	4,05	0,7	4,90	+0,9	0,993	+0,9
K - O	3,2	2,7	3,7	3,15	1,78	4,93	+0,9	0,656	+0,9
K - H	4,1	3,0	3,7	2,97	1,05	6,72	+0,9	0,481	+0,9
Li - O	1,9	1,8	2,0	4,00	1,87	4,14	+0,7	0,187	+0,6
Li - H	2,2	2,8	2,7	3,74	0,56	4,17	+0,7	0,041	+0,7

Во всех моделируемых процессах взаимодействия с энергетической точки зрения наблюдалась тождественная картина. Расстояния взаимодействия при сопоставлении значений оказываются равны в пределах погрешности. При наступлении взаимодействия атом металла становится положительно заряженным в силу смещения электронной плотности к карбоксилированной нанотрубке. Однако, при сопоставлении значений энергетических минимумов, соответствующих состоянию образования адсорбционного комплекса, можно увидеть, что для бороуглеродных нанотрубок они существенно больше по модулю, то есть соответствуют образованию более стабильной структуры. Расстояние между взаимодействующими атомами (Me и -COOH группа) соответствует слабому

ван-дер-ваальсовому взаимодействию и можно предположить, что энергия взаимодействия не влияет на способность сенсорных нанодатчиков к восстановлению, однако при детектировании можно ожидать большего количества улавливания боросодержащей нанотрубкой атомов металла и, соответственно, более эффективной работы сенсорных наноустройств.

Перейдем к сопоставлению результатов сканирования различными видами нанотрубок произвольной виртуальной поверхности, содержащей металлы. Характеристики процессов для сравнения углеродной и боросодержащей нанотрубок приведены в таблице 7.3.5.

**Таблица 7.4.5.** Характеристики процессов сканирования по двум описанным путям моделируемой плоскости, содержащей металлические атомы, карбоксилированной боросодержащей углеродной нанотрубкой  $\text{BC}_3$  и  $\text{BC}_5$  типов:  $r_{\text{c}-\text{вз}}$  - дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит сенсорное взаимодействие,  $E_{\text{c}-\text{вз}}$  – энергия системы, отождествляемое с «сенсорной энергией взаимодействия»

Атом металла	$r_{\text{c}-\text{вз}}, \text{\AA}$			$E_{\text{c}-\text{вз}}, \text{эВ}$		
	C	$\text{BC}5$	$\text{BC}_3$	C	$\text{BC}5$	$\text{BC}_3$
Na	2,4	5,2	3,6	1,61	0,43	3,99
K	3,5	4,9	4,5	1,69	5,32	4,79
Li	2,8	3,1	2,3	1,95	0,43	4,05

С энергетической точки зрения наибольшей энергией взаимодействия обладают нанодатчики на основе карбоксилированных углеродных нанотрубок, содержащих 25% замещающих атомов углерода, что свидетельствует об образовании более стабильной связи между наносенсором и обнаруживаемым микроколичеством металла. Также добавление замещающих атомов бора привело к увеличению расстояния взаимодействия,

что делает данные наноструктуры более эффективными для детектирования металлов по сравнению с чистыми углеродными.

Можно сделать вывод о возможности поверхностного модифицирования бороуглеродных нанотрубок карбоксильной группой и успешном применении полученных наносистем в качестве нанодатчиков сенсорных устройств. При сопоставлении результатов модельных экспериментов для чистых и содержащих замещающие атомы бора углеродных нанотрубок было установлено, что добавление бора делает все исследованные процессы энергетически более выгодными, а работу сенсорного нанодатчика – более эффективной.

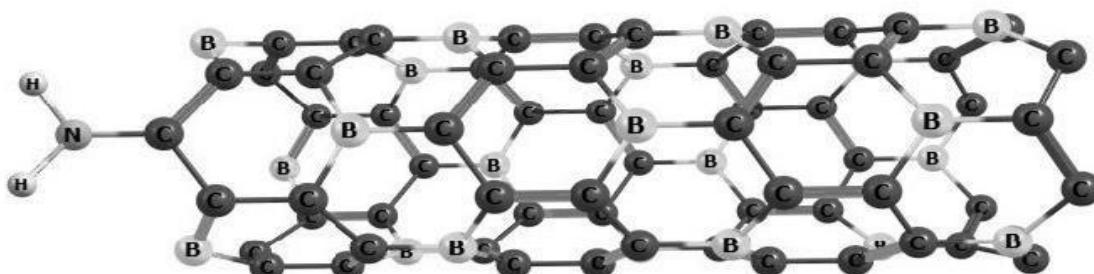
## **7.5. Исследование механизма граничного модифицирования боросодержащих нанотрубок аминной и нитрогруппами**

Для изучения возможности модифицирования углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора в концентрации 25 %, объектом исследования был выбран молекулярный кластер  $\text{BC}_3$  нанотрубы типа (6, 0), а средством проведения модельного эксперимента – квантово-химическая расчетная схема MNDO [237]. Кластер нанотрубки состоял из 72 атомов углерода и 24 атомов бора. На рисунках 7.5.1, 7.5.2 представлены системы с граничной модификацией нанотрубки функциональными группами. В процессе расчетов производилась полная оптимизация геометрии системы.

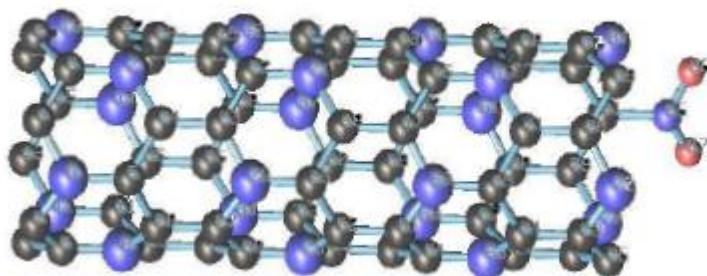
В результате проведенных квантово-химических расчетов были установлены зарядовое распределение в исследуемой системе, оптимизированная с геометрической точки зрения ориентация функциональных групп в пространстве относительно границы нанотрубки, а также энергетические характеристики процессов. Оптимизированная геометрия показала, что присоединение к нанотрубке происходит при ориентировании атомом азота функциональных групп к атому углерода нанотрубки, при этом остальные атомы разворачиваются под углом  $109^\circ$  к главной оси нанотрубки. Образованные связи между атомами углерода и азота

равны: для  $\text{NH}_2$  - 1,23 Å, для  $\text{NO}_2$  - 1,36 Å. В случае присоединения нитрогруппы анализ зарядового распределения показал, что на атоме азота появляется положительный заряд  $q_N = +0.9$ , а на атомах кислорода – отрицательный величиной  $q_O = -0,3$ . В случае граничного модифицирования аминогруппой происходит появление положительного заряда на всех атомах функциональной группы, при этом на атоме азота он, как и в предыдущем случае, равен  $q_N = +0.9$ , а заряд атома водорода  $q_H = 0.2$ . На атоме углерода, расположенному на границе углеродной нанотрубки с примесными атомами бора, происходит концентрация электронной плотности, смещенной от функциональной группы. То есть функционирование данного сенсорного наноустройства будет основано на изменении проводящих характеристик за счет возникновения в системе дополнительных носителей заряда, что соответствует работеnanoэлектронных устройств на основе углеродных нанотрубок, описанных в работе [46]

---



**Рис. 7.5.1.** Фрагмент гранично-модифицированной аминогруппой углеродной боросодержащей (6, 0) нанотрубки типа  $\text{BC}_3$ .

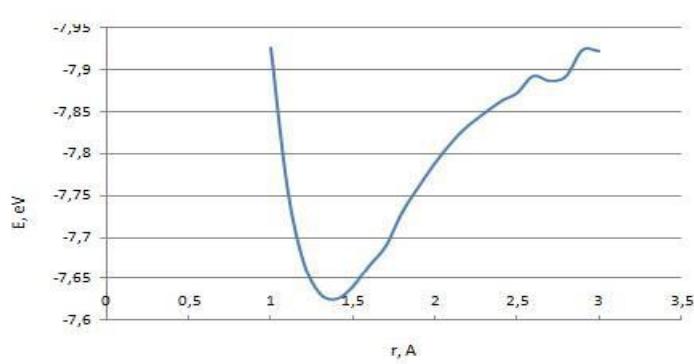


**Рис. 7.5.2.** Фрагмент гранично-модифицированной нитрогруппой углеродной боросодержащей (6, 0) нанотрубки типа BC<sub>3</sub>

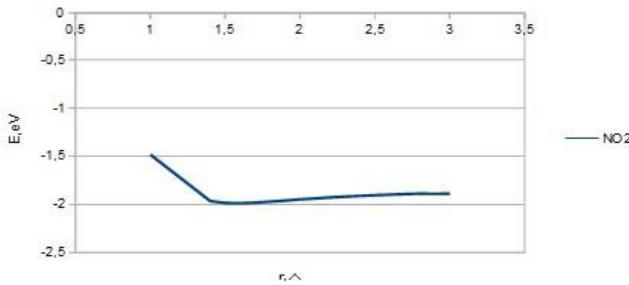
Моделирование взаимодействия функциональной группы в обоих случаях осуществлялось по одному механизму. Функциональная группа поэтапно приближалась к атому углерода нанотрубки, расположенному на ее границе, и методом координаты реакции происходило вычисление основных энергетических характеристик процесса. На рисунках 7.5.3 и 7.5.4 представлены энергетические кривые, построенные в результате проведения квантово-химических расчетов. На обоих графиках присутствуют минимумы энергии, свидетельствующие об образовании стабильного адсорбционного комплекса между функциональной группой и нанотрубкой.

Также по результатам проведенных квантово-химических расчетов были проанализированы электронные структуры образованных наносистем. Было установлено, что ширина запрещенной щели в обоих рассматриваемых случаях равна  $\Delta E_g = 0,9$  эВ, что соответствует значению ширины для полупроводников, а дополнительными носителями заряда, как отмечалось выше, являются электроны, перешедшие от атомов функциональной группы к атому углерода поверхности нанотрубки.

Следовательно, для углеродных нанотрубок с примесными атомами бора также возможно их граничное модифицирование аминной и нитрогруппами, как и в случае чистых углеродных нанотрубок. Данный факт говорит о том, что они могут быть использованы в качестве зондовых датчиков сенсорных наноустройств.



**Рис. 7.5.3.** Значение энергии при присоединении группы  $\text{NH}_2$  к  $\text{BC}_3$  нанотрубке на различном расстоянии от её границы.



**Рис. 7.5.4.** Значение энергии при присоединении группы  $\text{NO}_2$  к  $\text{BC}_3$  нанотрубке на различном расстоянии от её границы.

## 7.6 Исследование влияния примесных атомов бора на взаимодействие гранично-модифицированных нитро- и аминогруппой углеродных нанотрубок с атомами металлов

Изучение сенсорных свойств гранично-модифицированных аминной и нитрогруппой углеродных нанотрубок типов (6,0), содержащих примесные замещающие атомы бора, проводилось в отношении атомов выбранных щелочных металлов ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) [238, 239]. На рисунках 7.6.1 и 7.6.2 показаны модели взаимодействующих сенсорных наносистем и атомов металлов. Само присоединение осуществлялось поэтапным приближением с проведением на каждом шаге квантово-химических MNDO расчетов по методу координаты реакции. Атомы металлов присоединялись к атомам Н для аминной группы и атомам О для нитрогруппы. На рисунках 7.6.3 и 7.6.4 приведены зависимости энергии от расстояния взаимодействия, построенные по результатам проведенных модельных экспериментов. Как видно из графиков, в каждом случае происходит безбарьерное присоединение атома металла. Наличие минимумов на кривых соответствует факту взаимодействия между функциональной группой и металлом. Полученные в результате анализов энергетических кривых основные параметры исследуемых процессов взаимодействия  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$  с изучаемыми наносистемами приведены в таблице 7.6.1. Полученные значения основных параметров говорят, что как и в случае

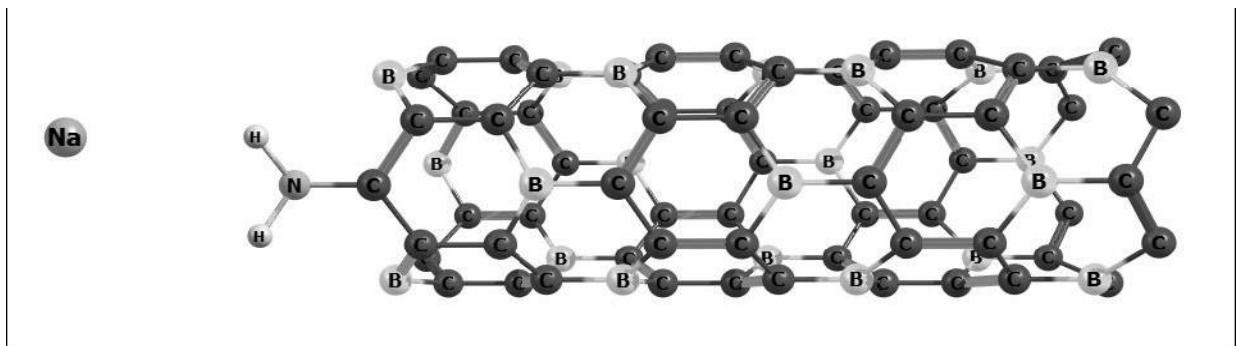
с карбоксилированной углеродной нанотрубкой, содержащей примесные атомы бора, происходит физическая адсорбция, обусловленная слабым вандерваальсовым взаимодействием.

Это очень важный результат, поскольку факт физической адсорбции также свидетельствует об эффективности сенсора, так как при реализации химического взаимодействия разрушение связи потребовало бы больших энергетических затрат и ставило под вопрос возможность многократного использования данного сенсора. При присоединении атома металла электронная плотность смещается от него в сторону сенсорной наносистемы, что приводит к изменению ее проводящих характеристик за счет изменения концентрации основных носителей заряда.

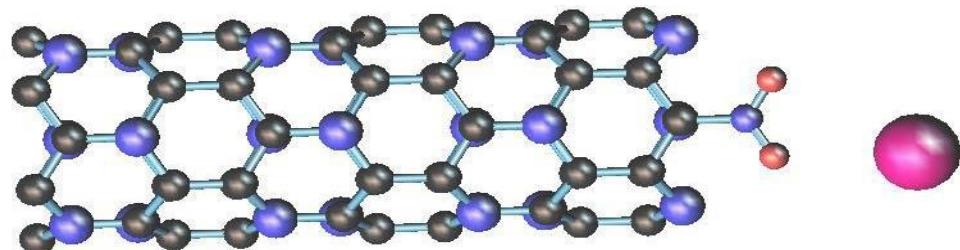
Следовательно, модифицированные амино и нитрогруппой углеродные нанотрубки с примесными атомами бора могут быть успешно использованы в качестве элементов высокоэффективных сенсоров для детектирования щелочных металлов.

**Таблица 7.6.1.** Основные параметры процессов присоединения атомов щелочных металлов к гранично-модифицированным амино- и нитрогруппой углеродным нанотрубкам, содержащим 25 % примесных атомов бора:  $r_{B3}$  – дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит взаимодействие,  $E_{B3}$  – соответствующее значение энергии системы, отождествляемое с «энергией взаимодействия»

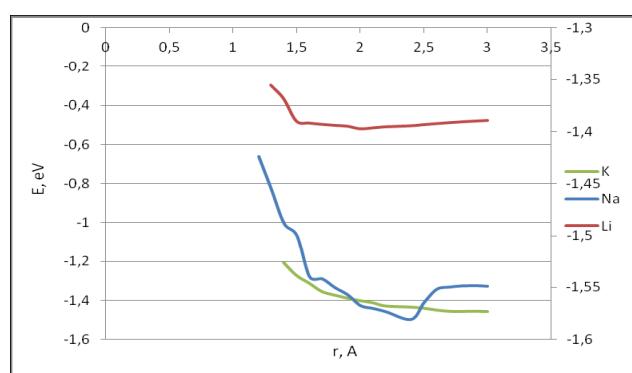
Межатомная связь	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	Заряд на атомах металлов
Na – O	2,8	3,38	+0,9
Na – H	2,3	1,58	+0,9
K – O	2,6	3,96	+0,9
K – H	1,3	1,71	+0,9
Li – O	2,1	3,85	+0,6
Li – H	2,0	1,39	+0,6



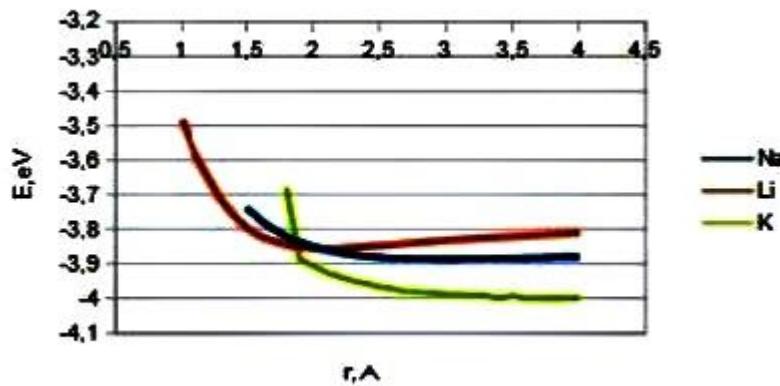
**Рис. 7.6.1.** Модель взаимодействия сенсорной наносистемы, состоящей из углеродной боросодержащей нанотрубки типа  $\text{BC}_3$  и аминогруппы, с присоединяемым к ней атомом натрия.



**Рис. 7.6.2.** Взаимодействие сенсорной наносистемы, состоящей из углеродной боросодержащей нанотрубки типа  $\text{BC}_3$  и нитрогруппы, с присоединяемым к ней атомом натрия.



**Рис. 7.6.3.** Профили поверхности потенциальной энергии присоединения к гранично-модифицированной  $\text{NH}_2$  группой боросодержащей  $\text{BC}_3$  нанотрубке атомов металлов.



**Рис. 7.6.4.** Профили поверхности потенциальной энергии присоединения атомов металлов к гранично-модифицированной  $\text{NO}_2$  группой  $\text{BC}_3$  боросодержащей нанотрубке.

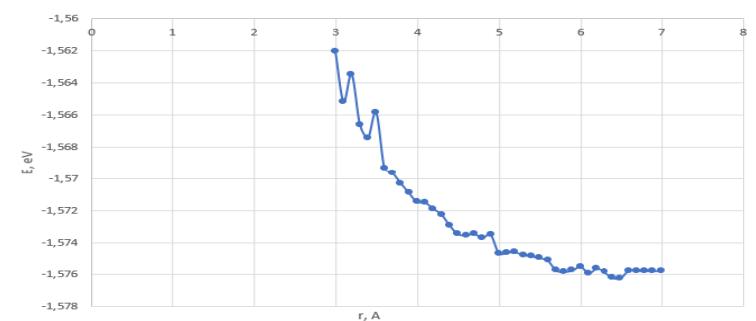
Как было установлено при проведении сравнительного анализа механизмов граничного модифицирования аминной и нитрогруппами чистых углеродных и содержащих примесные атомы бора нанотрубок, происходит образование стабильных комплексов, при этом ширина запрещенной щели для полученныхnanoструктур варьируется в диапазоне от 0,6 до 0,9 эВ, то есть все они относятся к полупроводникам. При изучении взаимодействия модифицированных нанотрубок с металлами было установлено, что примесные атомы бора положительно влияют на процесс адсорбции, о чем говорит увеличение энергии взаимодействия данных комплексов при образовании стабильной наносистемы в случае взаимодействия атомов лития, натрия и калия с нитрогруппой. Энергия взаимодействия атомов металлов с бороуглеродной нанотрубкой, модифицированной аминогруппой, оказалась на 2 эВ меньше, чем аналогичное значение для случая модификации нитрогруппой. Однако изученные процессы взаимодействия атомов щелочных металлов с модифицированными амино- и нитрогруппами бороуглеродными нанотрубками показали, что для всех вариантов функционализации происходит присоединение металлов к наносистемам «функциональная группа - нанотрубка», что делает возможным их использования для обнаружения металлов.

## **7.7. Влияние примесных атомов бора на сенсорные свойства модифицированной аминной и нитрогруппами углеродной нанотрубки (6,0).**

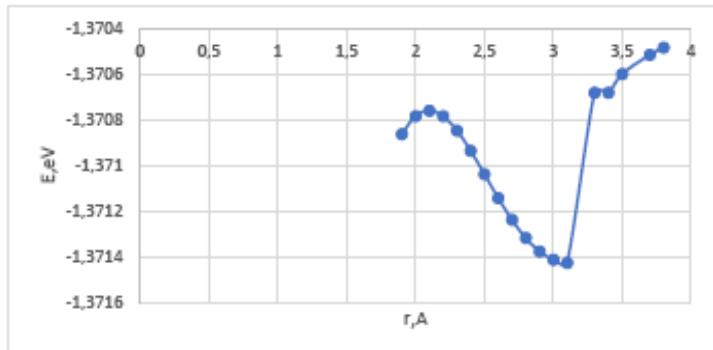
С целью установления чувствительности изучаемых наносистем на основе гранично-модифицированных нитро- и аминогруппой углеродных нанотрубок (6, 0), содержащих примесные атомы бора [240], моделировалось сканирование полученными наносистемами произвольных поверхностей, содержащих атомы щелочных металлов. В процессе сканирования определялись такие параметры, как энергия и дистанция взаимодействия, позволяющие сделать вывод о селективности и чувствительности изучаемых наносенсоров. Для исследования этого явления атом металла двигался перпендикулярно плоскости нанотрубки к находящейся на ее границе функциональной группе по аналогии с моделью, представленной на рисунке 7.4.4. Профили поверхностей потенциальной энергии, приведенные на рисунках 7.7.1 и 7.7.2, показали, что во всех случаях происходит улавливание наносенсором атома металла, о чем свидетельствует минимум на графике. Положение минимумов с пространственной точки зрения соответствует случаям нахождения атомов металлов под атомами водорода в случае аминной группы и под атомом кислорода в случае нитрогруппы. Электронно-энергетические параметры рассматриваемых процессов приведены в таблице 7.7.1.

**Таблица 7.7.1.** Параметры сканирования моделируемой поверхности, на которой находятся атомы металла, по двум описанным путям модифицированной амино- и нитрогруппами боросодержащей углеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубкой:  $r_{\text{с-вз}}$  - дистанция между атомом металла и функциональной группой, на которой происходит сенсорное взаимодействие,  $E_{\text{с-вз}}$  – соответствующее значение энергии системы, отождествляемое с «сенсорной энергией взаимодействия».

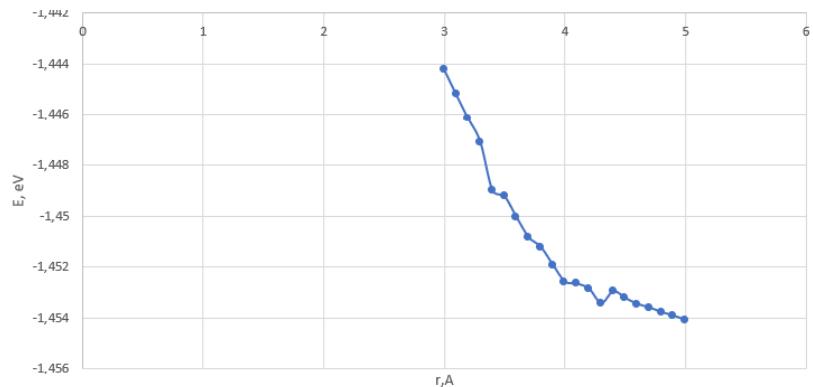
АТОМ МЕТАЛЛА	$r_{c-B_3}$ , Å	$E_{c-B_3}$ , эВ
Na (к NH <sub>2</sub> )	1,0	1,57
Na (к NO <sub>2</sub> )	2,6	2,36
K (к NH <sub>2</sub> )	1,0	1,45
K (к NO <sub>2</sub> )	2,9	3,97
Li (к NH <sub>2</sub> )	1,0	1,37
Li (к NO <sub>2</sub> )	2,3	3,83



a)

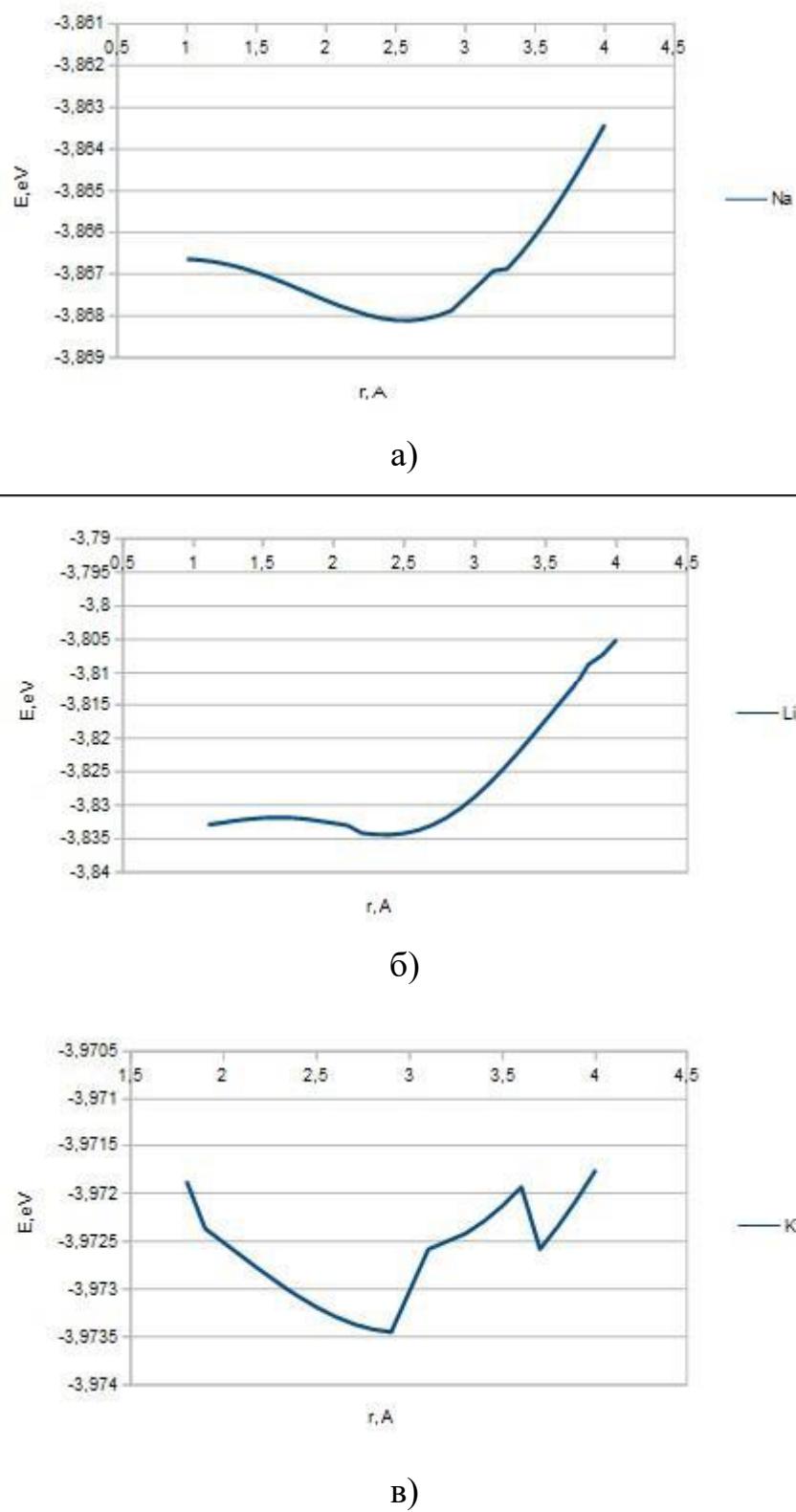


б)



в)

**Рис. 7.7.1.** Графики зависимости энергии от расстояния взаимодействия атомов металлов с гравично-модифицированной  $\text{NH}_2$ -группой бороуглеродной нанотрубкой: а – для атома K, б - для атома Li, в - для атома Na.



**Рис. 7.7.2.** Графики зависимости энергии от расстояния взаимодействия атомов металлов с гранично-модифицированной  $\text{NO}_2$ -группой бороуглеродной нанотрубкой: а – для атома K, б - для атома Li, в - для атома Na.

Проведенные квантово-химические расчеты и модельные эксперименты показали возможность создания высокоэффективных наносенсоров на основе гранично-модифицированных амино и нитрогруппой углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. По своим проводящим свойствам полученный наносенсор относится к полупроводникам.

При сопоставлении сенсорной активности углеродных и боросодержащих нанотрубок, модифицированных аминной и нитрогруппами, был установлено, что внедрение замещающих атомов бора положительно влияет на сенсорные свойства нанотрубки, модифицированной нитрогруппой, поскольку внедрение примесных атомов бора увеличивает расстояние взаимодействия и энергию, что говорит о большей эффективности таких наносенсоров. При изучении взаимодействия атомов металлов с аминогруппой оказалось, что при введении примесных атомов бора уменьшается расстояние взаимодействия, что может приводить к большей трудоемкости обнаружения металлов, а также уменьшается и энергия взаимодействия, что говорит о меньшей эффективности наносенсоров на ее основе.

Таким образом, сенсорные наносистемы на основе углеродных боросодержащих нанотрубок, модифицированных нитрогруппой, являются более предпочтительными по сравнению со случаем модификации аминогруппой.

## **7.8. Основные выводы.**

1. Результаты компьютерного моделирования процессов взаимодействия углеродных боросодержащих нанотрубок типа  $\text{BC}_5$  с молекулой углекислого

газа в чистом виде и с модифицированием карбоксильной группой показали, что происходит изменение энергии системы с образованием минимума при приближении молекулы к поверхности немодифицированной нанотрубки при расположении над атомами бора и углерода. Во всех остальных положениях на энергетических кривых отсутствовали минимумы, что говорит о невозможности адсорбции в этих точках. Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты установили, что адсорбция молекулы углекислого газа возможна при расположении молекулы над атомами бора и углерода поверхности бороуглеродной  $\text{BC}_5$  нанотрубки. При присоединении молекулы к чистой немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции во обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированной наноструктурой для случая ее модификации карбоксильной группой. Таким образом, можно сделать вывод, что первые два рассматриваемых механизма – наиболее вероятные для реализации, что может быть использовано при создании противопожарных устройств нового поколения, использующих наноструктуры на основе УНТ. Это позволяет сделать вывод, что для управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в целях использования их в противопожарных устройствах достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп. Наблюдалось изменение электронной плотности вблизи адсорбционного центра. В случае взаимодействия с атомом бора поверхности происходит перенос плотности на молекулу углекислого газа, а при взаимодействии с атомом углерода – в сторону поверхности нанотрубки. Изученные  $\text{BC}_5$  нанотрубки можно рассматривать в качестве элементов противопожарных датчиков для идентификации углекислого газа. При присоединении к поверхности нанотрубки молекулы углекислого газа наблюдалось изменение ширины запрещенной щели системы. Функционирование датчиков основано на адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  с последующим детектированием, возможным благодаря изменению проводящих свойств нанообъектов. При присоединении данной молекулы к

модифицированной карбоксильной группой ВС<sub>5</sub> нанотрубке происходит адсорбция в обоих рассматриваемых случаях [241, 242].

2. Обобщая результаты проведенных модельных экспериментов и квантово-химических расчетов, можно сделать вывод, что карбоксилированные углеродные нанотрубки, содержащие 25 % примесных атомов бора, могут быть успешно использованы в качестве компонентов сенсорных устройств для детектирования различных химических веществ, например, щелочных металлов. При этом характер взаимодействия между сенсорной наносистемой и атомами металла позволяет предположить возможность многократного ее использования в качестве зонда наноустройства. Возможности успешного детектирования металла способствует факт переноса электронной плотности с атомов металла на сенсорную наносистему. Это обстоятельство порождает увеличение носителей заряда в системе «ВС<sub>3</sub>-нанотрубка-СООН группа», и, в свою очередь, приводит к изменению электронных или проводящих свойств. Селективность описанных сенсорных наносистем будет обеспечиваться за счет различных энергий взаимодействия между карбоксилированными углеродными боросодержащими нанотрубками и атомами металлов.

3. При сопоставлении результатов моделирования модификации чистых углеродных нанотрубок и нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора можно сделать вывод о том, что атомы бора оказывают положительное влияние на процесс реализации взаимодействия функциональной группы с наносистемой. Это выражается в том, что при добавлении примесных атомов бора энергия адсорбции становится больше, что соответствует более стабильному адсорбционному комплексу, при этом расстояние адсорбции каждый раз соответствует образованию химической связи между нанотрубкой и присоединяющейся функциональной группой. Наибольшая энергия адсорбции соответствует содержанию замещающих атомов бора 16 %, но и во всех остальных рассматриваемых типах углеродных нанотрубок с примесными атомами В происходила успешная адсорбция.

Поэтому было проведено сравнительное исследование механизмов присоединения атомов щелочных металлов к поверхностно-модифицированной  $\text{BC}_3$ -нанотрубке и сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для чистых углеродных нанотрубок. Все рассмотренные механизмы присоединения атомов металлов к карбоксильной группе показывают качественно схожую картину. Расстояния, на которых происходит взаимодействие, при сопоставлении значений, полученных при моделировании взаимодействия атомов металлов с модифицированными нанотрубками, содержащими примесные атомы бора, оказывается равна в пределах погрешности. Во всех случаях наблюдается перенос электронной плотности от атома металла на карбоксильную группу, в результате чего сам металл приобретает положительный заряд. Однако, при сопоставлении значений энергий взаимодействия, можно увидеть, что для бороуглеродных нанотрубок они существенно больше, чем для чистых углеродных нанотрубок, то есть соответствуют образованию более стабильной структуры. Поскольку расстояние между атомами соответствует физической адсорбции, то в любом случае можно предположить, что более эффективная адсорбция не влияет на возможность многократного использования сенсора на основе бороуглеродных нанотрубок.

4. Сравнение механизмов детектирования металлов при сканировании поверхности показало, что при взаимодействии с бороуглеродной нанотрубкой, содержащей 25% примесных атомов бора, энергия взаимодействия оказывается выше, что соответствует более стабильному комплексу. Но, наряду с этим, была обнаружена еще одна существенная особенность в детектировании атомов металлов: при добавлении замещающих атомов бора на поверхность нанотрубки увеличивается расстояние взаимодействия между карбоксильной группой и атомами металлов. Таким образом, доказано положительное влияние примесных атомов бора как на процесс поверхностного модифицирования нанотрубок карбоксильной

группой, так и на чувствительность полученных наносенсоров в отношении атомов щелочных металлов.

5. Проведенные квантово-химические расчеты и модельные эксперименты показали возможность создания высокоэффективных наносенсоров на основе гранично-модифицированных амино и нитрогруппой углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. По своим проводящим свойствам полученный наносенсор относится к полупроводникам.

6. Как было установлено при проведении сравнительного анализа механизмов граничного модифицирования чистых углеродных и содержащих примесные атомы бора нанотрубок аминной и нитрогруппами, происходит образование стабильного комплекса, при этом ширина запрещенной щели для полученныхnanoструктур варьируется в диапазоне от 0,6 до 0,9 эВ, то есть все они относятся к полупроводникам. При изучении взаимодействия модифицированных нанотрубок с металлами было установлено, что примесные атомы бора положительно влияют на процесс, о чем говорит увеличение энергии взаимодействия данных комплексов при детектировании атомов лития, натрия и калия с нитро группой. При взаимодействии с аминной группой примесные атомы бора оказывают отрицательный эффект, снижая значение энергии взаимодействия. Однако, все рассмотренные сенсорные наносистемы показали положительный результат при изучении возможности использования их для обнаружения металлов.

7. При сопоставлении сенсорной активности углеродных и боросодержащих нанотрубок, модифицированных аминной и нитро группами, был установлено, что внедрение замещающих атомов бора положительно влияет на сенсорные свойства нанотрубки, модифицированной нитрогруппой, поскольку внедрение примесных атомов бора увеличивает расстояние взаимодействия и энергию, что говорит о большей эффективности таких наносенсоров. При изучении взаимодействия атомов металлов с аминогруппой, оказалось, что при введении примесных атомов бора уменьшается расстояние взаимодействия, что может приводить к большей

трудоемкости обнаружения металлов, а также уменьшается и энергия взаимодействия, что говорит о меньшей эффективности наносерносров на ее основе. Таким образом, сенсорные наносистемы на основе углеродных боросодержащих нанотрубок, модифицированные нитрогруппой, являются более предпочтительными по сравнению со случаем модификации аминогруппой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы по исследованию влияния примесных атомов бора на свойства углеродных наноструктур, были получены следующие результаты:

1. Установлено, что замещение 50 % атомов углерода однослойных углеродных нанотрубок типа зигзаг примесными атомами бора приводит к стабильности ширины запрещенной щели так называемых ВС нанотрубок, не зависящей от их диаметра, обеспечивая полупроводящий характер их свойств (они являются узкощелевыми полупроводниками), в отличие от чисто углеродных НТ, для которых ширина щели уменьшается при увеличении их диаметра. Замещение 25 % атомов углерода атомами бора обнаружило, что такие ВС3 нанотрубки по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения вида А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как и нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях для вида Б. Углеродные нанотрубки, содержащие в каждом гексагоне один замещающий атом бора (так называемые нанотрубки ВС5), являются узкощелевыми полупроводниками или полуметаллами. Анализ изменения ширины запрещенной щели от диаметра показал их отличие как от нанотрубок ВС3 вида А, в которых наблюдается уменьшение  $\Delta E_g$  с увеличением диаметра, так и от ВС нанотрубок и ВС3 нанотрубок вида Б, в которых данная зависимость отсутствует, а именно, в ВС5 нанотрубках зависимость ширины запрещенной щели от диаметра тубулена имеет периодический характер. Немонотонный характер зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра может быть объяснен тем, что в данной периодической структуре атомы углерода фактически разделены борными кольцами в гексагонах, что приводит к изменению перераспределения электронной плотности. Итак, установлено, что нанотрубки (n, n) являются диэлектриками, а боросодержащие нанотрубки (n, 0) - узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25% происходит увеличение ширины запрещенной щели.

При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, впервые теоретически доказана возможность управления проводимостью нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора.

2. Установлено, что при появлении на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, вакансационного дефекта происходит изменение ширины запрещенной щели системы по сравнению с бездефектными тубулярными структурами. То есть управление сорбционными и проводящими свойствами возможно не только за счет различных концентраций примесных атомов бора, но и при изменении их взаимной ориентации с атомами углерода на поверхности нанотрубки. Анализ механизмов миграции вакансий по поверхности нанотрубок показал, что их перемещение может быть отождествлено с так называемой активационной проводимостью ввиду перераспределения электронной плотности и приобретением соседними атомами положительных и отрицательных зарядов (то есть движение вакансий можно отождествить с перемещением ионов В или С по поверхности нанотрубки), причем наиболее эффективно активационная проводимость будет реализовываться в ВС3 нанотрубках вида А. Температурная зависимость относительной активационной проводимости инвариантна к наличию или отсутствию примесных атомов бора. Обнаруженное уменьшение значений энергии активации процесса для бороуглеродных нанотрубок по сравнению с чисто углеродными НТ свидетельствует, что с помощью введения примесных атомов можно сделать процесс энергетически более выгодным, а, следовательно, и более вероятным.

3. Модельный эксперимент показал, что присоединение атома Н к углеродной нанотрубке в присутствии примесных атомов В происходит более эффективно, чем на чисто углеродной трубке. Расположение адсорбционного центра вблизи атомов бора увеличивает вероятность адсорбции. Таким образом, введение замещающих атомов бора в УНТ приводит к увеличению

эффективности процесса адсорбции, а намеренное управление их локализацией может повысить вероятность присоединения атомов водорода к необходимым участкам нанотрубки.

4. Адсорбция атомарного кислорода на поверхности боросодержащих ВСЗ нанотрубок реализуется для всех рассмотренных вариантов расположения атома О относительно поверхности НТ, в отличие от аналогичных процессов в чисто углеродных нанотрубках, для которых существуют лишь выборочные позиции адсорбции кислорода. Таким образом, допирание УНТ атомами бора в процентном соотношении 1:4 приводит к большей эффективности процесса оксидирования нанотрубок. Однако необходимо контролировать распределение атомов В в нанотрубке, так как неравномерная локализация атомов бора в НТ вида Б оказывает негативное влияние на протекание процесса адсорбции, о чем свидетельствует отсутствие минимумов энергии на потенциальных кривых взаимодействия кислорода с такими нанотрубками.

5. Сравнительный анализ процессов адсорбции атомарного хлора на внешнюю поверхность углеродных и бороуглеродных нанотрубок обнаружил, что углеродные нанотрубки являются более эффективными адсорбентами. При присоединении Cl к боросодержащим нанотрубкам появляется потенциальный барьер. Наиболее вероятным является механизм присоединения атома хлора к середине связи между атомами бора.

6. Анализ внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок газовыми атомами показал, что наличие замещающих примесных атомов бора оказывает положительное влияние на данный процесс. Это выражается в уменьшении высоты потенциального барьера, приводящего к увеличению вероятности проникновения атомов в полость НТ. Наиболее предпочтительными для внутреннего заполнения капиллярным методом являются углеродные нанотрубки типа "зигзаг", а для заполнения методом просачивания - боросодержащие нанотрубки "зигзаг" видов А и Б. Внутреннее заполнение через открытый торец боросодержащих нанотрубок типа "кресло" всеми рассмотренными атомами газов происходит с преодолением потенциального

барьера, находящегося на границе НТ. Стоит отметить, что заполнение чисто углеродных нанотрубок происходит более эффективно по сравнению с НТ, допированных атомами бора, что может быть объяснено кулоновским притяжением между атомами газовой фазы и заряженными атомами поверхности бороуглеродных нанотрубок.

7. Доказана возможность образования стабильных комплексов при сорбции атомов металлов на внешнюю поверхность углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. На поверхность BC5 нанотрубок наиболее эффективно адсорбируется атом лития при приближении к атому бора, на поверхность BC3 нанотрубок вида А – литий при приближении к атому бора, для BC3 нанотрубок вида Б – калий при приближении к атому бора. Для BC нанотрубок также лучше всех адсорбируется атом калия, при этом локализация над поверхностью НТ не имеет большого значения (с энергетической точки зрения). Наибольшее сужение запрещенной щели происходит для BC3 нанотрубок обоих видов благодаря вкладам, которые дают 2p-атомные орбитали металлов в валентную зону, поднимая ее потолок, и в зону проводимости, понижая ее дно. Во всех рассмотренных процессах имел место перенос электронной плотности от атомов металлов к атомам поверхности нанотрубки, что говорит о появлении на ее поверхности дополнительных носителей зарядов. Таким образом, введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокомпозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и создании наноэлектронных устройств.

8. Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора (BC5-нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора 25%. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает

потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один барьер, преодоление которого уже энергетически невыгодно. При этом для BC5 нанотрубок наблюдается фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. В случае K и Li происходит стабилизация атомов металлов приблизительно посередине первого ряда гексагонов нанотрубки, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия преодолевает всю нанотрубку типа BC5 без потенциальных барьеров.

Анализ зарядового распределения установил, что при взаимодействии боросодержащих нанотрубок с атомами металлов происходит перенос электронной плотности от них на атомы нанотрубки, что приводит к появлению дополнительных носителей зарядов. При интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной щели для BC3 нанотрубок, что позволяет прогнозировать эффективное использование углеродных нанотрубок с большой концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистыхnanoструктур проводящих свойств.

Качественно механизмы интеркалирования углеродных и бороуглеродных нанотрубок атомами металлов подобны, но имеются количественные различия. Так, при малых концентрациях атомов бора (BC5 нанотрубки) величина потенциального барьера мала, как и для чистых УНТ. При увеличении концентрации наблюдается увеличение высоты потенциального барьера. Полная металлизация, как в случае интеркалирования атомов калия в полость УНТ, для нанотрубок с примесными атомами бора не наблюдалась, они всегда сохраняли свои полупроводниковые свойства. Увеличение концентрации атомов В приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны нанокомпозита. Таким образом, при интеркалировании атомами металлов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора последние влияют не только на эффективность процесса (изменение высоты

потенциального барьера), но и на проводящие свойства исследуемого нанокомпозита, что проявляется уменьшением ширины запрещенной зоны с увеличением примесных атомов бора. Это существенный вывод, позволяющий предложить боросодержащие нанотрубки в качестве материалов для нанопроводов, в которых возможно задавать значение проводимости или менять ее без введения в схему дополнительных узлов.

9. При регулярном модифицировании ВС<sub>3</sub> нанотрубок атомами металлов происходит существенное уменьшение ширины запрещенной щели, что объясняется появлением дополнительных уровней в зоне проводимости, которые формируются атомными орбиталями металлов. При образовании системы «нанотрубка - металлическая сверхрешетка» зона проводимости расщепляется на уровни с широкими интервалами запрещенных значений. Заряды на атомах сверхрешетки распределены так, что подтверждается перенесение электронной плотности от металлов на ВС<sub>3</sub>-нанотрубку, приводящее к увеличению числа носителей в тубуленах и возникновению полуметаллических свойств у полупроводниковых трубок (8, 0). Насыщение внешней поверхности бороуглеродной ВС<sub>3</sub> нанотрубки (8, 0) атомами щелочных металлов приводит к внешней «металлизации» трубы, возникновению переходов «полупроводник - металл» в полупроводниковом тубулене. Схожая картина наблюдается и для чисто углеродных нанотрубок, в которых появление металлической сверхрешетки приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и появлению у металлофазных нанокомпозитов металлической проводимости. Это позволяет эффективно использовать для создания на их основе материалов с различными типами проводимости, например, конденсаторов или наноэлектронных микросхем, в которых возможно контролировать распределение электронной плотности или движение потока частиц между слоями и внутри них.

10. Сравнение величин энергетической щели для графеновых слоев, содержащих различное количество примесных замещающих атомов бора, показало, что примесные атомы вызывают увеличение значения  $\Delta E_g$ , а сами

рассматриваемые наноматериалы относятся к полупроводникам. Данная величина оказалась инвариантна к типу упорядоченности В и С атомов в нанослойе. Таким образом, путем внедрения примесей атомов бора возможно управлять проводящими свойствами углеродных нанослоев: с ростом содержания атомов бора в нанослойе увеличивается ширина запрещенной щели.

11. Впервые исследован механизм перемещения вакансационного дефекта по поверхности слоев графена с различным содержанием примесных атомов бора для различных вариантов расположения вакансационных дефектов (на месте атома С или В слоя), приводящих к возникновению положительно заряженного (при удалении атома углерода) и отрицательно заряженного (при удалении атома бора) иона. При движении вакансии от атома углерода к атому бора по поверхности В3С нанослоя наблюдается высокий потенциальный барьер - 8 эВ. Во всех остальных случаях введение замещающих атомов бора оказывает положительное влияние на процесс миграции: высота потенциального барьера уменьшается до нуля в случае, когда концентрация примесных атомов бора превышает 25 %. При меньшей концентрации атомов В наблюдается потенциальный барьер для любого из рассмотренных путей миграции вакансии. Безбарьерное перемещение вакансии по поверхности нанослоя может быть объяснено тем, что из-за смешанного бороуглеродного состава возникает перераспределение электронной плотности, которая сконцентрирована у атомов углерода. Такие области могут создавать локальные поля, которые будут притягивать или отталкивать вакансию в зависимости от знака заряда на атоме, способствуя эффективному ее перемещению. Таким образом, внедрение примесных атомов бора в углеродные нанослои приводит к улучшению проводящих свойств при реализации активационной проводимости.

12. Результаты компьютерного моделирования процессов взаимодействия углекислого газа с немодифицированными бороуглеродными ВС5 нанотрубками и с модифицированными карбоксильной группой показали, что адсорбция молекулы углекислого газа возможна при ее расположении над атомами бора или углерода поверхности, причем при присоединении молекулы

к немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции во обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированнойnanoструктурой. При присоединении к поверхности нанотрубки молекулы углекислого газа наблюдалось изменение ширины запрещенной щели системы. Таким образом, в целях использования углеродных нанотрубок в противопожарных устройствах для идентификации углекислого газа достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп. Функционирование датчиков основано на адсорбции молекул CO<sub>2</sub> с последующим детектированием, возможным благодаря изменению проводящих свойств нанообъектов.

13. Карбоксилированные бороуглеродные нанотрубки, содержащие различные количества примесных замещающих атомов бора, могут быть успешно использованы в качестве компонентов сенсорных устройств многократного использования для детектирования щелочных металлов. Возможности успешного детектирования металла способствует факт переноса электронной плотности с атомов металла на сенсорную наносистему. Это обстоятельство порождает увеличение носителей заряда в системе «карбоксилированная бороуглеродная нанотрубка – атом металла», и, в свою очередь, приводит к изменению электронных или проводящих свойств. Селективность описанных сенсорных наносистем будет обеспечиваться за счет различных энергий взаимодействия между карбоксилированными бороуглеродными нанотрубками и атомами металлов.

14. Построена модель нанотрубки, содержащей 15% примесных атомов бора в углеродной нанотрубки, и проведено сравнение сенсорной активности углеродных и бороуглеродных нанотрубок, содержащих 25 и 50 % бора, модифицированных аминной и нитрогруппами. Установлено положительное влияние борной примеси на сенсорные свойства нанотрубки, модифицированной нитрогруппой: увеличиваются расстояние и энергия взаимодействия, что говорит о большей эффективности таких активных материалов наносенсоров. Модификация аминогруппой уменьшает эти

параметры, что говорит о меньшей эффективности таких систем. Таким образом, системы на основе углеродных боросодержащих нанотрубок, модифицированные нитрогруппой, являются более предпочтительными для использования в качестве активных элементов сенсорных устройств по сравнению с бороуглеродными нанотрубками, модифицированными аминогруппой.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Stephane, O. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen / O Stephane. P.M. Ajayan, C. Coliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P Bernier, et al. // Science. - 1994. - № 266. - P. 1683–5.
2. Terrones, M. New direction in nanotube science / M. Terrones, A. Jorio, A. Endo, A.M. Rao, Y.A. Kim, T. Hayashi, et al. // Mater Today. - 2004. № 7. - P. 30–45.
3. Buonocore, F. Doping effects on metallic and semiconductor single-wall carbon nanotubes// Phil Mag. - 2005. - № 87. - P. 1097–105.
4. Glerup, M., Krstic' V, Ewels C, Holzinger M, Lier GV. Doping of carbon nanotubes in doped nanomaterials and nanodevices. Valencia, USA. - 2010. - 336. p.
5. Yeung, C.S. Theoretical studies of substitutionally doped single-walled nanotubes / C.S. Yeung, Y.K. Chen, Y.A. Wang // J. Nanotechnol. - 2010. - V. 42. - Article ID 801789.
6. Jana, D. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes / D. Jana, C. Sun, L. Chen, K. Chen // Progress in Materials Science. - 2013. - V. 58, - № 5. - P. 565–635.
7. Koretsune, T. Electronic structure of boron doped single walled carbon nanotubes / T. Koretsune, S. Saito // Phys Rev B. - 2008. - V. 77. - P. 165471–5.
8. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature (London). - 1991. - V. 354. - P. 56-58.
9. Saito, R., Dresselhaus G, Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon nanotubes. - London: Imperial College Press, 1999. - 259 p.
10. Reich, S., Thomsen C, Maultzsch J. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties. - Weinheim: Wiley-VCH, 2004. - 224 p.
11. Zhou, W. Synthesis, structure, and properties of single-walled carbon nanotubes / W. Zhou, X. Bai, E. Wang, S. Xie // Adv. Mater. - 2009. - V. - № 21. - P. 4565–83.

12. Tasis, D. Chemistry of carbon nanotubes / D. Tasis, N. Tagmarchis, A. Bianco, M. Prato // Chem. Rev. - 2006. - V. 106. P. 1105–36.
13. Ajayan, P.M. Nanotubes from carbon // Chem. Rev. - 1999. - V. 99. - P. 1787–99.
14. Karousis, N. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes / N. Karousis, N. Tagmarchis, D. Tasis // Chem. Rev. - 2010. - № 110. - P. 5366–97.
15. Byon, H.R. Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased Schottky contact area for highly sensitive biosensor applications / H.R. Byon, H.C. Choi // J. Am. Chem. Soc. - 2006. - № 128. - P. 2188–9.
16. Chen, Z. An integrated logic circuit assembled on a single carbon nanotube / Z. Chen, J. Appenzeller, Y.M. Lin, et al. // Science. - 2006. - № 311. - P. 1735.
17. Singh, K.V. Covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with peptic nucleic acid: nanocomponents for molecular level electronics / K.V. Singh, R.R. Pander, X. Wang, et al. // Carbon. - 2006. № 44. - P. 1730–9.
18. Javey, A. Ballistic carbon nanotube transistors / A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai // Nature. - 2003. - № 424, P. 654–7.
19. Avouris, P. Molecular electronics with carbon nanotubes // Acc. Chem. Res. - 2002. - № 35. - P. 1026–34.
20. Bandaru, P.R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures // J Nanosci Nanotechnol. - 2007. - № 7. - P. 1–29.
21. Britz, D.A. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes / D.A. Britz, A.N. Khalobystov // Chem. Soc. Rev. - 2006. - № 35. - P. 637–59.
22. Li, C. Atomistic modeling of carbon nanotube-based mechanical sensors / C. Li, T.W. Chou // J. Int. Mater. Syst. Struc. - 2006. - № 17. - P. 247–254.
23. Hun, Y.H. Development of novel single-wall carbon nanotube–epoxy composite ply actuators / Y.H. Hun, V. Shanov, M.J. Shultz, et al. // Smart Mater. Struct. - 2005. - № 14. - P.1526–32.

24. Landi, B.J. Development and characterization of single wall carbon nanotube–nafion composite actuators / B.J. Landi, R.P. Raffaelle, M.J. Heben, J.L. Alleman, W. VanDerveer, T. Gennet // Mater. Sci. Eng. B. - 2005. - № 115. - P. 359–62.
25. Nakazawa, M. Polymer saturable absorber materials in the 1.5 lm band using poly-methyl-methacrylate and polystyrene with single-wall carbon nanotubes and their application to a femtosecond laser / M. Nakazawa, S. Nakahara, T. Hirooka, M. Yoshida, T. Kaino, K. Komatsu // Opt. Lett. - 2006. - № 31. - P. 915–7.
26. Seo, J. Third-order optical nonlinearities of single wall carbon nanotubes for nonlinear transmission limiting application / J. Seo, S. Ma, K. Yang, et al. // J Phys: Conf Ser. - 2006. - № 38. P. 37–40.
27. Sakakibara, Y. Carbon nanotube-poly (vinylalcohol) nanocomposite film devices: applications for femtosecond fiber laser mode lockers and optical amplifier noise suppressors / Y. Sakakibara, A.G. Rozhin, H. Kataura, Y. Achiba, M. Tokumoto // Jpn. J. Appl. Phys. - 2005. - № 44. - P. 1621–5.
28. Schnorr, J.M. Emerging applications of carbon nanotubes / J.M. Schnorr, T.M. Swager // Chem Mater. - 2011. - № 23. - P. 646–57.
29. Wildöer, J.W.G. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker // Nature. - 1998. - № 391. - P. 59–62.
30. Odom, T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber // Nature. - 1998. - № 391. - P. 62–4.
31. Ando, T. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes // NPG Asia Mater. - 2009. - № 1. - P. 17–21.
32. Kong, J. Nanotube molecular wires as chemical sensors / J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, et al. // Science. - 2000. - № 287. - P. 622–5.
33. Peng, S. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors / S. Peng, K. Cho // Nano Lett. - 2003. - № 3. - P. 513–7.

34. Wang, Y. A review on carbon nanotube based gas sensors / Y. Wang, J.T.W. Yeow // *J Sens.* - 2009. - № 24. - Article ID 493904.
35. Terrones, M. Structural Modification in Carbon Nanotubes by Boron Incorporation / M. Terrones, A.G.S. Filho, A.M. Rao Book series Springer Berlin // Heidelberg. *Top. Appl. Phys.* - 2008. - V. 111. - P. 531-566.
36. Hsu, W.K. Boron-doping effects in carbon nanotubes / W.K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y.Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R.J.H. Clark, H.W. Kroto, D.R.M. Walton // *J. Mater. Chem.* - 2000. - № 10. - P. 1425-1429.
37. Baibarac, M. Structural Modification in Carbon Nanotubes by Boron Incorporation / M. Baibarac, M.L. Cantu', J.O. Sole', N.C. Pastor, P.G. Romero // *Small.* - 2006. - V. 2. - P. 1075-1082.
38. Chan, L.H. Structural Modification in Carbon Nanotubes by Boron Incorporation / L.H. Chan, K.H. Hong, D.Q. Xiao, W.J. Hsieh, S.H. Lai, H.C. Shiha, T.C. Lin, F.S. Shieh, K.J. Chen, H.C. Cheng // *Appl. Phys. Lett.* - 2003. - V. 82. - P. 4334-4350.
39. Wang, Q. Stability and charge transfer of C<sub>3</sub>B ordered structures / Q. Wang, L.Q. Chen, J.F. Annett // *Phys. Rev. B.* - 1996. - V. 54. - P. R2271.
40. Sharma, R.B. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes / R.B. Sharma, D.J. Late, D.S. Joag, A. Govindaraj, C.N.R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* - 2006. - V. 428. - P. 102-108.
41. Han, W. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction / W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* - 1999. - V. 299. - P. 366-368.
42. Borowiak-Palen, E. Efficient production of B-substituted single-wall carbon nanotubes / E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G.G. Fuentes, A. Gra, R.J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink // *Chem. Phys. Lett.* - 2003. - V. 378. - P. 516-520.
43. Ishii, S. New synthesis and physical property of low resistivity boron-doped multi-walled carbon nanotubes / S. Ishii, T. Watanabe, S. Ueda, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *Physica C.* - 2008. - V. 468. - P. 1210-1213.

44. Golberg, D. Synthesis, Analysis, and Electrical Property Measurements of Compound Nanotubes in the B-C-N Ceramic System / D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato // Diam. Relat. Mater. - 2001. - V. 10. - P. 63-67.
45. Handuja, S. Synthesis of Iron Nanometallic Glasses and Their Application in Cancer Therapy by a Localized Fenton Reaction / S. Handuja, P. Srivastava, V.D. Van Car // Synth. React. Inorg. Metal. Org. Nano Metal. Chem. - 2007. - V. 37. - P. 485-450.
46. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
47. Redlich, P. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes / P. Redlich, J. Loeffler, P.M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle // Chem. Phys. Lett. - 1996. - № 260. - P. 465-470.
48. Carroll, D.L. Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes / D.L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J.C. Charlier, S. Curran, P.M. Ajayan, S. Roth, M. Ru" hle // Phys. Rev. Lett. - 1998. - V. 81. - P. 2332-2335.
49. Sankaran, M. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes / M. Sankaran, B. Viswanathan // Carbon. - 2007. - V. 45. - P. 1628-1635.
50. Handuja, S. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation / S. Handuja, P. Srivastava, V. D. Vankar // Nanoscale Research Letters. - 2009. - V. 4. - № 8. - P. 789-793.
51. Biniak, S. Chemistry and Physics of Carbon / S. Biniak, A. Świątkowski, M. Pakuła // Thrower. - 1965. -Vol. 19. - P. 3-28.
52. Stephan, O. Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen / O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin // Science. - 1994. - V. 266. - P. 1683-1685.
53. Redlich, Ph. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes / Ph. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle // Chem. Phys. Lett. - 1996. - № 260. - P. 465-470.

54. Terrones, M. Nanoscale Encapsulation of Molybdenum Carbide in Carbon Clusters / M. Terrones, W. K. Hsu, S. Ramos, R. Castillo, H. Terrones // Fullerene Sci. Nanotechnol. - 1998. - V. 6. - P. 787-795.
55. Satishkumar, B.C. Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications / B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N. Rao // Chem. Phys. Lett. - 1999. - V. 300. - P. 473.
56. Terrones, M., The role of boron nitride in graphite plasma arcs / Terrones, M. Hare J.P., Hsu W.K., Kroto H.W., Lappas A., Maser W.K., Pierik A.J., Prassides K., Taylor R., Walton D.R.M. // Fullerene Science and Technology - 1998. – V. 6, I. 5 - P. 787-800.
57. Liu, M. Structures of the helical carbon nanotubes / M. Liu, J.M. Cowley // Carbon. - 1993. - V. 31. - P. 393-403.
58. Liu, M. Encapsulation of lanthanum carbide in carbon nanotubes and carbon nanoparticles / M. Liu, J. M. Cowley // Carbon .- 1995. - V. 33. - P. 225-232.
59. Kaufman, J.H. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands / J.H. Kaufman, S. Metin, D.D. Saperstein // Phys. Rev. B. - 1989. - V. 39. - P. 13053-13060.
60. Dresselhaus, M. S. Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito / Phys. Rev. B. - 1992. - V. 45. - P. 6234-6240.
61. Miyamoto, A. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC<sub>3</sub>Y / A. Miyamoto, S. Rubio, G. Louie, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 18360 - 6.
62. Carroll, D. L. Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes / D. L. Carroll, Ph. Redlich, X. Blase, J.-C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. RuÈ hle // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 2332-2338.
63. Hsu, W. K. Boron-doping effects in carbon nanotubes / W.K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y.Q. Zhu, D. R. M. Walton // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – V. 10. - № 6. – P. 1425-1429.

64. Jana, D. A first principles study of the optical properties of BxCy singlewall nanotubes / D. Jana, L-C. Chen, C.W. Chen, S. Chattopadhyay, K-H. Chen // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1482–91.
65. Liu, K. Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes / K. Liu, Ph. Avouris, R. Martel, W.K. Hsu // Phys Rev B. – 2001. – V. 63. – P. 161404-4.
66. Wei, B. Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes / B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, E. Arzt // Appl Phys Lett. – 1999. – V. 74. – P. 3149–51.
67. Blasé, X. Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes / X. Blasé, J-C. Charlier, A. DeVita, R. Car, et al. // Phys Rev Lett. – 1999. – V. 83. – P. 5078–81.
68. Ponomarenko, O. Properties of boron carbide nanotubes: density-functional-based tight binding calculations / O. Ponomarenko, M.W. Radny, P.V. Smith, S. Seifert // Phys Rev B - 2003. V. 67. – P. 125401–5.
69. Koretsune, T. Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes / T. Koretsune, S. Saito // Sci Technol Adv Mater. – 2008. – V. 9. – P. 044203-7.
70. Jalili, S. Effect of impurity on electronic properties of carbon nanotubes / S. Jalili, M. Jafari, J. Habibian // J Iran Chem Soc. – 2008. – V. 5. – P. 641–5.
71. Landau, L.D., Lifshitz E.M. Electrodynamics of continuous media. - New York: Pergamon Press; 1984.
72. Machon, M. Ab initio calculations of the optical properties of 4-Ådiameter single-walled nanotubes / M. Machon, S. Reich, C. Thomsen, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon // Phys Rev B. – 2002. – V. 66. – P. 155410–5.
73. Ouyang, M. Energy gaps in “metallic” single-walled carbon nanotubes / M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber // Science. – 2001. – V. 292. – P. 702–5.
74. Fuentes, G.G. Formation and electronic properties of BC<sub>3</sub> single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G.G. Fuentes, E. Borowiak-

- Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, et al. // Phys Rev B. - 2004. – V. 69. – P. 245403–9.
75. Czrew, R. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes / R. Czrew, M. Terrones, J-C. Charlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalakaran, et al. // Nano Lett. – 2001. – V.1. – P. 457–60.
76. Yin, L-C. Fermi level dependent optical transition energy in metallic singlewalled carbon nanotubes / L-C. Yin H-M. Cheng, R. Saito, M.S. Dresselhaus // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 4774–80.
77. Jana, D. On refractive index and reflectivity of BxCy single wall nanotubes: a first principles approach / D. Jana, L-C, Chen, C.W. Chen, K-H. Chen // Asian J Phys. – 2007. – V.17, - P. 105–9.
78. Pichler, T. Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes / T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, R.E. Smalley // Phys Rev Lett. -1998. – V. 80, - P. 4729–32.
79. Krupke, R. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes / R. Krupke, F. Henrich, H. von Löhneysen, M.M. Kappes // Science. – 2003. - V. 301. – P. 344–7.
80. Jana, D. Ab initio study of optical conductivity of BxCy nano-composite system / D. Jana, L-C. Chen, C.W. Chen, K-H. Chen // Ind J Phys. – 2007. – V. 81. – P. 41–5.
81. Liu, X.M. Electrical properties and far infrared optical conductivity of boron-doped single-walled carbon nanotube films / X.M. Liu, H.R. Gutiérrez, P.C. Eklund // J Phys: Cond Matter. – 2010. – V. 22. – P. 334223-30.
82. Liu, H.J. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations / H.J. Liu, C.T. Chan // Phys Rev B. - 2002. – V. 66. – P. 115415–6.
83. Miyamoto, Y. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC<sub>3</sub> / Y. Miyamoto, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen // Phys Rev B. – 1994. – V. 50. – P. 18360–6.

84. Su, W.S. Electronic structures and work functions of BC<sub>3</sub> nanotubes: a first-principle study / W.S. Su, C.P. Chang, M.F. Lin, T.L. Li // J Appl Phys. – 2011. – V. 110. – P. 014312–7.
85. Jana, D. Anisotropic signature of the optical properties of BC<sub>3</sub> and B<sub>3</sub>C systems by density functional theory (DFT) / D. Jana, L-C. Chen, C.W. Chen, K-H. Chen // ISRN Nanotechnol. – 2011. – V. 2011. – P. 9. Article ID 759838.
86. Chaudhuri, P. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers / P. Chaudhuri, A. Ghosh, M.S. Gusmão, C. Mota, H.O. Frota // Curr. Appl. Phys. – 2017. – V. 17. – P. 957–961.
87. Song, L. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers / L. Song, et al. // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – P. 3209–3215.
88. Ci, L. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains / L. Ci, et al. // Nat. Mater. – 2010. – V. 9. – P. 430–435.
89. Chaudhuri, P. First-principles study of nanotubes of carbon, boron and nitrogen / P. Chaudhuri, C. N. Lima, H.O. Frota, A. Ghosh // Applied Surface Science. – 2019. - № 490. – P. 242-250.
90. Payne, M.C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M.C. Payne, M.P. Teter, C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos // Rev. Mod. Phys. – 1992. – V. 64. – P. 1045–1097.
91. Yurum, Y. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials / Y. Yurum, A. Taralp, T.N. Veziroglu // Int J Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 3784-98.
92. DeLuchi, M.A. Hydrogen vehicles: an evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts, and cost. // Int J Hydrogen Energy. – 1989. – V. 14. – P. 81-130.
93. Jena, P. Materials for hydrogen storage: past, present, and future // J Phys Chem Lett. – 2011. – V. 2. – P. 206-11.

94. Sreedhar, I. A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage / I. Sreedhar, K.M. Kamani, B.M. Kamani, B.M. Reddy, A. Venugopal // Renew Sustain Energy Rev. – 2018. – V. 91. – P. 838-60.
95. Oh, G.H. Preparation and characteristics of ricestraw-based porous carbons with high adsorption capacity / G.H. Oh, C.R. Park // Fuel. – 2002. – V. 81. – P. 327-36.
96. Wu, H. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage / H. Wu, D. Wexler, A.R. Ranjbartoreh, H. Liu, G. Wang // Int J Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 6345-9.
97. Ren, J. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review / J. Ren, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, M. Mathe, S. Liao // Int J Hydrogen Energy. - 2017. – V.42. – P. 289-311.
98. Balderas-Xicohtencatl, R. Volumetric hydrogen storage capacity in metal–organic frameworks / R. Balderas-Xicohtencatl, M. Schlichtenmayer, M. Hirscher // Energy Technol. – 2018. – V. 6. – P. 578-82.
99. Pachfule, P. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation / P. Pachfule, A. Acharjya, J. Roeser, T. Langenhahn, M. Schwarze, R. Schomacker, et al. // J Am Chem Soc. – 2018. – V.140. – P. 1423-7.
100. Xu, C. Hypercross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane / C. Xu, M. Hu, Q. Wang, G. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, et al. // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 2561-7.
101. Wang, L. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene / L. Wang, X. Chen, H. Du, Y. Yuan, H. Qu, M. Zou // Appl Surf Sci. – 2018. – V. 427. – P. 1030-7.
102. Bin, W. Preparation and oxidation resistance of  $B_2O_3$ -coated boron-modified carbon foams / W. Bin, H. Li, Y. Zhang, W. Qian // Trans Nonferrous Metals Soc China. – 2013. – V. 23. – P. 2123-8.
103. Sharma, A. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes / A. Sharma, K.

Dasgupta, S. Banerjee, A. Patwardhan, D. Srivastava, J.B. Joshi // Int J Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 10047-56.

104. Ariharan, A. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials / A. Ariharan, B. Viswanathan, V. Nandhakumar // Int J Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 3527-36.
105. Sankaran, M. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes / M. Sankaran, B. Viswanathan // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1628-35.
106. Roy, M. Controlled in situ boron doping of diamond thin films using solution phase / M. Roy, A.K. Dua, J. Nuwad, K.G. Girija, A.K. Tyagi, S.K. Kulshreshtha // J Appl Phys. – 2006. – V.100. – P. 124506.
107. Das, T. Nature of the Pd–CNT interaction in Pd nanoparticles dispersed on multi-walled carbon nanotubes and its implications in hydrogen storage properties / T. Das, S. Banerjee, K. Dasgupta, J.B. Joshi, V. Sudarsan // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 41468-74.
108. Sharma, A. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes / A. Sharma, K. Dasgupta, S. Banerjee, A. Patwardhan, D. Srivastava, J.B. Joshi // Int J Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 10047-56.
109. Chen, L. Facile synthesis and hydrogen storage application of nitrogen-doped carbon nanotubes with bamboo-like structure / L. Chen, K. Xia, L. Huang, L. Li, L. Pei, S. Fei // Int J Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 3297-303.
110. Cheng, Y. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reactionin in alkaline media / Y. Cheng, Y. Tian, X. Fan, J. Liu, C. Yan // Electrochim Acta. – 2014. – V. 143. – P. 291-6.
111. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М. : Высшая школа, 1985. – 494 с.
112. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. Наука, 1978. – 79 с.
113. Губанов, В. А. Квантовая химия твердого тела / В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, А. Л. Ивановский. – М.: Наука, 1984. – 304 с.

114. Блатов, В.А. Неэмпирические расчетные методы квантовой химии / В.А. Блатов. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996. - 45 с.
115. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136. – P. 864-871.
116. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140. - P. 1133
117. Perdew, J. P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew [et al.] // Phys. Rev. B – 1992. – Vol. 46. - No.11. – P. 6671-6687.
118. Компьютерное моделирование: Учеб.-метод. пособие. / Под ред. С. А. Клюева. – Волжский, 2009. – 89 с.
119. Левин, А. А. Введение в квантовую химию твердого тела / А. А. Левин. – М. : Химия, 1974. – 240 с.
120. Эварестов, Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела / Р. А. Эварестов. – Л. : ЛГУ, 1982. – 280 с.
121. 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.
122. Эварестов, Р. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела / Р. А. Эварестов, В. А. Смирнов. – Л. : ЛГУ, 1987. – 375 с.
123. Закис, Ю. Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис [и др.]. – Рига: Зинатне, 1991. – 382 с
124. Жидомиров, Г. Д. Кластерное приближение в квантохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур / Г. Д. Жидомиров, И. Д. Михейкин // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. – М. : ВИНИТИ, 1984. – Т. 9. – С. 161.
125. 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. - 2001. – С. 269.

126. Литинский, А.О. Электронное строение апротонных и основных центров поверхностей ZnO и SiO<sub>2</sub> и особенности их взаимодействия с молекулами H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> / А.О. Литинский [и др.] // X Всесоюзное совещание по квантовой химии : сб. тр. – 1991. – С. 47.
127. 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.
128. Литинский, А. О. Особенности образования водородных связей молекул ипа 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.
129. Захаров, И.П. Последовательный учет кулоновского взаимодействия в квантохимических расчетах моделей твердого тела / И.П. Захаров, А.О. Литинский, М.З. Балявичус // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1982. – Т. 18. -№ 1. – С. 16–24.
130. Zunger, A. Effect of symmetry lowering on the band structure of polyacetylene / A. Zunger // Ann. Soc. Brux. – 1975. – V. 85. – P. 231.
131. Zunger, A. Computational methods in solid state / A. Zunger // Phys. Rev. B – Solid State. – 1975. – V. 11. – P. 2378.
132. Evarestov, R. A. The translational symmetry in the molecular models of solids / R. A. Evarestov, M. I. Petrashen, E. M. Ledovskaya // Phys. Status Solid. B. – 1975. – V. 68. – P. 453.
133. Литинский, А.О., Балявичус Л. Спектроскопия. Методы и применения // Труды VI Сибирского совещания по спектроскопии. – М.: Наука. – 1973. – С. 204
134. Смирнов, В.П., Эварестов Р.А. Построение специальных точек зоны Бриллюэна методом расширения элементарной ячейки // Вестник Ленинградского университета. – 1980. - № 4. – С. 28.

135. Chadi, D.J., Cohen M.L. Special point in the Brillouin zone // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8. №12. – P. 5747.
136. Войтюк, А.А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул // Журнал структурной химии. – 1988. – Т.29. - №1. – С. 138 – 162.
137. Dewar, M.J.S., Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M.J.S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977.–V. 99.–P. 4899 – 4906.
138. 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. – V. 46. – P.89 – 104.
139. 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.
140. Запороцкова, И.В. Электронное строение и энергетический спектр нанотрубок. Исследование в рамках модели встроенного циклического кластера и расчетной схемы MNDO. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Волгоград: Из-во ВолГУ. - 1997. – 18 С.
141. Лебедев, Н.Г., Литинский А.О. Оптимизация геометрии полимеров и ТТ в рамках модели встроенного циклического кластера // сб. «Сборник трудов молодых ученых Волгоградского университета». – 1993. - С.82.
142. Най, Дж. Физические свойства кристаллов. – М.: Мир, 1967.– 384 С.
143. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – С. 381.
144. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 332 С.
145. Ашкрофт, Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1979. – Т.1. – 400 С.

146. Ашкрофт, Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1979. – Т.2. – 424 С.
147. Dravid, V.P. Buckytubes and derivatives: their growth and implications for buckyball formation / V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X.K. Wang, A. Yee, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang // Science. – 1993. – V. 259. – P. 1601 – 1604.
148. Broungham, I. O. A study of Madellung potential effects in the ESGA spectra of the metal in oxides / I.O. Broungham, P.S. Bagus // J. Elect. Spectr. Related Phenom. – 1980. – V. 20. - № 44. – P. 261 – 280.
149. Dillon, A.C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl et al. // Nature - 1997. - V.386 - P. 377-379
150. Chadi, D.J. Special point in the Brillouin zone / D.J. Chadi, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8. - №12. – P. 5747
151. Губанов, В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. – М.: Наука, 1976. – 219 С.
152. Messmer, R.P. The nature of the surfase chemical bond. – Amsterdam, 1977. – P.53
153. Kohn, W. Construction of Wannier Functions and Applications to Energy Bands / W. Kohn // Phys. Rev. B. - 1973. - V. 7. - P. 4388-4398
154. Тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции по квантовой химии твердого тела. Под ред. Р.А. Эварестова. – Л.: Издательство ЛГУ. – 1982. – С. 66.
155. Щеглов, И. В. и др. Количественный анализ подавления синтеза белка в головном и спинном мозге при центральном введении циклогексимида // Нейрохимия. – 2001. - Т. 18. - N 3. - С. 200.
156. Борознин, С.В. Бороуглеродные нанотрубки типа ВС: электронно-энергетическое строение и стабильность / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, И.С. Двужилов // Сборник тезисов конференции Современная химическая физика. - 2015. - С. 198
157. Zaporotskova, I.V. Influence of the boron impurities on the physical-chemical properties and electronic structure of boron-carbon nanotubes / I.V.

Zaporotskova, S.V. Boroznin, N.P. Boroznina // International Workshop on Nanotechnology Nanoscience & nanotechnology 2018. - 2018. - P. 9.

158. Boroznin, S.V. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - V. 1967(1). - p. 012045
159. Zaporotskova, I.V. BC<sub>3</sub> nanotubes: electronic and structural properties / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Perevalova // Conference proceedings Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics (FANEM'12). – 2012. – P. 43.
160. Борознин, С.В. BC<sub>3</sub> нанотрубы: особенности электронной структуры и свойств / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Борознина, Д.И. Поликарпов // Труды IX Международной научной конференции Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. – 2012. - С. 131-136.
161. Boroznin, S.V. Structure and Some Properties of boron-carbon nanotubes / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov // 13<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology Nanoscience & nanotechnology 2012 – 2012. - P.16
162. Борознин, С.В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Д.И. Поликарпов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. Вып. 6. – Волгоград, Россия, 2012. - С. 81-86
163. Boroznin, S.V. Structural and Electronic Properties of “Arm-Chair” Boron-Carbon Nanotubes / S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, T.A. Borkhoeva // International Conference "Piezoresponse force Microscopy and Nanoscale Phenomena on polar materials". - 2014. - P. 160.
164. Polikarpov, D.I. Boron nanotubes: some structure and properties / D.I. Polikarpov, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, S.V. Boroznin // 13<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology Nanoscience & nanotechnology. – 2012. - P.111-112.

165. Борознина, Е.В. Нанотубулярные формы бора: особенности электронно-энергетического строения и проводящих свойств / Е.В. Борознина, И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Д.И. Поликарпов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2013. - Т 8. - №1. - С. 44-54.
166. Zaporotskova, I.V. Structure and some properties of boron nanotubes / I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, S.V. Boroznin // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. - 2013. - NST-P2-09.
167. Борознин, С.В. Особенности электронно-энергетического строения бороуглеродных нанотрубок типа «кресло» / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина // В сборнике: Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. В 2-х томах. Издательство: Закрытое акционерное общество "Университетская книга". – 2017. - С. 213-218.
168. Борознин, С.В. Влияние примесных атомов бора на свойства углеродных нанотрубок / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, П.А. Запороцков, В.А. Ярмак, К.О. Смирнов // Материалы III Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (grs-2019). - 2019. - С. 104-106.
169. 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
170. Zaporotskova, I.V. Ionic conductivity of BC<sub>3</sub> Boron-Carbon Nanotubes / I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, S.V. Boroznin // 13<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology Nanoscience & nanotechnology. - 2012. - P.108.
171. Борознин, С.В. Исследование процесса ионной проводимости BC<sub>3</sub> нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Д.И. Поликарпов // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – Т. 19. - № 3. - С.130-137.
172. Boroznin, S.V. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, P.A.

Zaporotkov // Book of abstracts International Conference Advanced Carbon Nanostructures. - 2013. - P.106.

173. Борознин, С.В. Транспортные свойства вакансий в бороуглеродных BC<sub>3</sub> нанотрубах / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Борознина, Д.И. Поликарпов, А.А. Крутояров // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2013. - Т.16. - №2. С. 14-18.
174. Boroznin, S.V. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, P.A. Zaporotskova, O.A. Davletova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – V. 5. - № 1. – P. 107-112.
175. Борознин, С.В. Исследование процессов переноса вакансии как базовый механизм ионной проводимости в BC<sub>3</sub> нанотрубках типа arm-chair / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, И.С. Двужилов // Сборник тезисов Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. – 2015. - С. 197.
176. Борознин, С.В. Ионная проводимость бороуглеродных нанотрубок / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина // Труды международной научно-практической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов". - 2016. - С. 412-419.
177. Boroznin, S.V. Vacancy Transport Properties in Boron–Carbon BC<sub>3</sub> Nanotubes / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, Boroznina E.V., Polikarpov D.I. // Nanoscience and Nanotechnology Letters – 2013. - V. 5, № 11. - p. 1164-1168
178. Борознин, С.В. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, А.Ю. Степанова // Технология металлов. – 2010. - № 10. - С.25 – 29
179. Boroznin, S.V. The adsorption of a hydrogen atom on the two types of boron sheets surface /E.V. Boroznina, N.N. Borkhoeva, S.V. Boroznin// Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V.586, №1. – P. 012007

180. Boroznin, S.V. Hydrogenization of carbon nanotubes with boron impurities / S.V. Boroznin, N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova // 13 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017. - 2017. - P.255.
181. Boroznin, S.V. Computer modeling of the hydrogenation process for boron containing nanotube / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov, N.P. Boroznina // Practical Conference «Information innovative technologies». – 2018. – P. 481-485.
182. Boroznin, S.V. Investigation of the Gas Atoms Interaction with BC Nanotube / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, I.A. Shanaev // Journal of nano- and electronic physics. – 2015. - Vol. 7. - No 4. – P. 04060-1 - 04060-3.
183. Boroznin, S. Investigation of interaction of borocarbon nanotubes with gas phase atoms / S. Boroznin, I. Zaporotskova, N. Boroznina, Y. Bakhracheva // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1479. - № 1. – P. 012093.
184. Boroznin, S.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities. / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, P.A. Zaporotskov // International Conference Advanced Carbon Nanostructures - 2015. – P. 211.
185. Boroznin, S.V. Sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities / S.V. Boroznin, , I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // Book of abstract 31st European Conference on Surface Science. – 2015. - P. 366.
186. Борознин, С.В. Исследование процесса миграции протона на поверхности однослойной борной нанотрубки / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Сборник «Одннадцатой всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике». - 2009. - С. 27.
187. Boroznin, S.V. Features adsorption of atomic hydrogen on bn-nanotubes surface with various modifications / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, D.I. Polikarpov, N.P. Polikarpova, D.E. Vilkeeva, S.S. Sokolova // 5 International

Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014). –2014. - P.198-199

188. Запороцкова, И.В. 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.
189. Boroznin, S. Influence of the boron impurities in carbon nanotubes on the atomic and molecular hydrogen sorption processes / S. Boroznin, I. Zaporotskova, N. Boroznina, L. Kozhitov, D. Dolgova // World Congress on Recent Advances in Nanotechnology. – 2020. - P. 127-1-127-5
190. Boroznin, S.V. Adsorption of atomic hydrogen on the surface of the boron-carbon nanotubes / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, D.I. Polikarpov, E.V. Boroznina // Russian Journal of General Chemistry. - V.83. - №3. – 2013. - P. 1580-1585
191. Boroznin, S.V. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov, N.P. Polikarpova // Nanoscience and Nanotechnology Letters – 2013. - V. 5. - № 11. - P. 1195-1200.
192. Boroznin, S.V. Kvantovohimicheskii analiz vzaimodeistvia atomarnogo vodoroda s bornimi nanotrubkami razlichnih strukturnih modifikatsii [ quantum chemical analysis of the interaction of atomic hydrogen with boron nanotubes with different structural modifications ] / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, L.V. Kozhitov // Материалы IX Международной конференции «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». - 2015. -С. 185-191.
193. Борознин, С.В. Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Д.И. Поликарпов, Н.П. Поликарпова //

Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015. - Т. 18. - № 1. - С. 44-49

194. Boroznin, S.V. Structure and Some Properties of boron-carbon nanotubes / S.V. Boroznin, I.V.Zaporotskova, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov // Book of abstract Nanoscience & nanotechnology 2012.. - 2012. – Р. 16
195. Борознин, С.В. Абсорбция молекулы кислорода на поверхность различных видов нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Двенадцатая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – 2010. - С. 80.
196. Борознин, С.В. Исследование процессов адсорбции кислорода на поверхности борсодержащих нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Материалы 3-й Всероссийской научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях волгоградской области». – 2010. - С. 132-143.
197. Борознин, С.В. Об адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной и боронитридной нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Вестник Волгоградского государственного университета. Секция 10: Инновационная деятельность. – 2011. - №5 - С. 18-25.
198. Boroznin, S.V. Research of oxidation processes of boron-carbon nanotubes / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova // Book of abstract Nanoscience & nanotechnology 2011. - 2011. - P.67-68.
199. Борознин, С.В. Процессы оксидирования борсодержащих нанотруб / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, А.Ю. Степанова, Е.В. Прокофьева // Технология металлов. – 2011. – № 6. - С.17 – 21.
200. Zaporotskova, I.V. Investigation of oxidation in boron-containing nanotubes / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Perevalova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2012. - V.4. - P.1-4.

201. Boroznin, S.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. – V.7. - № 1. - P. 93–98
202. Борознин, С. В. Исследование взаимодействия бороуглеродных нанотрубок с атомами газовой фазы / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, О.А. Какорина, Ю.С. Бахрачева, К.В. Тимошук, Н.П. Борознина // Международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики". - 2019. - С. 671-676
203. Борознин, С.В., Капиллярные эффекты в бороуглеродных нанотрубках / С.В. Борознин, Е.В. Борознина, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2013. – V.8. - №1 - С. 38-44
204. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнопре. - М.: Высшая школа, 1984. - 463 С.
205. Lebedev, N.G. Fluorination of carbon nanotubes within molecular cluster method / N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii // Int. Journ. Quant. Chem. – 2004. - V. 100. - № 4. - P. 548 – 558.
206. Ландау, Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.- М.: Наука, 1974.- 752 С.
207. Ивановский, А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения / А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. // Екатеринбург: Изд-во «Екатеринбург», 1997.– 400 С.
208. Krishnan, K. Structure of newly synthesized BC<sub>3</sub> films / K. Krishnan // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V.58. – P.1857.
209. Rubio, A. Stochastic heterostructures and diodium in B/N-doped carbon nanotubes / P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Rubio // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 136402.
210. Cherian, R. Elastic properties of carbon nanotubes: an atomistic approach / R. Cherian, P. Mahadevan // J Nanosci Nanotechnol. – 2007. –V. 6. – P. 1779-1782.

211. Запороцкова, И.В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова // Технология металлов. – 2009. - №9. – С. 25-29
212. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века / П. Харрис. - М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
213. Boroznin, S.V. Boron-carbon Nanotube Modification Using Alkaline Metal Atoms / S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotskova // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2014. - V. 6. - № 3. - P. 03006-1 – 03006-2
214. Борознин, С.В. О взаимодействии бороуглеродных нанотруб с металлами / С.В. Борознин, Н.П. Поликарпова, П.А. Запороцков, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2015. - т. 18. - № 2. - С. 20-24
215. Boroznin, S.V. Study of interaction of BC<sub>n</sub>-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, N.P. Boroznina, Z.A. Zhitnikov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 030001
216. Борознин, С.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / Е.В. Прокофьева, Н.П. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева, С.В. Борознин, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13. - № 4. - С. 87-95.
217. Boroznin, S.V. Investigation of BC<sub>5</sub> nanotube interaction with alkaline metal atoms / S.V. Boroznin, D.V. Streltsova, I.V. Zaporotskova // AIP Conference Proceedings. – 2019. - V. 2174. - P. 020011
218. Garcia-Bordejé, E. Graphene aerogels via hydrothermal gelation of graphene oxide colloids: Fine-tuning of its porous and chemical properties and catalytic applications / E. Garcia-Bordejé, A.M. Benito, W.K. Maser // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. - V. 292. – P. 102420

219. Masteri-Farahani, M. Phenyl sulfonic acid functionalized graphene-based materials: Synthetic approaches and applications in organic reactions / M.-S. Hosseini, M. Masteri-Farahani // Tetrahedron. – 2021. – V. 86. – P. 132083
220. Ghods, V. Graphene nanoribbon field effect transistors analysis and applications / T. Radsar, H. Khalesi, V. Ghods // Superlattices and Microstructures. – 2021. - V. 153. – P. 106869
221. Jana, D. Ab-initio calculation of electronic and optical properties of nitrogen and boron doped graphene nanosheet / P. Nath, S. Chowdhury, D. Sanyal, D. Jana // Carbon. – 2014. – V. 73. – p. 275-282
222. Choi, M. Y. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review / S. J.Lee, J. Theerthagiri, P. Nithyadharseni, P. Arunachalam, D. Balaji, A. Madan Kumar, M. Y. Choi // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – V. 143. – P. 110849
223. Борознин, С.В. Динамика электромагнитных солитонов в системе углеродных нанотрубок. Роль дефектов / С.В. Борознин, М.Б. Белоненко, Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. - № 2 (19). – с. 15 – 25
224. Boroznin, S.V. Research of vacancy defect formation on the surface of two-dimensional boron sheets / E.V. Boroznina, T.A. Zhiganova, S.V. Boroznin // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 586. - № 1. – P. 012010
225. Boroznin, S.V. Research of the Vacancy Migration Process on the Surface of BC Nanolayer / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin // Journal of nano- and electronic physics. – 2017. - V. 9. – No. 2. - P. 02034-1 - 02034-2
226. Boroznin, S.V. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin // Journal of nano- and electronic physics. – 2017. - V. 9. - № 3. - P. 03038-1 - 03038-4

227. Boroznin, S.V. Sensitivity of carboxyl-modified carbon nanotubes to alkaline metals / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. - № 1. - P. 79–84
228. Boroznin, S.V. Computer simulation of the sensory interaction of carbon nanotubes with various modifications in relation to alkali metal atoms / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, Y.S. Bakhracheva // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – V. 1479. – P. 012092-1-012092-8
229. Поликарпова, Н.П. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей / Н.П. Поликарпова, И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2011. - Вып. 5. - С. 106-110
230. Chen, J. Amperometric glucose biosensor based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode / X. Chen, J. Chen, C. Deng, C. Xiao, Y. Yang, Z. Nie, S. Yao // Talanta. – 2008. – V. 76. – P. 763-767
231. Boroznin, S.V. On the Practicability of Sensors Based on Surface-Carboxylated Boron–Carbon Nanotubes / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, L.V. Kozhitov, A.V. Popkova, N.P. Boroznina // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 64. - № 1. - P. 74-78
232. Boroznin, S.V. Comparative analysis of sensory activity of carbon nanotubes with boundary modification / N. Boroznina, I. Zaporotskova, S. Boroznin, L. Kozhitov, P. Zaporotskov // World Congress on Recent Advances in Nanotechnology. – 2020. - P. 125-1-125-7
233. Boroznin, S.V. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / S.V. Boroznin, O.A. Kakorina, I.A. Kakorin, E.S. Dryuchkov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – V. 155. – P. 277-287

234. Boroznina, N.P. On the possibility of creating sensors based on surface carboxylated boron-carbon nanotubes: computer modeling / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, P.A. Zaporotskov // International Scientific – Practical Conference «Information innovative technologies». - 2019. - P. 306-310.
235. Boroznin, S.V. Comparative Analysis of the Effectiveness of the Sensory Properties of Carbon Nanotubes When Modifying Their Surface with Boron Atoms / N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – V. 155. – P. 288-296
236. Борознина, Н.П. Разработка способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – 2019. – Волгоград, Россия. – 43 С.
237. Boroznin, S.V. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors / N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, P.A. Zaporotskov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – V. 7. - № 4. – p. 04089
238. Boroznin, S.V. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.S. Dryuchkov // Chemosensors. – 2019. – V. 7. - № 1. – P. 11-1-11-7
239. Boroznin, S.V. Features of sorption and sensory interaction of boron-nitride nanotubes with alkali metal atoms / S.V. Boroznin, N.P. Boroznina, P.A. Zaporotskov, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - V. 1967(1). - p. 012044
240. Boroznin, S.V. About the possibility of creating a high-performance sensor based on boron nitride nanotubes / N.P. Boroznina, M.A. Vdovin, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, P.A. Zaporotskov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050005
241. Boroznin, S.V. Study of carbon dioxide interaction with modified functional amino group of carbon nanotubes / N.P. Boroznina, A.A. Grechko, I.V.

Zaporotskova, S.V. Boroznin, P.A. Zaporotskov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050004

242. Boroznin, S.V. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. - № 2. – p.022012
243. Boroznin, S. V. Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals / I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, E.S. Drychkov, Y.V. Butenko, M.B. Belonenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2022. - T. 86. № 6. - p. 673-677.
244. Борознин, С.В. Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок / С.В. Борознин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. - 2022. - Т. 12. № 1. - С. 159-173.
245. Boroznin, S. V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physico-chemical properties and potential applications / S.V. Boroznin // Modern Electronic Materials. - 2022. - T. 8. № 1. – p. 23-42.
246. Boroznin, S. V. Carbon nanolayers modified with boron atoms as a basis for devices with ionic conductivity: theoretical study / S.V. Boroznin // Journal of Advanced Materials and Technologies. - 2022. - T. 7. № 2. - p. 97-103.
247. Борознин, С.В. Исследование влияния примесных атомов бора на сенсорные свойства углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной группой / И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, С.В. Борознин, Е.С. Дрючков // Материаловедение. - 2022. - № 7. - С. 15-22.
248. Борознин, С.В. О возможности использования углеродных нанотрубок с примесными атомами бора в качестве фильтров для нужд экологии / С.В. Борознин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. - 2022. - Т. 12. № 2. - С. 130-145.

249. Борознин, С.В. Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико-химические свойства и возможности применения / С.В. Борознин // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2022. - Т. 25. № 1. - С. 64-91.
250. Boroznin, S. V. Sensory properties of carbon nanotubes containing impurity boron atoms / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin // Letters on Materials. – 2022. - Т. 12. № 3 (47). – p. 214-218
251. Boroznin, S. V. Nanotechnology: Contribution to inclusive growth in Russia / Zaporotskova, I. V., Boroznina, N. P., & Boroznin, S. V. // Smart Innovation, Systems and Technologies. – 2022. – 287. – p. 137-149
252. Борознин, С.В. Механизм адсорбции атомов хлора на бороуглеродных ВС3 трубках типов А и В / И.В. Запороцкова, Н.П. Борознина, С.В. Борознин, Е.С. Дрючков // Материаловедение. - 2022. - № 12. - С. 3-6.
253. Борознин, С. В. Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования / С. В. Борознин, И. В. Запороцкова, П. А. Запороцков, Н. П. Борознина, М. Govindhasamy, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2022. - Т. 25, № 2. - С. 137—145
254. Борознин С.В. Графеновые наноленты, модифицированные примесными атомами бора, как основа для двумерных фотонных кристаллов / И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, М.Б. Белоненко, Е.С. Дрючков, Ю.В. Бутенко // Известия российской академии наук. Серия физическая. – 2022. – Т. 86, №12. – С. 1704-1707 (BAK)

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному консультанту доктору физико-математических наук, профессору Ирине Владимировне Запороцковой за большое внимание и интерес к работе диссертанта, необходимые консультации и огромное человеческое участие. Хочется также выразить искреннюю благодарность своей семье и коллективу соавторов за помощь и моральную поддержку.