

КАРТИ РОЗПОДІЛУ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В ДЕФЕКТНІЙ ВУГЛЕЦЕВІЙ НАНОТРУБЦІ ТИПУ (8,0): КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

А.М. Дацюк, М.І. Теремінська, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: andriy-datsyuk@ukr.net*

Виходячи з хвильової функції, одержаної квантово-хімічними розрахунками властивостей вуглецевої нанотрубки типу (8,0) з дефектами вакансійного типу побудовано карти розподілу молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) в площинах, що проходять через діаметр нанотрубки і перпендикулярно до нормалі проведеної через точковий дефект. Показано, що характер розподілу потенціалу є майже незмінний в усіх випадках розміщення вакансій: зовні і всередині стінок вуглецевих нанотрубок наявні області від'ємних значень потенціалу, в той час як ділянки поблизу входу в нанотрубку характеризуються його позитивними значеннями. Розміщення дефектів поблизу порту вуглецевої нанотрубки (в першому гексагональному поясі) спричиняє значний (до 50%) ріст від'ємних значень МЕСП (від -20...-24 кДж/моль до -32...-34 кДж/моль) в середині ВНТ поблизу її порту. Такий вплив дефекту типу вакансії створює передумови для синтезу ВНТ з наперед заданими властивостями.

Вступ

Відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1] спричинило активні дослідження їх властивостей як експериментальними, так і теоретичними методами [2]. Таке стало зацікавлення зумовлене їх унікальними механічними, оптичними, електронними та іншими властивостями [3]. Крім того, існування великого різноманіття структур ВНТ, які утворюються внаслідок їх синтезу, очищення та модифікування потребує вивчення властивостей кожної з цих типів для виявлення певних закономірностей [4]. Відомо, що згадані вище властивості ВНТ переважно визначаються діаметром ВНТ і майже не залежать їх довжини [5]. Багато робіт в цьому напрямку присвячено вивченню просторової та електронної будови канонічних вуглецевих нанотрубок типу «zigzag» та «armchair» [2]. Зустрічаються й публікації з дослідження дефектних нанотрубок, проте вони як правило розглядають одиничні дефекти та їх локальні взаємодії [6–8]. Цілеспрямоване створення точкових дефектів сприяє зміні просторової та електронної структури ВНТ, проте в літературі відсутні результати робіт з комплексного вивчення взаємного розміщення точкових дефектів та їх впливу на активні центри вуглецевих наноструктур. Такими активними центрами є порти ВНТ, які більш сприятливі, порівняно з звичайною поверхнею нанотрубки, для хімічного модифікування з метою надання вуглецевим матеріалам потрібних властивостей [9].

Раніше, одним з авторів було показано [10] вплив точкового дефекту на розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в околі портів вуглецевої нанотрубки. Дана робота є продовженням згаданого дослідження і встановлює вплив точкового дефекту вуглецевої нанотрубки на хімічну активність ВНТ типу (8,0) на основі карт розподілу МЕСП в площинах, що проходять через діаметр нанотрубки і перпендикулярно до нормалі проведеної через точковий дефект.

Як було зазначено [11], карти розподілу МЕСП дозволяють виявити ділянки в околі ВНТ, найбільш сприятливі для взаємодії з нуклеофільними чи електрофільними

реагентами. Крім того, топологія розподілу потенціалу та його зміна дає інформацію про активні центри в досліджуваному просторі та їх природу.

Об'єкти та методи дослідження.

Для проведення даного дослідження було вибрано структуру реально існуючої вуглецевої нанотрубки типу «zigzag» з індексами хіральності (8,0), довжиною 19,9 Å та діаметром 6,2 Å, портові атоми якої насичувались атомами водню для компенсації краєвих ефектів (рис. 1). В даній структурі уявно можна виділити 5 гексагональних вуглецевих поясів (ГВП), перший та другий з яких є симетричними п'ятому та четвертому відповідно, а третій з них є центральним. На основі структури даної ВНТ було побудовано 8 дефектних структур, що моделювали ВНТ з дефектом типу вакансія, яка утворювалася при видаленні з нанотрубки атомів вуглецю, пронумерованих від 1 до 8 (рис. 1). Брутто формула таких дефектних структур – $C_{159}H_{16}$.

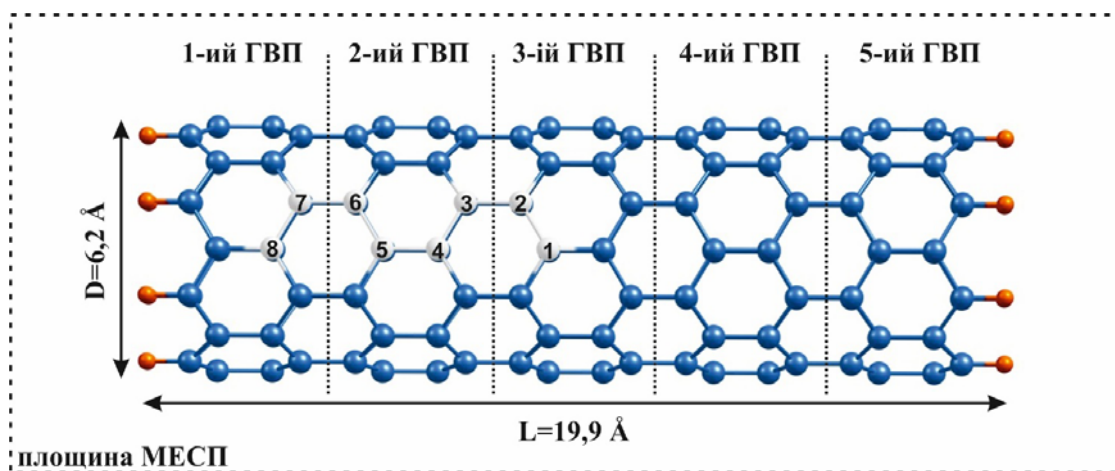


Рис. 1. Модель вуглецевої нанотрубки типу (8,0) з зазначенням: гексагональних вуглецевих поясів; атомів вуглецю (1–8), які в подальшому видалялися з структури ВНТ; прямокутника, в якому розраховувався розподіл МЕСП.

Оптимізацію просторової будови ВНТ з дефектом типу «вакансія» проводили за допомогою напівемпіричного методу РМЗ [12], який широко використовується в дослідженні вуглецевих нанотрубок. Далі, з використанням оптимальної просторової будови ВНТ, була одержана його неемпірична хвильова функція в базисному наборі 3-21++G** з використанням дифузійних та поляризаційних функцій [13], яка дала можливість виконати розрахунок розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в згаданій площині (рис. 1). Такий підхід є досить виправданим, зважаючи на розміри структур, що піддаються дослідженню. Для розрахунків використовували програмний модуль Firefly 8.1.0 [14].

Результати та їх обговорення

Як свідчать літературні дані, так і наша попередня робота [15] основний електронний стан ВНТ, не дивлячись на парну кількість електронів в них, здебільшого не є синглетними. Однозначно визначити, який з станів буде основним без проведення відповідних розрахунків, неможливо. Тому розрахунок восьми дефектних структур, кожна з яких має однакову і парну кількість електронів ($N=970$) було проведено для їх декількох можливих станів з мультиплетністю $M=1, 3, 5, 7, 9$ та 11. Енергії рівноважних оптимізованих дефектних ВНТ наведені в таблиці, а структури, які відповідають основному електронному стану подані на рис. 2.

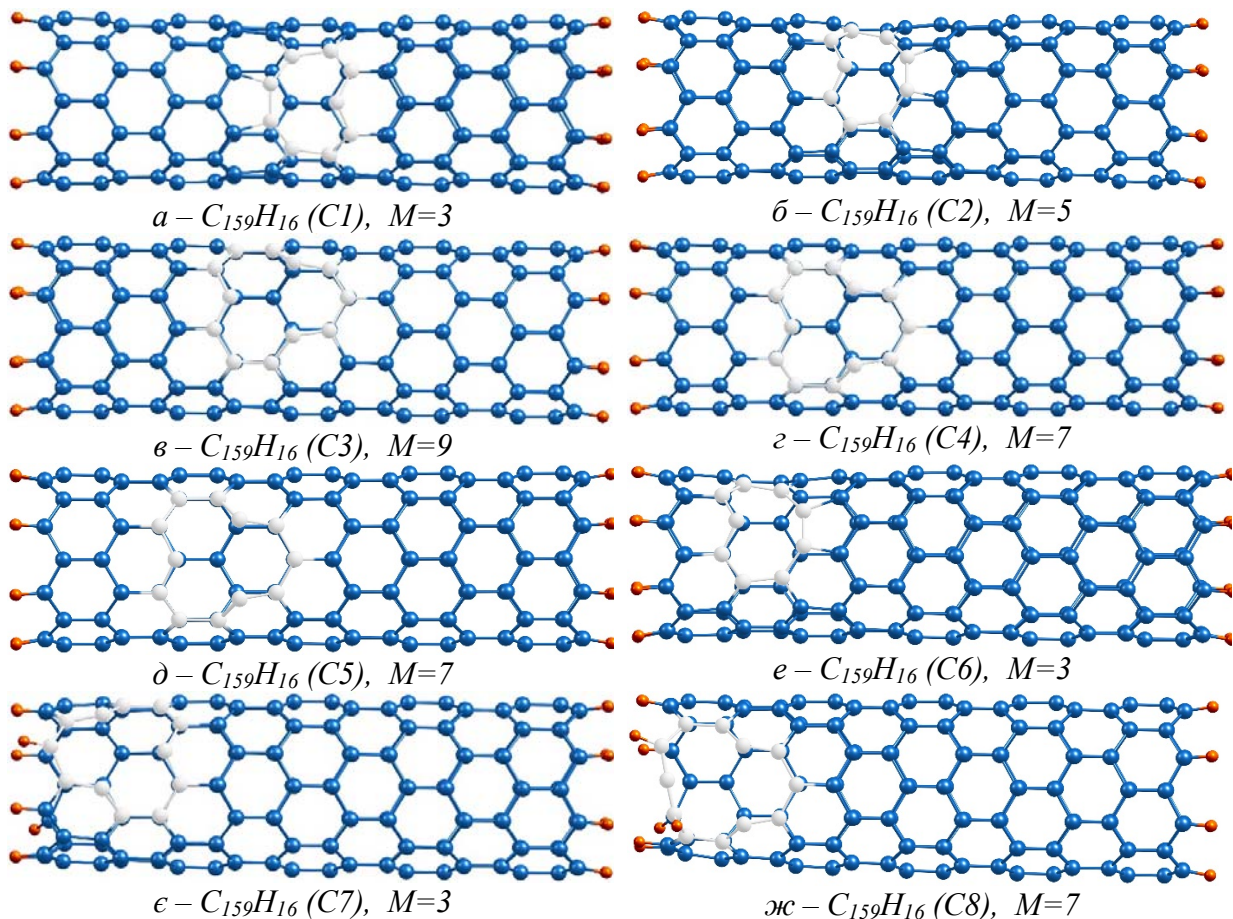


Рис. 2. Рівноважні структури дефектних ВНТ в їх основних електронних станах (світлими кульками виділено каркас з атомів вуглецю, що оточує точковий дефект).

Створення у ВНТ вакансії приводить до помітної реконструкції вуглецевого каркасу в порівнянні із бездефектною вуглецевою нанотрубкою. Причому, у дефектних структурах, в яких відсутні атоми C1, C2, C6 спостерігається таке впорядкування, при якому лише один атом вуглецю перебуває у стані, наближеному до *sp*-гібридації, а у структурах з вакансіями C3-C5, C7-C8 таких атомів вуглецю є по три. У першому випадку (вакансії C1, C2, C6) внаслідок оптимізації в околі дефекту реалізується система з п'ятичленного та дев'ятичленного кілець, а у другому (вакансії C3-C5, C7 та C8) – дванадцятичленні кільця.

Таблиця. Мінімальні значення енергії рівноважних структур дефектних вуглецевих нанотрбок та відповідні мультиплетні стани.

| Вуглецева нанотрубка з дефектом типу «вакансія» | Енергія при заданій мультиплетності M | |
|---|---------------------------------------|-----------------|
| | Енергія, ат. од. | Мультиплетність |
| $C_{159}H_{16}$ (C1) | -700,28035 | 3 |
| $C_{159}H_{16}$ (C2) | -700,29044 | 5 |
| $C_{159}H_{16}$ (C3) | -700,23531 | 9 |
| $C_{159}H_{16}$ (C4) | -700,24509 | 7 |
| $C_{159}H_{16}$ (C5) | -700,24480 | 7 |
| $C_{159}H_{16}$ (C6) | -700,28488 | 3 |
| $C_{159}H_{16}$ (C7) | -700,28030 | 3 |
| $C_{159}H_{16}$ (C8) | -700,35978 | 7 |

Для виявлення впливу розглянутих дефектів на потенційну реакційну здатність портів ВНТ було розраховано МЕСП в площинах, обмежених розмірами 0,20 нм × 0,36 нм і проходять через діаметр нанотрубки і перпендикулярно до нормалі проведеної через точковий дефект (рис. 3).

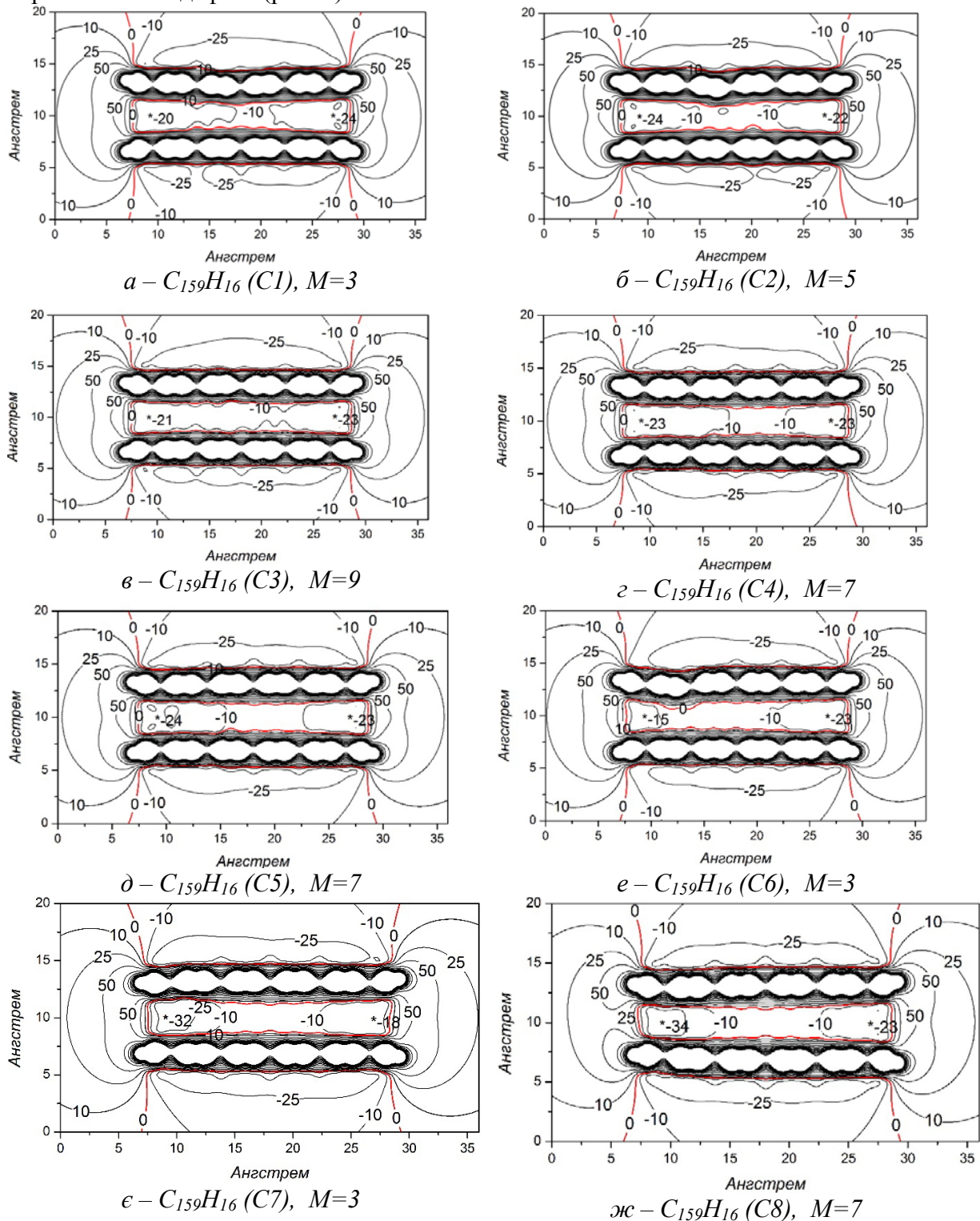


Рис. 3. Карти розподілу МЕСП в площині, що проходить через діаметр нанотрубки типу (8,0) і перпендикулярно до нормалі проведеної через точковий дефект типу «вакансія». Значення потенціалу подано в кДж/моль.

Як видно з рис. 3, топологія розподілу МЕСП залишається майже незмінною у

нанотрубках зі всіма дефектами. Внутрішня порожнина ВНТ характеризується від'ємними значеннями потенціалів, причому для дефектів С1-С6 ці значення знаходяться в інтервалі 0...-24 кДж/моль. Границя зміни знака потенціалу при вході в нанотрубку розміщується на рівні портових атомів вуглецю. У просторі в околі бічної поверхні вуглецевої нанотрубки також реалізуються від'ємні значення потенціалу у всіх випадках розглянутих дефектів. Ці області є досить протяжними та, відповідно до густини еквіпотенціальних ліній для них не характерна висока напруженість поля. Натомість, при вході в ВНТ є різка зміна МЕСП, де в інтервалі близько 0,3 нм значення потенціалу змінюється від -24...-20 кДж/моль до 50 кДж/моль (у випадках дефектів С1-С6) та від -34...-32 до 50 кДж/моль. Ці ділянки характеризуються значною напруженістю електростатичного поля і можуть виступати як реакційні центри в вуглецевій нанотрубі типу (8,0).

Висновки

Результати квантово-хімічного розрахунку властивостей змодельованих вуглецевих нанотрубок з різним розміщенням дефекту показали відсутність впливу розміщення вакансії на зміну молекулярного електростатичного потенціалу на зовнішній поверхні ВНТ та в околі її портових атомів. Значне зростання (до 50%) значень МЕСП всередині ВНТ спостерігається лише у випадку дефектів С7 та С8. Такий ріст зумовлений найбільш вираженою реконструкцією каркасу вуглецевої нанотрубки, що спричиняє зміну електронної будови ВНТ типу (8,0).

Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
2. K. Tanaka, S. Iijima (Ed.), *Carbon Nanotubes and Graphene*, Elsevier, 2014, 458 p.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // *Успехи физ. наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
4. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41-59.
5. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Mar 20, 1996 - Science - 965 p
6. S. Ghosh, V. Padmanabhan, Adsorption of hydrogen on single-walled carbon nanotubes with defects // *Diamond & Related Materials*. - 2015. - V. 59. - P. 47-53.
7. C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, N. Nunthaboot, V. Ruangpornvisuti, B. Wann, J. Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes // *Mol. Model*. - 2012. - V. 18 (8). P. 3941-3949.
8. M.Canadija, J.Brnic Influence of Waviness and Vacancy Defects on Carbon Nanotubes Properties // *Procedia Engineering*. - 2015. - V. 100. - P. 213-219.
9. Дацюк А.М, Громовой Т.Ю., Лобанов В.В. Анализ свойств углеродных нанотрубок по картам распределения молекулярного электростатического потенциала // *Теорет. эксперим. химия*. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 269-272.
10. А.М. Дацюк Вплив точкового дефекту вуглецевої нанотрубки типу (8,0) на розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в околі її порту // *ФХТТ*. - 2015. - Т. 16, № 3, С. 515-519/
11. В.В. Лобанов, Ю.И Горлов., А.А Чуйко и др. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов, К.: ВЕК +, 1999. – 240 с.
12. Stewart J.J.P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more Main Group Elements // *J. Mol. Model*. – 2004. – V. 10. – P. 155-164.

13. Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculation // Chem. Rev. – 1986. – V. 86, N. 4. – P. 681-696.
14. A.A. Granovsky Firefly version 8.1.0.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
15. А.М. Дацюк, И.Г. Сидоренко, В.В. Лобанов Мультиплетные состояния углеродных нанотрубок с открытыми портами: квантовохимические исследования // Химия, физика и технология поверхности. - 2007. - Т. 13. - С. 239-243.

КАРТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ДЕФЕКТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ ТИПА (8,0): КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.М. Дацюк, М.И. Терембинская, В.В. Лобанов

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: andriy-datsyuk@ukr.net

Исходя из волновой функции, полученной квантово-химическими расчетами свойств углеродной нанотрубки типа (8,0) с дефектами вакансионного типа построены карты распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) в плоскостях, проходящих через диаметр нанотрубки и перпендикулярно к нормали проведенной через точечный дефект. Показано, что характер распределения потенциала почти неизменный во всех случаях размещения вакансий: снаружи и внутри стенок углеродных нанотрубок имеются области отрицательных значений потенциала, в то время как участки у входа в нанотрубку характеризуются его положительными значениями. Размещение дефектов вблизи порта углеродной нанотрубки (в первом гексагональной поясе) влечет значительный (до 50%) рост отрицательных значений МЭСП (от -20 ... -24 кДж/моль до -32 ... -34 кДж/моль) в середине УНТ вблизи ее порта. Такое влияние дефекта типа вакансии создает предпосылки для синтеза УНТ с заданными свойствами.

MAPS OF THE DISTRIBUTION OF MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIAL IN DEFECTIVE CARBON NANOTUBE (8.0): QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION

A.M. Datsyuk, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

Maps of the distribution of molecular electrostatic potential (MESP) in planes passing through the nanotube diameter and perpendicular to the normal drawn through the point defect were constructed based on the wave function, obtaining due to quantum-chemical calculations of properties carbon nanotube type (8.0) with defects of the vacancy type. It is shown that the distribution is nearly constant in all cases of placement vacancies: the outside and inside of walls of the carbon nanotubes are negative values, while the area near the entrance to the nanotube characterized by its positive values. Accommodation near port's defects of carbon nanotubes (in the first hexagonal zone) causes considerable (50%) growth MESP negative values (-20 ... -24 kJ / mol to -32 ... -34 kJ / mol) in the middle of carbon nanotube nearby port. Such vacancy defects create conditions for the synthesis of carbon nanotubes with predetermined properties.