



УДК 539.2.21
ББК 30.6

ОБ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ БОРНОЙ И БОРОНИТРИДНОЙ НАНОТРУБ ¹

И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, С.В. Борознин

В связи с возросшим в последнее время интересом к исследованию электронных свойств нанотруб нами было проведено теоретическое исследование возможности поверхностной адсорбции молекулы кислорода на борной и боронитридной нанотрубках, а также возможности регулярного оксидирования борного тубулена. По результатам исследования были определены наиболее вероятные механизмы этих процессов, а также энергия и оптимальное расстояние адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, нанотрубка, борные тубулены, боронитридные нанотрубки, молекулярный кластер, оксидирование, полуэмперические методы исследования, запрещенная зона.

Введение

Кислород – один из важнейших элементов окружающего мира, без которого не обходится практически ни одно взаимодействие в природе. Именно поэтому изучение процессов оксидирования в разнообразных формах его применения является актуальным на протяжении всего времени научных исследований последних десятилетий. Влиянию кислорода, или оксидированию, подвергаются практически все материалы. Поэтому открытые и созданные недавно наноматериалы также не избежали этой участи.

В последнее время появился ряд экспериментальных работ, посвященных исследованию электронных свойств полупроводящих углеродных нанотрубок, подвергшихся воздействию газообразного кислорода [2; 4; 6; 9; 10]. Была выполнена серия экспериментов, в которых исследовались электронные и проводящие свойства тубуленов, выдержанных в газе O₂. Выяснено, что узкощелевые полупроводящие тубулены обнаруживают металлическое поведение после

взаимодействия с кислородом. Термоэлектронные свойства (ТЕР) поверхности нанотрубок также оказались очень чувствительны к воздействию кислорода, и ТЕР оксидированных однослойных углеродных тубуленов имели необыкновенно большое сходство со свойствами, которые обычно обнаруживают металлы или графит. Но помимо углеродных нанотрубок в последнее время активно изучаются и другие виды тубуленов, в том числе борные и боронитридные [3; 5]. Поэтому представляется интересным исследовать возможность адсорбции молекулярного кислорода на их поверхности, а также особенности регулярного оксидирования борной нанотрубки. Именно эти задачи и были теоретически решены нами с использованием квантово-механического расчетного метода MNDO [8] в рамках моделей молекулярного кластера и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) [7].

1. Исследование механизма адсорбции молекулярного кислорода на поверхности борной и боронитридной нанотрубок типа (6, 6)

Нами была исследована возможность присоединения молекулы кислорода к внешней по-

верхности однослойных боронитридной и борной нанотрубок типа (6, 6). В качестве геометрических моделей изучаемых тубуленов выбраны молекулярные кластеры (МК), содержащие 6 шестиатомных циклов по периметру трубки и 4 элементарных слоя вдоль ее оси. Чтобы исключить влияние краевых эффектов, границы кластеров замыкались псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода. Расчеты проводились с использованием расчетной схемы MNDO и модели МК. На рисунке 1 в качестве примера представлены кластеры тубулена типа (6, 6) с молекулой кислорода, ориентированной параллельно (а) и перпендикулярно (б) его поверхности.

Были рассмотрены восемь вариантов ориентации молекулы кислорода к поверхности трубок (рис. 2): I) перпендикулярно к атому бора или азота борной и боронитридной трубки; соответственно, II) и III) параллельно ребрам гексагонов поверхности нанотрубок; IV) перпендикулярно середине связи между атомами, образующими тубулены; V) парал-

лельно продольной оси тубулена, но молекула O₂ ориентирована симметрично относительно середины связи между ближайшими атомами нанотрубки; VI) параллельно оси тубулена, но молекула кислорода ориентирована относительно центра гексагона и середины связи между ближайшими атомами трубки; VII) параллельно оси тубулена, но молекула кислорода ориентирована относительно центра гексагона и ближайшего атома нанотрубки; VIII) перпендикулярно оси тубулена, молекула кислорода ориентирована в центр гексагона поверхности трубки. Молекула кислорода во всех случаях (вариантах) адсорбировалась примерно в середине кластеров нанотрубок, что позволило исключить влияние краевых псевдоатомов.

Энергия адсорбции вычислялась как разность полных энергии адсорбционного комплекса ($E_{ад.к}$) и суммы энергий чистого тубулена ($E_{туб}$) и молекулы кислорода (E_{O_2}):

$$E_{ад} = E_{ад.к} - (E_{туб} + E_{O_2}).$$

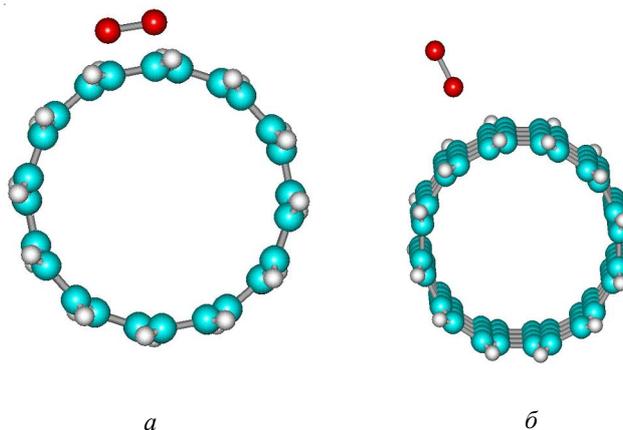


Рис. 1. Тубулен типа (6, 6) с молекулой кислорода:

а – молекула ориентирована параллельно ребру гексагона поверхности; б – молекула ориентирована перпендикулярно поверхности тубулена

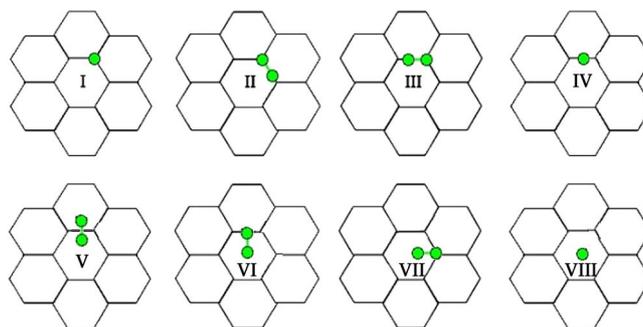


Рис. 2. Варианты ориентации молекулы кислорода относительно поверхности нанотрубок

Для варианта I процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Е) адсорбирующейся молекулы O₂ к атомам В или N поверхности борной или борнитридной нанотрубки вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси тубулена и проходящего через атомы, на которых происходит адсорбция. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить нормированные профили поверхности потенциальной энергии данных процессов (рис. 3). Анализ энергетической кривой (рис. 3, а) установил, что молекула O₂ адсорбируется на поверхности борного тубулена в положении I (над атомом бора поверхности), что иллюстрируется наличием минимума на кривой. Расстояние адсорбции $r_{ад} = 2,9$ Е, энергия адсорбции $E_{ад} = 0,49$ эВ. Значение величины $r_{ад}$ позволяет утверждать, что реализуется процесс физической адсорбции молекулы кислорода. Процесс адсорбции молекулы кислорода на поверхности борнитридного тубулена невозможен, на кривой взаимодействия отсутствуют минимумы (рис. 3, б).

Для моделирования процессов адсорбции кислорода вариантов II и III молекула пошагово приближалась к поверхностям нанотрубок параллельно выбранным связям В-В или В-N борной или борнитридной нанотрубки, соответственно (см. рис. 2). Анализ энергетических кривых, построенных по результатам расчетов варианта II взаимной ориентации O₂ и нанотрубки (рис. 4), установил, что молекула кислорода на поверхности борнитридного тубулена не адсорбируется (рис. 4, б). Для борной нанотрубки процесс адсорбции для данного варианта реализуется, что

проявляется наличием минимума на энергетической кривой (рис. 4, а), при этом $r_{ад} = 2,4$ Е, $E_{ад} = 8,39$ эВ. Также на данной кривой был обнаружен второй минимум ($E_{ад} = 2,11$ эВ; $r_{ад} = 1,5$ Е), но для достижения данного энергетического состояния молекула должна преодолеть достаточно большой потенциальный барьер высотой 14,45 эВ, что позволяет нам сделать вывод о невозможности его достижения молекулой. Адсорбция варианта III невозможна для обоих видов нанотрубок. Это можно объяснить тем, что для варианта II положительное влияние атомов поверхности нанотубуленов, образующих соседние связи по отношению к выбранной для адсорбции, сильнее, чем для варианта III, когда ближайшие связи более удалены относительно выбранной за счет искривленной поверхности трубки.

Для вариантов III, IV, V, VI, VIII адсорбции молекулы кислорода не наблюдается для обоих видов тубуленов. Профили потенциальной энергии для этих процессов качественно подобны и аналогичны кривой на рисунке 3, б.

Для варианта VII взаимной ориентации борнитридной нанотрубки и адсорбирующейся молекулы анализ построенной энергетической кривой обнаружил наличие минимума (рис. 5, а), при этом энергия адсорбции $E_{ад} = 0,69$ эВ, а оптимальное расстояние адсорбции $r_{ад} = 2,5$ Е. Подобный механизм характерен для физической адсорбции. Для борного тубулена (рис. 5, б) наблюдается минимум энергии на $r_{ад} = 2,9$ Е, $E_{ад} = 4,25$ эВ. Наличие данного минимума свидетельствует о том, что адсорбция в данном положении возможна также и на борном тубулена.

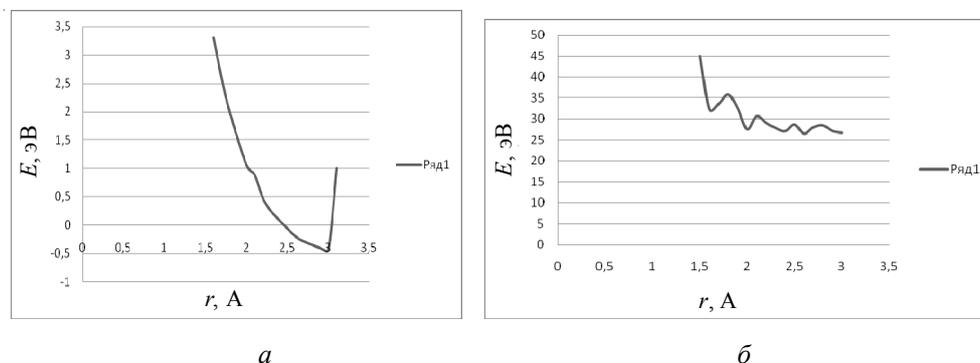
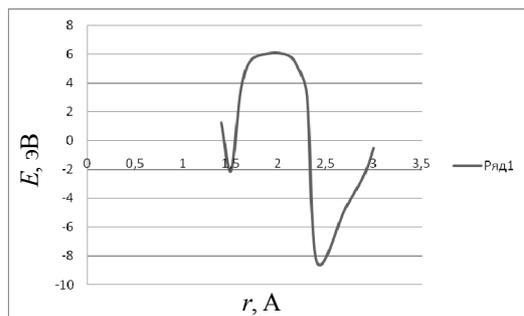
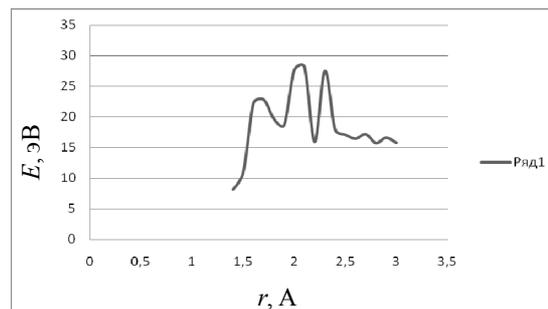


Рис. 3. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы кислорода к внешней поверхности нанотрубки (б, б) в положении I над атомом поверхности:

а – для борного тубулена; б – для борнитридного тубулена



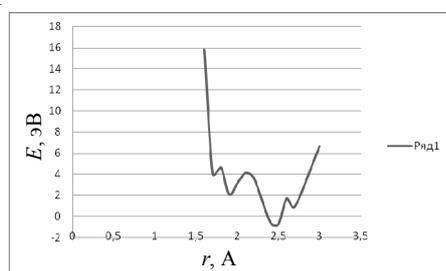
a



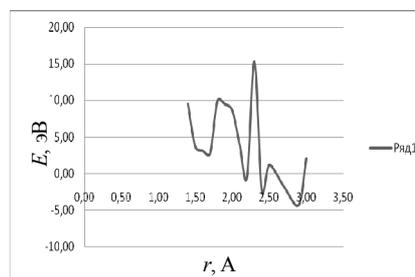
б

Рис. 4. Профили потенциальной энергии процесса присоединения молекулы кислорода к внешней поверхности нанотрубки типа (6, 6) в положении II параллельно связи:

a – для борного тубулена; *б* – для боронитридного тубулена



a



б

Рис. 5. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы кислорода к внешней поверхности нанотрубки типа (6, 6) в положении VII:

a – для боронитридного тубулена; *б* – для борного тубулена

Для реализующихся вариантов адсорбция молекулярного кислорода анализ геометрии систем обнаружил изменение цилиндрической симметрии борной и боронитридной нанотрубок за счет удлинения связей В-В или В-N, ближайших к адсорбирующейся молекуле кислорода. В среднем удлинение составляет 5 %.

Анализ зарядового распределения обнаружил, что для всех вариантов возможной адсорбции происходит перенос электронной плотности от атомов кислорода молекулы O₂ на атомы поверхности нанотрубок. Поэтому логично предположить, что помимо слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия существенно и влияние кулоновского взаимодействия на данный процесс.

2. Исследование регулярного оксидирования борной нанотрубки

В работе [1] было доказано, что атомарный кислород хорошо адсорбируется на поверхности борной нанотрубки, причем наиболее вы-

годное положение адатома – над атомом бора. Было интересно выяснить, возможна ли множественная адсорбция атомарного кислорода на внешней поверхности В-тубулена. Нами был рассчитан оксид борной трубки (6, 6). Расширенная элементарная ячейка (РЭЯ) такой системы содержала 96 атомов бора и 24 атома кислорода, адсорбирующихся над атомами бора поверхности нанотрубки. Длины связей В-В оставались равными 1,4 Е. Расчеты проводились в рамках модели ИВ-КЦК с использованием полупирической квантово-механической расчетной схемы MNDO [7]. На выбранные РЭЯ накладывались циклические граничные условия вдоль оси трубки.

Для определения наиболее вероятного с энергетической точки зрения оксида борного тубулена были выполнены расчеты двух вариантов присоединения атомов кислорода к поверхности нанотрубки: 1) атомы О расположены над атомами В трех соседних слоев гексагонов (по шесть атомов О над каждым слоем) так, что кольца сверхрешетки, образованной адатомами, не смещены друг относительно

друга; 2) четные кольца адатомов смещены относительно нечетных на длину связи В-В (рис. 6). Выполненный анализ полученных результатов установил, что разность полных энергий этих вариантов довольно велика: $\Delta E = 53,36$ эВ, причем второй вариант оксидной борной нанотрубной структуры оказался энергетически более выгодным. То есть с энергетической точки зрения группа атомов кислорода наиболее выгодно расположиться над противоположащими вершинами гексагонов (рис. 6, б), а не в виде цепочки (рис. 6, а).

Были получены одноэлектронные энергетические спектры оксидов борных тубуленов для двух вариантов присоединения кислорода, представленные на рисунке 7. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g , определенной как разность между нижним заполненным и верхним вакантным уровнями энергии, установил, что в обоих случаях $\Delta E_g = 0,09$ эВ. Известно, что в рамках выбранной расчетной модели ширина запрещенной зоны чистого борного тубулена (6, 6) $\Delta E_g = 0,31$ эВ [1; 11], следовательно, оксидирование приводит к металлизации борного тубулена.

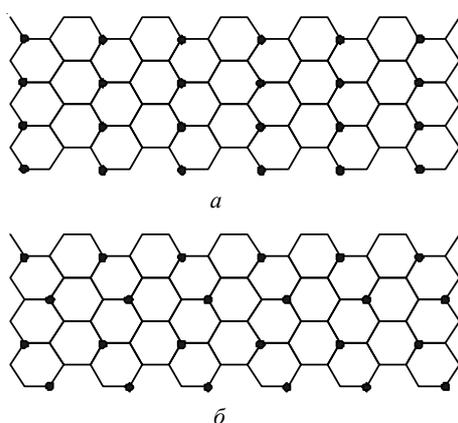


Рис. 6. Развернутые в плоскость РЭЯ борных тубуленов (6, 6) с указанием положений атомов кислорода на поверхности:
а – вариант 1; б – вариант 2

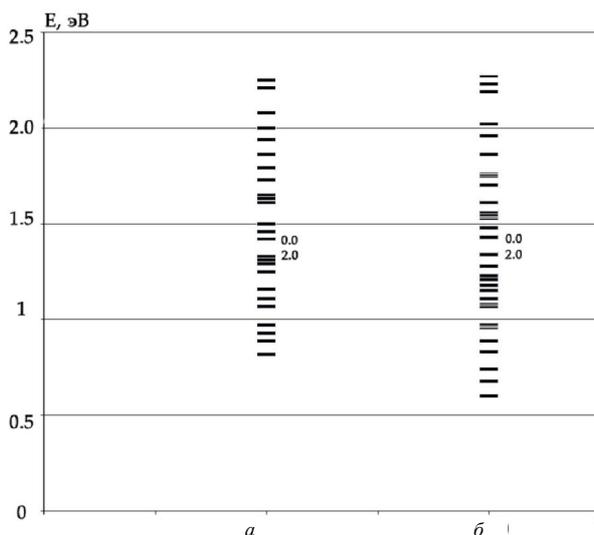


Рис. 7. Одноэлектронные энергетические спектры оксидов борных тубуленов (6, 6) для двух вариантов присоединения кислорода:

а – вариант 1 несмещенного расположения атомов кислорода относительно поверхности; б – вариант 2 смещенных друг относительно друга колец атомов кислорода; показаны дважды заполненные и вакантные уровни

Выводы

Исследована возможность адсорбции молекулярного кислорода на внешней поверхности борной и боронитридной нанотруб. Установлено, что молекула кислорода способна адсорбироваться только над атомом бора поверхности В-тубулена и параллельно связи В-В тубулена, лежащей в одной плоскости с ближайшими вертикальными связями поверхности. В обоих вариантах реализуется физическая адсорбция, обусловленная слабым вандер-ваальсовым и кулоновским электростатическим взаимодействиями.

Для боронитридного тубулена единственным вариантом адсорбции является вариант расположения молекулы кислорода параллельно оси тубулена, когда молекула ориентирована относительно центра гексагона и ближайшего атома нанотрубки.

Изучен процесс регулярной адсорбции атомов кислорода на поверхности борной нанотрубки и определена наиболее выгодная с энергетической точки зрения оксидная структура борного тубулена. С энергетической точки зрения группе атомов кислорода наиболее выгодно расположиться над противоположными вершинами борных гексагонов с образованием несмещенных колец сверхрешетки, образованной атомами О. Выяснено, что окисдование приводит к металлизации борного тубулена.

Таким образом, можно утверждать, что создание газофазных оксидных композитов на основе борных тубуленов возможно.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотруб / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, С. В. Борознин, А. Ю. Степанова // *Технология металлов*. – 2010. – № 10. – С. 25–29.

2. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М., 2005. – 196 с.

3. 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.

4. Запороцкова, И. В. Комплексное исследование молекулярной адсорбции кислорода на поверхности однослойной углеродных нанотрубок / И. В. Запороцкова, И. А. Маслова // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии* : сб. тр. Всерос. конф. молодых ученых, г. Саратов, 23–25 июня 2003 г. – Саратов : Изд-во СГУ, 2003. – С. 135.

5. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст] : [монография] / И. В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

6. Лебедев, Н. Г. Исследование процессов окислирования и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO / Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 464–466.

7. 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. 189–192.

8. 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. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

9. Kobayashi, N. Gas adsorption effects on structural and electrical properties of activated carbon fibers / N. Kobayashi and T. Enoki // *Journal of chemical physics*. – 1998. – Vol. 109, № 5. – P. 1983–1990.

10. Lebedev, N. G. Single and regular hydrogenation and oxidation of carbon nanotubes: MNDO calculations / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, L. A. Chernozatonskii // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2003. – Vol. 96, № 2. – P. 149–154.

11. Zaporotskova, I. V. Semiempirical investigation of boron nanotubes and some structure-modification composites on its base / I. V. Zaporotskova, P. A. Zaporotskov, E. V. Perevalova // 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». – St. Petersburg, Russia, 2009. – P. 107.

**INVESTIGATION OF MOLECULAR OXYGEN ADSORPTION
ON THE EXTERNAL SURFACE OF BORON
AND BORON-NITROGEN NANOTUBES**

I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, S.V. Boroznin

Recently wide interest to nanotubular structures and also to their adsorption capacity has intensively increased. We have investigated an binding opportunity between the molecule of oxygen and the outer surface of single-walled boron nanotube and boron-nitrogen nanotube of (6, 6) type and have studied the mechanism of this process. The energy of adsorption and the optimum distance of adsorption were carried out.

Keywords: *adsorption, nanotube, boron tubulene, boron-nitrogen nanotube, molecular cluster, oxidation, semi empirical method of investigation, band gap.*