

О. В. Михайленко, С. В. Іванов, Ю. І. Прилуцький

Структура і термічна стабільність інтеркальованих молекулярним азотом вуглецевих нанотрубок

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. А. Макарою)

Теоретично досліджено характер розташування молекул азоту (N_2) в двостінній вуглецевій нанотрубі (ДВНТ). Встановлено, що система, в якій N_2 адсорбується на зовнішній поверхні ДВНТ, є менш стабільною, тоді як взаємодія молекулярного азоту зі стінками внутрішньої ДВНТ підвищує стійкість системи. Характерною особливістю міжтрубного простору ДВНТ є досить низька концентрація молекул азоту в ній. Знайдено, що система N_2 -ДВНТ є досить стійкою при підвищеній температурі (до ~ 600 К), однак при подальшому нагріванні спостерігається поступове руйнування структури інтеркаляту.

Підвищений інтерес до вуглецевих нанотрубок (ВНТ) пов'язаний з можливістю їх ефективного використання у різноманітних нанотехнологіях. Малі розміри, мала молекулярна маса, велика питома поверхня та унікальна геометрична структура ВНТ визначають їх незвичні властивості — високу міцність, гнучкість, тепло- і електропровідність, хімічну активність [1, 2], які досить легко варіювати зовнішніми чинниками. У цьому контексті особливий інтерес становить модифікація ВНТ шляхом допування (легування/інтеркалювання) різними хімічними атомами/молекулами, що призводить до поліпшення (в сенсі функціональності) їх механічних та електричних властивостей, як результат регульованої зміни конфігурації атомної та електронної підсистем цих наноструктур. Зокрема, відомо, що допування ВНТ азотом викликає появу електронних донорних станів у зоні провідності поблизу рівня Фермі [3], в результаті чого істотно змінюється їх морфологія, міцність, електропровідність та хімічна активність [4–7]. Азотовмісні ВНТ особливо цікаві, оскільки вони виявляють металеві властивості, незалежно від їх хіральності [8]. Отже, встановлення взаємозв'язку структура–властивість цих наносистем є важливим завданням матеріалознавства.

У роботі [9] були синтезовані багатостінні ВНТ, які містили як атомарний, так і молекулярний азот (його концентрація становила від 10 до 25%), що було безпосередньо підтверджено методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та електронних енергетичних втрат. У попередніх наших роботах [10, 11] теоретично досліджено характер розташування атомів азоту — (1) графіто- та піридиноподібні структури легованої одностінної ВНТ (ОВНТ) та (2) інтеркалятів всередині, між внутрішніми стінками і поблизу зовнішньої поверхні двостінної ВНТ (ДВНТ), а також термостабільність цих наносистем.

Метою цієї роботи було розрахувати оптимальну структуру (конфігурацію) інтеркальованої молекулярним азотом ДВНТ, а саме, розташування молекул N_2 одна відносно одної та відносно атомів вуглецю, взаємне розташування ОВНТ при присутності N_2 між ними, а також поведінка азоту у міжтрубному просторі та системи в цілому при зміні температури.

Модель. За вихідну структуру взято ДВНТ, яка описується будовою (5,5)@(10,10), із загальною кількістю 270 атомів вуглецю по 90 і 180 атомів, відповідно, відстань між якими становить 0,3387 нм. В середині кожної з них і на зовнішній поверхні більшої (10,10) ОВНТ було лінійно (паралельно осі симетрії C_∞) розміщено по вісім молекул N_2 . Відстань між внутрішньою (5,5) (вкладеною) та зовнішньою (10,10) ОВНТ — 0,342 нм.

У моделі, що розглядається, потенціал взаємодії між молекулами азоту $F = -U'(d)$ (похідна за відстанню взаємодії d) [12] безпосередньо стикувався з парним потенціалом високої енергії збурень молекул N_2 [13] і описувався рівнянням Борна–Майєра

$$U = \frac{AN_A|Z_+Z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right), \quad (1)$$

де N_A — число Авогадро; e — заряд електрона; R_0 — найменша відстань між частинками, що мають протилежні заряди Z_+ і Z_- ; A — константа Маделунга; ρ — параметр відштовхування; ϵ_0 — відносна діелектрична проникність середовища. Потенціал включає в себе диполь-дипольну та диполь-квадрольну взаємодію та нульову енергію кристалічної ґратки і характеризується в межах 0–0,5660 нм ефективного радіуса взаємодії.

Взаємодія атомів вуглецю описувалася потенціалом Терсоффа–Бренера [14] з радіус-вектором 0,21 нм

$$U^{TB} = \sum_i \sum_{j \geq i} (V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})), \quad (2)$$

де r_{ij} — відстань між найближчими сусідніми атомами i та j ; b_{ij} — порядок зв'язку між атомами i та j . Значення функції b_{ij} залежить від атомного оточення та валентного кута для атома i і використовуються для визначення енергії зв'язку. Екрановані кулонівські функції міжатомного відштовхування V^R і притягання V^A використовують для опису парного відштовхування з обмеженим радіусом ковалентної взаємодії. Потенціал U^{TB} враховувався разом з парним потенціалом Зіглера–Бірзака–Літмарка (ZBL) [13]

$$V(r) = \frac{Z_1Z_2}{r} \varphi(r), \quad (3)$$

де Z_1 і Z_2 — заряди ядер атомів; r — міжатомна відстань; функція екранування $\phi(r)$ має вигляд:

$$\varphi(r) = \sum_i A_i e^{-b_i r/a_i}. \quad (4)$$

Тут A_i , b_i та a_i — наперед визначені параметри.

Довжини С–С зв'язків у ДВНТ становили 0,139 нм, а взаємодія між атомами N_2 –С описувалася парним потенціалом Леонарда–Джонса (“потенціал 6–12”) [15] з потенціальною енергією взаємодії 0,12 еВ

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (5)$$

де r — відстань між центрами частинок; ϵ — глибина потенціальної ями; σ — відстань, при якій енергія взаємодії дорівнює нулю.

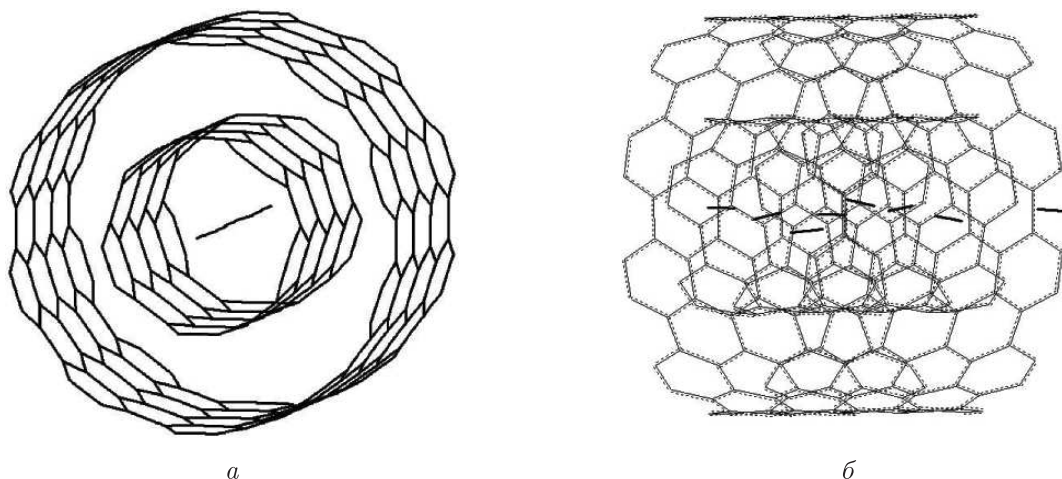


Рис. 1. Розрахована оптимальна геометрична модель системи “N₂-ДВНТ” при внутрішній інтеркаляції: *a* — вихідна структура; *б* — кінцева структура

Модельований період проведення одного каскаду збурень становив 2 пс, а закон збереження енергії у кожному розрахунковому циклі корелювався в межах 0,15%. Початкові координати молекул азоту були вибрані відповідно до закону випадкових чисел.

Для вирішення вищевказаного завдання були застосовані такі методи чисельного моделювання, як метод молекулярної механіки ММ+, напівемпіричний РМЗ та Monte-Carlo.

Результати дослідження та їх обговорення. В результаті проведеного структурного дослідження були встановлені такі факти. По-перше, система ДВНТ з 8 молекул N₂, розміщених в середині (5,5) ОВНТ, є стійким інтеркалятом при нормальній, а також при підвищеній температурі, і зазнає деструкції у проміжку температур 730–750 К і вище, яка характеризується екструзією однієї молекули азоту при статистично незмінних геометричних параметрах ДВНТ (безсумнівно, відбуваються коливання валентних зв’язків і двограних кутів у межах $\leq 5\%$). Відстань між молекулами N₂ і стінкою (5,5) ОВНТ становить $0,2237 \pm 0,0050$ нм, що вказує на ван-дер-ваальсівську взаємодію між ними (див. рис. 1; рис. 4, крива 1).

По-друге, стійкість системи ДВНТ з адсорбованим N₂ на зовнішній поверхні (10,10) ОВНТ (див. рис. 2; рис. 4, крива 3) є нижчою, ніж у попередньому випадку: деструкція (десорбція) спостерігається при температурах 580–600 К, екструзії зазнає більша половина інтеркаляту — 5 молекул N₂. Десорбція протікає ступінчато і прогнозовано (по одній молекулі азоту) зі збереженням конфігурації (10,10) ОВНТ в межах статистичних коливань кристалічної ґратки, у тому числі й крайових вуглецевих атомів ОВНТ.

Важливим фактом є те, що інтеркаляція азотом міжтрубного простору ДВНТ є маловірогідною (див. рис. 3; рис. 4, крива 2). Навіть при незначній зміні температури екструзія N₂ є самочинною. Десорбція міжтрубного інтеркаляту є термодинамічно дозволеним процесом навіть при кімнатній температурі.

Отримані результати можна пояснити π - π взаємодією електронної системи N₂ з квазіароматичною поверхнею ДВНТ, позитивна гауссова кривизна якої породжує донорні властивості, а негативна є причиною появи акцепторних властивостей поверхні ДВНТ. Неможливість інтеркаляції азоту у міжтрубний простір ДВНТ зумовлена одночасним впливом на молекулу N₂ протилежних чинників — електронних ефектів акцептора і донора.

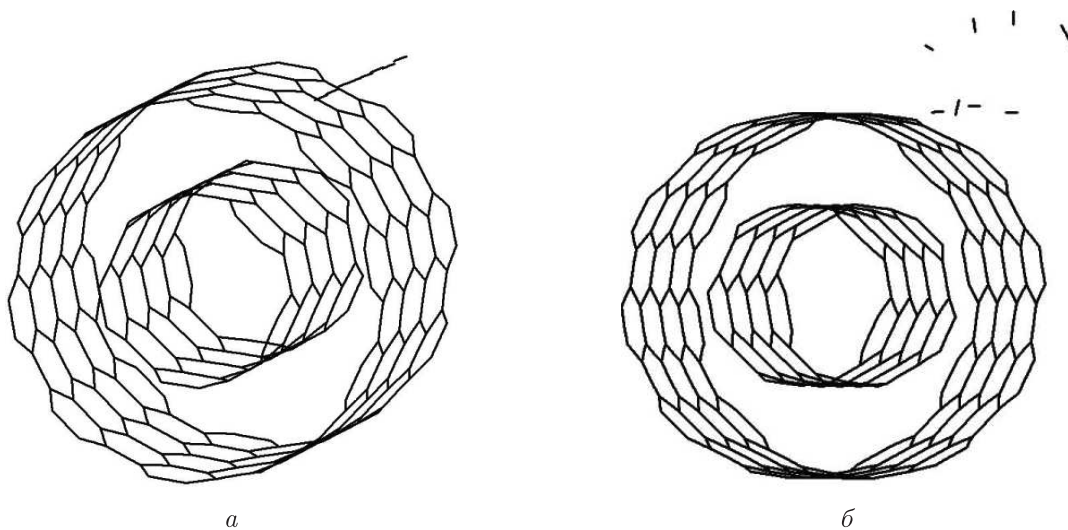


Рис. 2. Розрахована оптимальна геометрична модель системи “N₂-ДВНТ” при зовнішній сорбції: *a* — вихідна структура; *б* — кінцева структура

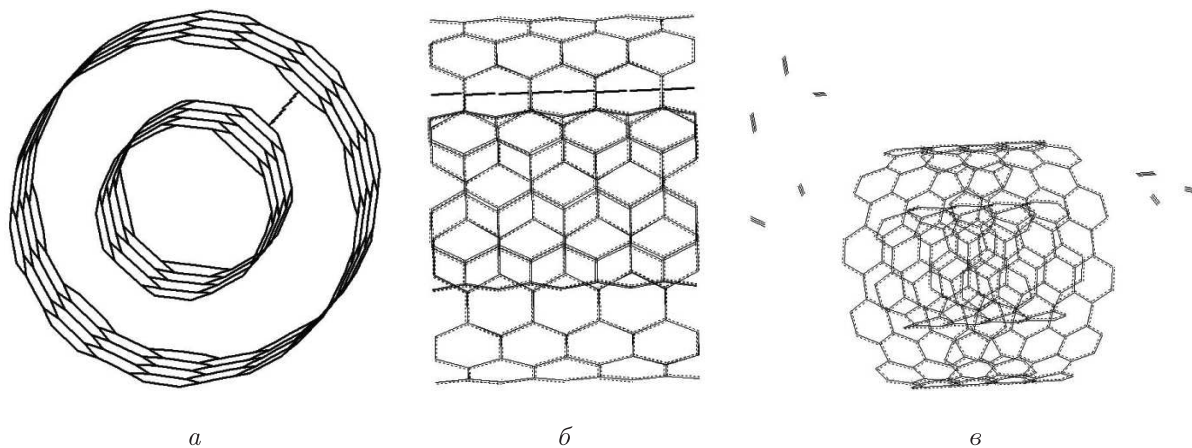


Рис. 3. Розрахована оптимальна геометрична модель системи “N₂-ДВНТ” при інтеркаляції міжтрубного простору: *a, б* — ортогональні проекції вихідної структури; *в* — кінцева структура

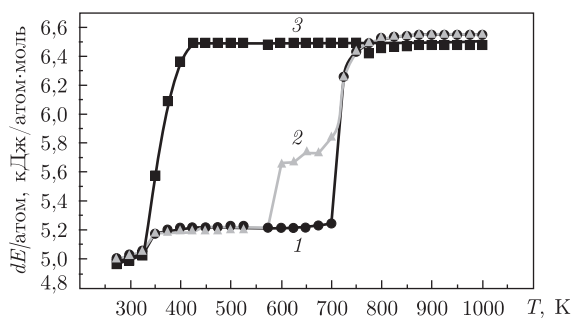


Рис. 4. Енергетична залежність модельних систем “N₂-ДВНТ” від температури: *1* — N₂ всередині ДВНТ; *2* — N₂ у міжтрубному просторі ДВНТ; *3* — N₂ поблизу зовнішньої поверхні ДВНТ

Таким чином, в результаті проведених розрахунків знайдено, що система “N₂-ДВНТ” із зовнішньою сорбцією молекулярного азоту є досить стійкою при підвищеній температурі (до ~580–600 К), що забезпечує надійність і стабільність перебігу процесу синтезу інтеркаляту в звичайних для цієї процедури умовах. Однак при подальшому нагріванні (вище 600 К) спостерігається поступова десорбція поверхневого азоту в кількості ~50%, тоді як “внутрішній” інтеркалят (молекулярний азот всередині ДВНТ) є стійким і при значно вищих температурах, що добре узгоджується з експериментальними даними [9]. Нарешті, інтеркаляція азотом міжтрубного простору ДВНТ є маловірогідною.

1. *Harris P. J. F.* Carbon nanotubes and related structures. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. – 302 p.
2. *Елецкий А. В.* Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физ. наук. – 2007. – **177**, № 3. – С. 233–272.
3. *Czerw R., Terrones M., Charlier J. C. et al.* Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes // Nano Lett. – 2001. – **1**. – P. 457–460.
4. *Nevidomskyy A., Csanyi G., Payne M.* Chemically active substitutional nitrogen impurity in carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **91**. – P. 105502–1–105502–4.
5. *Nemes-Incze P., Daroczi N., Sarkozi Z. et al.* Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2007. – **9**. – P. 1525–1529.
6. *Van Dommele S., Romero-Izquierdo A., Brydson R. et al.* Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes // Carbon. – 2008. – **46**. – P. 138–148.
7. *Koos A., Dowling M., Jurkschat K. et al.* Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition // Ibid. – 2009. – **47**. – P. 30–37.
8. *Lim S., Elim H., Gao X. et al.* Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**. – P. 045402-1–045402-6.
9. *Enouz S., Bantignies J., Babaa M. et al.* Spectroscopic study of nitrogen doping of multiwall carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotech. – 2007. – **7**. – P. 1–4.
10. *Кондратенко Л., Михайленко О., Прилуцький Ю. та ін.* Азотовмісні вуглецеві нанотрубки: способи одержання, властивості та перспективи застосування // Успехи физ. наук. – 2010. – **11**, № 4. – С. 369–411.
11. *Mykhailenko O., Prylutskyy Yu., Kondratenko L.* Structure and thermal stability of N-doped double-walled carbon nanotubes // Металлофиз. новейшие технол. – 2010. – **32**, No 11. – С. 1477–1483.
12. *Gades H., Urbassek H.* Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties // Nucl. Instr. Meth. – 1992. – **69**. – P. 232–234.
13. *Rapaport D. C.* The art of molecular dynamics simulation. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 237 p.
14. *Tersoff J.* Modelling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. – 1989. – **39**. – P. 5566–5568.
15. *Dorfman S., Mundim K. C., Fuks D. et al.* Snapshot of an electron orbital // Mat. Sci. Eng. C. – 2001. – **15**. – P. 191–201.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 30.06.2011

О. В. Михайленко, С. В. Иванов, Ю. И. Прилуцкий

Структура и термическая стабильность интеркалированных молекулярным азотом углеродных нанотрубок

Теоретически исследован характер расположения молекул азота (N_2) в двухстенной углеродной нанотрубке (ДУНТ). Установлено, что система, в которой N_2 адсорбируется на внешней поверхности ДУНТ, является менее стабильной, тогда как взаимодействие молекулярного азота со стенками внутренней ДВНТ повышает стабильность системы. Характерной особенностью межтрубчатого пространства ДУНТ является достаточно низкая концентрация молекул азота в ней. Найдено, что система N_2 -ДУНТ является достаточно стабильной при высоких температурах (до ~ 600 K), однако при дальнейшем нагревании наблюдается постепенное разрушение структуры интеркалята.

O. V. Mykhailenko, S. V. Ivanov, Yu. I. Prylutsky

Structure and thermal stability of carbon nanotubes intercalated by molecular nitrogen

Theoretical investigations of the location of nitrogen molecules (N_2) inside and outside double-walled carbon nanotubes (DWCNT) are performed. The nitrogen molecules form a rather strong coupling with the walls of nanotubes, with a clear correlation between the stability of the arrangement of intercalating molecules and the structure of DWCNT. When nitrogen intercalates through the interior of the internal nanotube, such a system is more stable; in this case, the interaction of nitrogen with the walls of the external nanotube is most unstable. Intermediate stability manifests itself in the intercalated system, in which a nitrogen molecule is localized between the walls of internal and external nanotubes. The N_2 -doped DWCNT system is sufficiently stable at elevated temperatures up to 600 K. At higher temperatures, the gradual breakup of the nitrogen-intercalated lattice is observed.