

УДК 544.723.22

## АДСОРБЦИЯ АТОМОВ LI И F НА УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ С ДВОЙНОЙ ВАКАНСИЕЙ

*С.А. Созыкин, В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин*

Моделированием из первых принципов исследуется адсорбция атомов лития и фтора на углеродных нанотрубках с дефектами структуры типа двойной вакансии (2V-дефект). Рассмотрено строение дефектных трубок в основном состоянии, оценена роль эффектов, связанных с конечными размерами модели. В окрестности дефекта для адсорбированных атомов определены локальные положения равновесия и оценены энергетические параметры адсорбции. Показано, что для атома лития наиболее выгодно расположение над центром углеродного 8-кольца, образованного 2V-дефектом, а для атома фтора – над атомом углерода в сочленении этого кольца с соседним 5-кольцом.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, моделирование, адсорбция, литий, фтор.

Углеродные наноматериалы, в частности углеродные нанотрубки (УНТ), обладают большим потенциалом практического применения [1]. Как известно, структуру идеальной однослойной УНТ можно представить как свернутый в цилиндр графен (рис. 1) [2]. В нанотрубках, получаемых на практике, обычно имеются дефекты изомеризации Стоуна-Велса, одиночные вакансии, двойные вакансии, примеси внедрения и прочие несовершенства [3], существенно влияющие на свойства нанотрубок. Ранее нами были изучены механические и электрические свойства бездефектных УНТ, а также закономерности структурообразования их эндо- и экзоэдральных комплексов [5–13] с различными атомами. В настоящей работе мы рассматриваем влияние структурных дефектов (двойной вакансии (2V-дефекта)) на адсорбцию атомов лития и фтора. Эти атомы были выбраны потому, что их комплексы с УНТ интересны для практического применения: совершенствования литий-ионных батарей и разработки технологии функционализации нанотрубок, соответственно. Кроме того, они представляют две противоположные по химическим свойствам группы элементов, щелочные металлы и галогены. Первые в соединениях с УНТ являются донорами электронов, а вторые – их акцепторами.

Из литературных источников известно, что при адсорбции на УНТ литий располагается над центрами шестиугольников каркаса трубки, а фтор – над атомами углерода. Двойная вакансия существует в двух вариантах, различающихся расположением удаляемых атомов. Поясним это на примере кресловидных нанотрубок. Первая реализация (*n*) получается при удалении двух атомов, образующих связь, перпендикулярную оси трубки (атомы 1 и 2 на рис. 1), а вторая реализация (*t*) – при удалении двух атомов со связью под углом  $30^{\circ}$  к этой оси (атомы 2 и 3 на рис. 1).

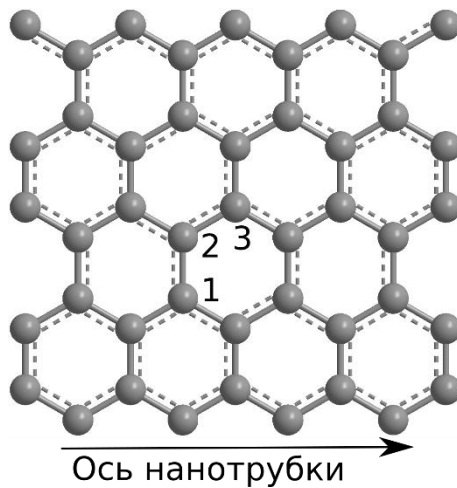


Рис. 1. Фрагмент развертки поверхности нанотрубки.  
Стрелкой отмечено направление оси  
кресловидной нанотрубки (например, (7,7))

Моделирование проводилось с использованием метода функционала электронной плотности, реализованного в квантово-механическом пакете SIESTA [14]. Указанный метод является более простым в использовании и более распространенным, чем альтернативные подходы моделирования свойств нанобъектов [15–20]. Оптимизация геометрии осуществлялась по методу сопряженных градиентов. Выбирался обменно-корреляционный функционал Каперлея-Алдера (приближение локальной плотности) и базисный набор DZP. Все расчеты проводились на кластере Торнадо ЮУрГУ.

### Структура 2V-дефекта

На первом этапе необходимо определить структуру дефектов в отсутствие адсорбированных атомов. Поскольку в пакете SIESTA используются периодические граничные условия, строение каркаса вблизи дефекта может зависеть от размера модели в направлении оси нанотрубки. Для выявления этого размерного эффекта мы определили равновесные конфигурации УНТ с 2V-дефектом для моделей со 110, 166 и 222 атомами углерода в расчетной ячейке, имеющих осевую длину 1; 1,5 и 2 нм, соответственно.

Равновесные конфигурации дефекта  $n$  типа визуально мало отличаются для моделей разного размера. На рис. 2 приведена конфигурация модели из 222 атомов углерода. Видно, что после удаления двух атомов в каркасе трубки образуется 8-угольник (8-кольцо), сочлененное с двумя 5-кольцами и шестью 6-кольцами. Форма поперечного сечения трубки при этом изменяется незначительно.

Несколько иначе обстоит дело для дефектов  $t$  типа. Равновесные конфигурации моделей из 110, 166 и 222 атомов углерода, содержащих такие дефекты, изображены на рис. 3. Видно, что дефект и в этом случае представляет 8-кольцо с тем же самым составом окружающих его 5- и 6-колец.

Однако в поперечном сечении трубка искажается намного сильнее, чем в  $n$ -случае. Если для количественной оценки искажений посчитать отношение  $\varepsilon$  полуосей эллипса, лучше всего описывающего форму поперечного сечения УНТ, то оказывается что оно равно 0,892 и 0,964 для моделей из 110 и 166 атомов углерода, соответственно, но увеличивается всего лишь до 0,968 при переходе к модели из 222 атомов.

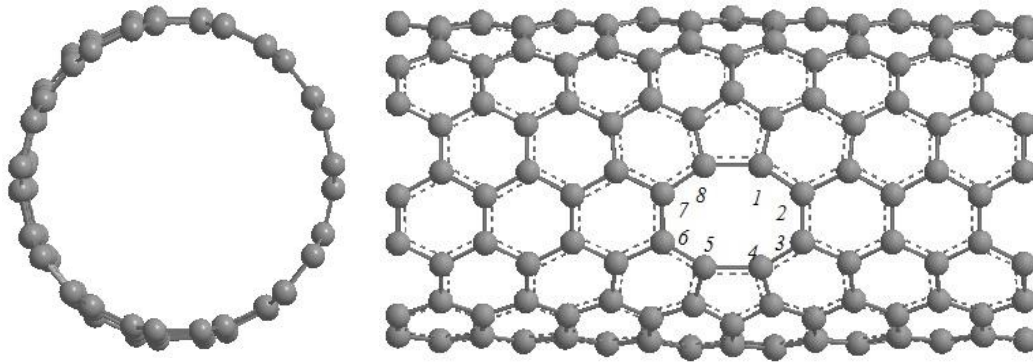


Рис. 2. Равновесные конфигурации УНТ (7,7) с дефектом  $n$ -типа для случая элементарной ячейки из 222 атомов углерода

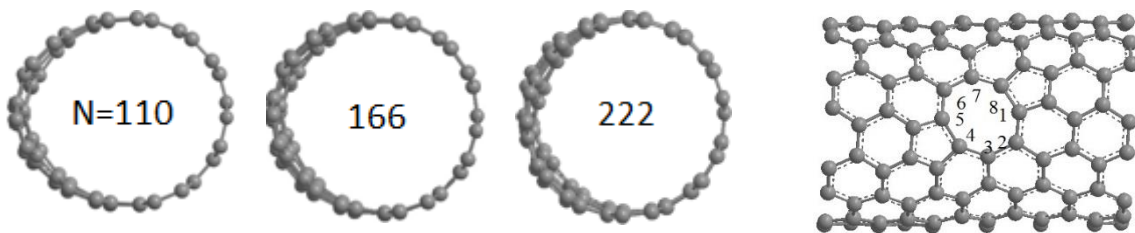


Рис. 3. Поперечные сечения УНТ (7,7) с дефектом  $t$  типа для моделей с разным числом атомов  $N$ . Строение 2V-дефекта в модели с  $N=166$

В таблице 1 приведены длины связей С-С вблизи дефектов  $n$  и  $t$  типа. В целом можно сказать, что длины связей закономерно уменьшаются при увеличении длины моделируемого фрагмента УНТ. При переходе от модели из 110 к 166 атомов углерода было замечено следующее. Если в качестве интегральной меры изменения связей при переходе от модели одного размера к другому посчитать сумму  $\Delta l_{\Sigma}$  модулей разностей соответственных длин связи, то для дефектов  $n$ - и  $t$ -типов она оказывается равной 0,0312 и 0,0029 нм соответственно. То есть, несмотря на значительно большее искажение формы поперечного сечения, эта мера для дефектов  $t$ -типа в 10 раз меньше, чем для дефектов  $n$  типа. Это говорит о том, что для обоих типов дефектов модель из 110 атомов углерода оказывается недостаточно длинной, хотя и по разным причинам. Дальнейшее увеличение размера модели от 166 до 222 атомов показало, что для обоих типов дефектов все длины связи стали короче. При этом величина  $\Delta l_{\Sigma}$  уменьшилась от 0,0312 до 0,0183 нм для дефекта  $n$  типа и увеличилась от 0,0029 до 0,0106 нм для дефектов  $t$  типа.

Таким образом, учитывая, что при последнем увеличении размера модели степень эллиптичности  $\varepsilon$  сечения трубки почти не изменяется, а изменение  $\Delta l_{\Sigma}$  находится в разумных пределах (не на порядки), то следует предположить, что модель УНТ из 166 атомов углерода была бы достаточно велика для моделирования изолированного 2V-дефекта в УНТ (7,7).

Таблица 1

Длины С-С связей вблизи 2V-дефектов

| С-С | <i>n</i> тип |               |               | <i>t</i> тип |               |               |
|-----|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
|     | 110          | 166           | 222           | 110          | 166           | 222           |
| 1-2 | 1,549        | 1,500 (0,049) | 1,468 (0,032) | 1,430        | 1,425 (0,005) | 1,412 (0,013) |
| 2-3 | 1,503        | 1,458 (0,045) | 1,448 (0,010) | 1,466        | 1,466 (0,000) | 1,451 (0,015) |
| 3-4 | 1,548        | 1,499 (0,049) | 1,470 (0,029) | 1,461        | 1,453 (0,008) | 1,437 (0,016) |
| 4-5 | 1,683        | 1,670 (0,013) | 1,648 (0,022) | 1,517        | 1,518 (0,001) | 1,510 (0,008) |
| 5-6 | 1,548        | 1,499 (0,049) | 1,470 (0,029) | 1,429        | 1,424 (0,005) | 1,412 (0,012) |
| 6-7 | 1,503        | 1,458 (0,045) | 1,448 (0,010) | 1,466        | 1,466 (0,000) | 1,450 (0,016) |
| 7-8 | 1,548        | 1,499 (0,049) | 1,468 (0,031) | 1,461        | 1,453 (0,008) | 1,437 (0,016) |
| 8-1 | 1,683        | 1,670 (0,013) | 1,650 (0,020) | 1,517        | 1,519 (0,002) | 1,509 (0,010) |

Номера атомов соответствуют рис. 2 для дефектов *n* типа и рис. 3 для дефектов *t* типа. В скобках указано изменение длины связи по сравнению с более коротким фрагментом нанотрубки, Å.

### Положения адсорбированных атомов

Хотя модель из 110 атомов углерода недостаточно длинна для количественного изучения геометрии трубки в окрестности изолированных 2V-дефектов, она вполне пригодна для качественного ее описания. Кроме того, эта модель требует для расчета значительно меньше времени и позволяет поэтому рассмотреть значительно больше сценариев для адсорбции примесных атомов на трубку. Наконец, не очевидно, что она будет сильно уступать большим моделям в оценке энергетических параметров адсорбции. Во всяком случае, с ее помощью можно попытаться наметить наиболее интересные закономерности в строении и свойствах комплексов с участием дефектных УНТ, которые затем можно уточнить на больших моделях. Как бы то ни было, все следующие ниже результаты относятся к фрагментам из 110 атомов углерода.

На рисунке 5 показана плоская развертка трубки (7,7) в окрестности 2V-дефектов *n*- и *t*-типов. Ось нанотрубки направлена вдоль оси *Y*. Занумерованные символы указывают геометрически неэквивалентные локально равновесные положения атомов лития. Одно из таких положений (имеющее номер 0) находится над гексагоном, расположенным диаметрально противоположно дефекту и на рисунке не показано. Из рисунка видно, что и в присутствии дефектов литий предпочитает располагаться над центрами многоугольников углеродного каркаса. Теперь, однако, эти положения энергетически неравноценны. Для обоих типов дефектов наиболее выгодно расположение

лития над центром наибольшего отверстия в стенке нанотрубки (положение 1). Выигрыш в энергии для этой конфигурации для обоих типов дефектов по сравнению с адсорбцией атома лития на противоположной стороне нанотрубки (напротив дефекта) оказался равен 0,9 эВ. В таблице 2 приведены энергии комплексов с данным расположением лития по отношению к таковой с его расположением в центре дефекта (в положении 1). Заметим, что проигрыш в энергии адсорбции в первом окружении *n*-дефекта (положения 2 и 3) заметно больше, чем во втором окружении (положение 4).

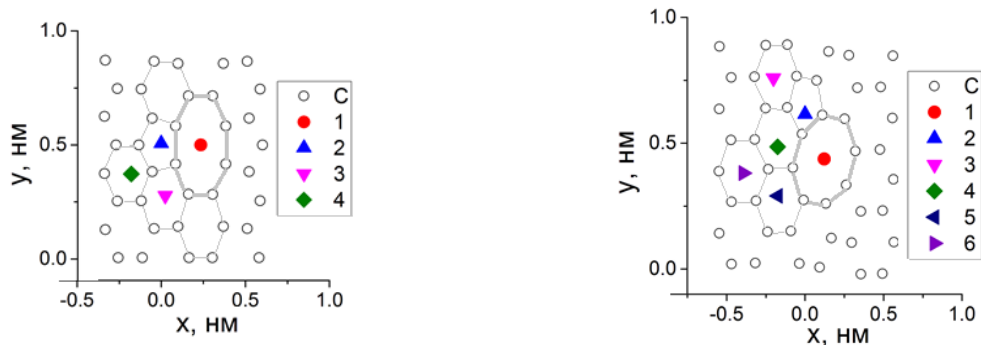


Рис. 5. Локально равновесные положения лития вблизи 2V-дефекта на трубке (7,7). Слева – дефект *n*-типа, справа – дефект *t*-типа

При адсорбции фтора на обоих типах дефектов наиболее выгодными оказались расположения над атомами углерода, находящимися в точках сочленения колец из 8 и 5 атомов углерода (см. рис. 6 и табл. 2 для фтора). В случае *n*-дефекта атомы фтора располагаются почти точно над атомами углерода, а в случае *t*-дефекта заметно их некоторое смещение из этого положения. Выигрыш в энергии в положении 1 по сравнению с положением 0 примерно такой же, как и для атомов лития, примерно 0,9 эВ. Интересно, что различные расположения фтора над атомами 8-кольца для *t*-дефекта существенно неэквивалентны энергетически (сравните энергии в положениях 0 и 4). Кроме того, в положении 5 (второе окружение этого дефекта) проигрыш в энергии почти такой же, как и для положения 0 (бездефектная нанотрубка).

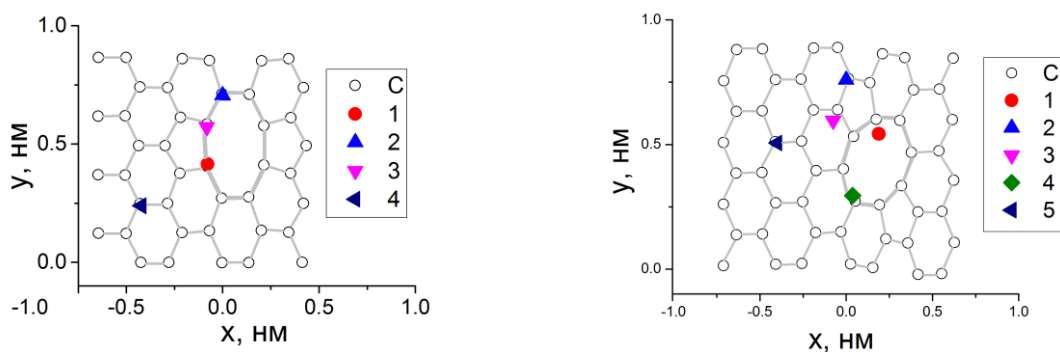


Рис. 6. Локально равновесные положения фтора вблизи 2V-дефекта на трубке (7,7). Слева – дефект *n*-типа, справа – дефект *t*-типа

Таблица 2

Энергия комплекса в зависимости от расположения лития  
в окрестности 2V-дефекта

| Положение, N | $\Delta E_i = E_i - E_1$ , эВ |                  |                   |                  |
|--------------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
|              | литий                         |                  | фтор              |                  |
|              | <i>n</i> - дефект             | <i>t</i> -дефект | <i>n</i> - дефект | <i>t</i> -дефект |
| 0            | 0,9                           | 0,9              | 0,93              | 0,89             |
| 1            | 0                             | 0                | 0                 | 0                |
| 2            | 0,5                           | 0,17             | 0,37              | 0,30             |
| 3            | 0,9                           | 0,48             | 0                 | 0,53             |
| 4            | 0,28                          | 0,40             | 1,07              | 0,68             |
| 5            | 0,63                          | 0,64             |                   | 0,87             |
| 6            |                               | 0,90             |                   |                  |

### Выводы

Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что:

1. В любом случае (лития или фтора) адсорбция атомов в окрестности 2V-дефекта энергетически более выгодна, чем адсорбция на бездефектной области трубки.

2. В целом закономерности в расположении адсорбционных центров (локальных положений равновесия атомов адсорбата) остаются теми же, что и при адсорбции на идеальной трубке: атомы лития располагаются над центрами углеродных 5-, 6- и 8-колец, а атомы фтора – над атомами углерода.

3. Наиболее выгодными энергетически являются положения атома лития над центром 8-кольца, а атома фтора – над атомом углерода, находящимся в точке сочленения 8- и 5-колец.

4. При моделировании трубки (7,7) размерные эффекты становятся несущественными, если длина моделируемого фрагмента не менее 1,5 нм (168 атомов углерода).

### Библиографический список

1. Елецкий, А.В. Нанотрубки из углерода. Физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения / А.В. Елецкий, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53. – Вып. 1. – С. 117–140.

2. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – С. 945–972.

3. Charlier, J.C. Defects in carbon nanotubes / J.C. Charlier // Accounts of Chemical Research. 2002. V. 35. I. 12. Pp. 1063–1069.

4. Глухова, О.Е. Углеродные нанотрубки с дефектами как элементы электронных устройств / О.Е. Глухова, Н.И. Сеницын, Г.В. Торгашов, О.А. Терентьев, З.И. Буянова // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2007. – Т. 12. – № 10. – С. 57–60.

5. Бескачко, В.П. Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок / В.П. Бескачко, С.А. Созыкин, Е.Р. Соколова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 7. – С. 19–23.

6. Созыкин, С.А. Квантово-химическое моделирование процессов деформации хиральных углеродных нанотрубок / С.А. Созыкин, Е.Р. Соколова, К.А. Тельной, В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 95–99.

7. Созыкин, С.А. Взаимодействие углеродных нанотрубок (7,7) и (8,8) с внедренными атомами / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – № 9 (185). – С. 87–91.

8. Тельной, К.А. Структура и механические свойства фторированных углеродных нанотрубок / К.А. Тельной, С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 34. – С. 191–194.

9. Sozykin, S.A. Structure of endohedral complexes of carbon nanotubes encapsulated with lithium and sodium / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // Molecular Physics. – 2013. – Т. 111. – № 7. – С. 930–938.

10. Созыкин, С.А. Зависимость электрического сопротивления углеродной нанотрубки с металлическим типом проводимости от механического нагружения и интеркалирования серой / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – № 32 (249). – С. 115–119.

11. Созыкин, С.А. Механические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 34. – С. 182–185.

12. Созыкин, С.А. Электрические свойства комплексов углеродной нанотрубки (7,7) с одиночными атомами Li, Na, S и Se / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 34. – С. 113–119.

13. Созыкин, С.А. Эндоедральные комплексы углеродных нанотрубок с литием при конечных температурах / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6. – С. 63–67.

14. Soler, M. The SIESTA method for ab initio order- N materials / M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej, S. Daniel // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. 2745. Pp. 2745–2779.

15. Миронов, Г.И. Исследование структурных элементов золотых нанотрубок в модели Хаббарда / Г.И. Миронов, Е.Р. Филиппова // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113. – № 1. – С. 11.

16. Миронов, Г.И. Исследование золотых нанотрубок хиральностей (4,3) и (5,3) в модели Хаббарда / Г.И. Миронов, Е.Р. Филиппова // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1600–1605.

17. Филиппова, Е.Р. Теоретическое исследование структурных элементов одностенной золотой нанотрубки хиральности (5,3) в модели Хаббарда / Е.Р. Филиппова, Миронов Г.И. // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 644–650.

18. Арутюнова, Т.Э. Энергетический спектр и корреляционные функции кластеров углеродных нанотрубок хиральности (5,5) / Т.Э. Арутюнова, Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 9. – С. 1797–1807.

19. Мурзашев, А.И. Изучение электронных свойств ионизированных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А.И. Мурзашев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 10. – С. 47–51.

20. Мурзашев, А.И. Энергетический спектр и оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 62–69.