Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный технологический университет»

На правах рукописи

Лубкова Татьяна Александровна

# МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ, ДИФФУЗИОННЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЯДА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук Краснов Павел Олегович

Красноярск – 2015

# оглавление

Введение	4
Глава 1. Каркасные углеродные наноструктуры. История открытия,	
методы получения, свойства и перспективы применения	10
1.1 Открытие углеродных нанотрубок	11
1.2 Строение углеродных нанотрубок. Однослойные нанотрубки. Хиральность	12
1.3 Получение углеродных нанотрубок	16
1.4 Свойства и перспективы применения УНТ	20
1.5 Влияние метода синтеза и присутствия атомов металлов или металлических	ζ.
кластеров на сорбционную емкость УНТ	26
1.6 Фуллерены и эндоэдральные фуллерены	31
Глава 2. Методы расчёта структуры и свойств нанокластеров	35
2.1 Теория функционала плотности	35
2.2 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма	38
2.3 Приближение локальной плотности (LDA)	41
2.4 Обобщённое градиентное приближение (GGA)	42
2.5 Метод псевдопотенциала	43
2.5.1 Ультрамягкий псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt)	51
2.6 Метод теории функционала плотности в приближении сильной связи DFTB	И
его версия самосогласованного заряда DFTBA	53
2.7 Неэмпирическая молекулярная динамика	56
2.8 Метод упругой ленты	58
Глава 3. Исследование механизмов образования и сорбционных	
свойств каркасных углеродных наноструктур	59
3.1 Моделирование механизмов образования фуллеренов и эндоэдральных	
фуллеренов в плазме	59

3.2 Исследование сорбции и диффузии атомов водорода по поверхности	
углеродных нанотрубок	66
3.2.1 Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции	
водорода на углеродных нанотрубах	66
3.2.2 Численное моделирование процесса диффузии водорода по поверхности	
углеродных нанотруб	74
3.3 Изучение взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами скандия,	
титана, палладия и ванадия, а также диффузии атомов скандия и титана по	
поверхности УНТ	81
3.3.1 Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с одиночными	
атомами скандия, титана, палладия и ванадия	82
3.3.2 Исследование взаимодействия углеродных нанотрубок с двумя атомами	
металла.	84
3.3.3 Квантово-химическое изучение структур, содержащих пояс атомов	
металлов	86
3.3.4 Моделирование процесса диффузии атомов скандия и титана по	
поверхности УНТ	90
Выводы	65
Список литературы	100

#### введение

## Актуальность работы.

Открытие каркасных углеродных наноструктур – фуллеренов и нанотрубок – стимулировали поиск и получение на их основе наноматериалов с уникальными свойствами и сферой применения. Нанометровый масштаб и периодичность в одном измерении, присущая углеродным нанотрубкам (УНТ), обеспечило открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств [1-3]. Они могут послужить заменой функциональных частей в электронных и электромеханических компонентах электронной техники [4], быть основой для получения новых материалов, выступать в роли сорбентов и т.д.

Возможности использования нанотрубок неизмеримо возрастают при переходе от чисто углеродных к химически модифицированным нанотрубкам. При практическом использовании углеродных нанотрубок часто возникает необходимость в создании комплексных соединений последних с d-элементами для усиления проводимости материала, используемого в качестве электродов, мембран в топливных ячейках, элементов наноэлектроники (диодов, транзисторов), а также для создания крупномасштабных ансамблей из УНТ, где должны быть созданы переходы (туннельные и проводящие) в системе УНТ–УНТ через металлические частицы [5].

Одно время УНТ и комплексы УНТ с d-элементами рассматривались в качестве объектов для «чистой» водородной энергетики, вследствие возрастающей стоимости углеводородного топлива и экологических проблем в области транспорта. Высокая удельная поверхность УНТ, составляющая величину 1000 м<sup>2</sup>/гр и более, возможность заполнения внутренней полости и способность обратимо сорбировать газы привела к росту числа работ, направленных на создание аккумуляторов водорода и повышение их емкости [6-7]. Хотя процент сорбции водорода не удовлетворяет требованиям к материалам для хранения и

транспортировки водорода (согласно требованиям DOE (департамент энергии США), содержание водорода внутри материала аккумулятора должно быть не меньше 6.5 % (вес.)), потенциально интересно использование УНТ в качестве сенсоров. Также интересна модификация поверхности трубок переходными металлами с целью изменения их сорбционных свойств. Потенциально такие трубки могут использоваться не только в качестве сорбентов и химических сенсоров, но и в катализе, благодаря их развитой поверхности.

Что касается семейства фуллеренов, то они обладают не менее привлекательными свойствами (электронные и оптоэлектронные свойства, в частности, высокое сродство к электрону, а также возможность необычных химических реакций с их участием [8]). Более того, каркасная структура фуллеренов позволяет изменять их физические и химические свойства путем внедрения атомов или молекулярных кластеров небольшого размера [9, 10]. Как правило, внедренными атомами являются атомы металла. Такие структуры металлофуллеренами (ЭМФ). Эндоэдральные называют эндоэдральными металлофуллерены могут быть потенциальными кандидатами для применений в различных областях, таких как фотогальванические устройства, элементы наноэлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д. Относительная инертность углеродного каркаса ЭМФ делает эти соединения идеально подходящими для медицинских применений [11-15].

Несмотря на широкую область возможного применения каркасных углеродных наноматериалов, существует ряд нерешенных проблем, которые замедляют процесс внедрения этих материалов в нашу жизнь. До сих пор остается много вопросов о механизме формирования фуллеренов и ЭМФ [9,16], а также их термодинамической и кинетической стабильности, что является препятствием для синтеза материалов на их основе с заданными свойствами.

Для эффективного применения каркасных углеродных материалов в качестве сорбентов, химических сенсоров и катализаторов является необходимым исследовать возможность сорбции интересующих атомов на их поверхность. В связи с тем, что для практического применения наиболее ценным является

однородное покрытие, представляет интерес рассмотрение возможности получения такого покрытия. Для этого необходимо выяснить является ли образующаяся неоднородность фундаментальным свойством или это связано с технологией процесса нанесения атомов на поверхность. Понимание основ формирования покрытий поможет контролировать процесс его нанесения, в результате чего изменением параметров процесса можно будет добиться его однородности.

Синтез наноматериалов с заданными функциональными характеристиками требует не только развития методов их получения, но и теоретического изучения и понимания процессов, происходящих при получении новых структур. Основу этого составляют сведения об электронной структуре и природе межатомных взаимодействий в данных наноматериалах, получаемые с помощью современных вычислительных методов квантовой теории. Подобно тому, как в начале 90-х годов перед квантовой химией стояла задача прогнозирования свойств только углеродных нанотрубок, с которой она блестяще справилась, вызвав бурный рост экспериментальных исследований, в данный момент требуются расчеты существенно более сложных систем. Использование методов квантовой химии позволяет непосредственно моделировать эффекты изменения структуры и химического состава веществ, не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

## Цель и задачи работы.

Цель работы заключается в теоретическом изучении механизма формирования фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов, изучении строения комплексных соединений УНТ с атомами и молекулами водорода и атомами некоторых d-элементов (скандий, титан, ванадий, палладий), а также в определении физико-химических параметров процесса сорбции водорода и переходных металлов на поверхности углеродных нанотрубок.

В рамках общей проблемы в работе решались следующие задачи:

• Моделирование возможности формирования фуллеренов из димеров атомов углерода C<sub>2</sub> в присутствии атомов скандия с наличием или отсутствием буферного газа гелия при температурах 1500 и 2500 К.

• Квантово-химический анализ строения систем, состоящих из одиночных или парных атомов, а также кластеров некоторых d-элементов на поверхности УНТ различной хиральности;

• Теоретическое исследование строения систем, состоящих из атомов или молекул водорода на поверхности УНТ, а также исследование возможности диссоциативной хемосорбции молекулы водорода на поверхности УНТ;

• Моделирование эффектов адсорбции и диффузии атомов водорода и некоторых d-элементов на поверхности УНТ;

• Анализ особенностей химической связи, электронного строения и других параметров моделируемых структур на основе УНТ.

#### Научная новизна.

• Выявлены факторы, влияющие на формирование фуллеренов и ЭФМ.

• Получены геометрические данные и значения энергии связи углеродных нанотрубок различной хиральности и диаметра с адсорбированными на их поверхности атомами некоторых d-элементов (скандий, титан, ванадий, палладий) в различных положениях. Получены зависимости энергии связи и энергии активации атомов скандия и титана от радиусов нанотрубок для хиральностей типа «armchair» и "zigzag". Для этих же атомов выявлено влияние проводящих свойств, хиральности и диаметра УНТ на энергию связи и барьеры диффузии.

• Рассчитаны энергетические и геометрические параметры диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ различной хиральности и диаметров.

• Рассчитаны геометрические (длины и углы связей) и энергетические параметры для комплексов УНТ с кластерами скандия и титана.

Кроме того, в данной работе проводился расчет физико-химических параметров процесса диссоциативной хемосорбции водорода и его диффузии по поверхности углеродной нанотрубки.

#### Практическая значимость.

С помощью квантово-химического анализа можно оценить параметры химических связей, термодинамическую стабильность соединений, возможность протекания физико-химических процессов адсорбции и диффузии, определить их эффективность, а также получить параметры процессов (константы скоростей и константы равновесия), не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

#### Методы исследования.

Процесс численного моделирования формирования фуллеренов проводился с помощью прямой квантово-химической молекулярной динамики (QM/MD) в рамках метода функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB) [17-18]. Исследование структуры и свойств УНТ, выполненное в настоящей работе, проводилось методом функционала плотности (DFT) [19-20] с градиентными поправками (PBE) с использованием лицензионного пакета VASP (Vienna Abinitio Simulation Package) [21-23]. Данная программа для проведения ab-initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта [24].

## Положения, выносимые на защиту:

1. Моделирование методом MD-DFTB процесса образования фуллерена в плазме при различной температуре, первоначально состоящей из димеров атомов углерода, с различной концентрацией буферного газа (гелия) и различного количества атомов скандия.

2. Расчет параметров диффузии (энергетические барьеры, константы перескока) атома водорода по поверхности УНТ с хиральностью (n,0) и (n,n).

3. Значения энергии связи и строение соединений атомов 3d-металлов (ванадий, титан, палладий и скандий) с УНТ различной хиральности ((n,0) и (n,n)).

4. Зависимости энергии связи УНТ с атомами Sc и Ti данных атомов по поверхности нанотрубки от радиуса нанотрубки семейств (n,0) и (n,n).

5. Геометрические и энергетические параметры диффузии атомов Sc и Ti по поверхности УНТ с хиральностью (n,0) и (n,n).

6. Значения энергии связи и геометрические параметры в комплексах между кластерами d-элементов Sc и Ti, равномерно покрывающих УНТ семейств (n,0) и (n,n).

#### Апробация результатов работы.

Основные положения диссертации были представлены на: 5-й всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века—будущее российской науки», Ростов-на-Дону, 2007; открытом конкурсе на лучшую научную работу магистров 2009 по направлению «Технологии наноматериалов», г. Казань, 2009; VI Всероссийской конференции по химии Менделеев-2012, Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012 года; международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: проспект Свободный», г. Красноярск, 2015

## Публикации.

По теме диссертации опубликованы 6 статей, 4 из которых в рецензируемых научных журналах списка ВАК. Список основных работ приводится в конце автореферата.

## Объем и структура работы

Диссертация изложена на 123 печатных страницах, содержит 16 рисунков, 11 таблиц. Библиография включает 240 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

#### Краткое содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации. Проведен анализ работ по синтезу, исследованиям свойств и материаловедению фуллеренов, углеродных нанотрубок, в том числе химически модифицированных. Проанализированы работы по теме сорбции водорода d-элементами.

Во второй главе описаны использованные в работе методы. Приведена теория функционала плотности, метод псевдопотенциала.

В третьей главе изложены результаты ab initio исследований.

В основных выводах сформулированы результаты работы.

# ГЛАВА 1. КАРКАСНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Открытия квазинульмерных (0D, фуллерены) [25] и квазиодномерных (1D, нанотрубки) [26] аллотропов углерода и создание на их основе наноматериалов с необычными свойствами [27-31] относятся к наиболее выдающимся достижениям физикохимии последнего периода. В частности, нанотрубки (HT) стали символом быстро развивающихся нанотехнологий [32], которые идут на смену микротехнологиям, базирующимся на тонких слоистых материалах. Уникальный набор свойств, присущий углеродным нанотрубкам (УНТ), определил их широкие перспективы в производстве изделий микро - и наноэлектроники (нанодиодов, транзисторов, элементов памяти, логических схем и т.д.) [33-36].

Синтез нанотрубок явился основой развития ряда новых направлений фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии наноматериалов. Трубки стали идеальными модельными объектами для изучения одномерных процессов диффузии, фазовых превращений и химических реакций («химия в трубках»). Значительные успехи достигнуты в получении обширного класса новых нанотубулярных материалов на основе или с участием УНТ – плотных пленок (т.н. «нанобумага») и различных композитов [27-32].

Не менее привлекательны и эндоэдральные фуллерены, состоящие из молекулы фуллерена с внедренными внутрь углеродного каркаса одним или несколькими атомами металла (их называют эндоэдральными металлфуллеренами, далее, «ЭМФ»), или возможно группой атомов неметалла ЭМΦ являются перспективными (углерод, азот). материалами с рядом потенциально интересных приложений, связанных с магнетизмом. сверхпроводимостью и нелинейными оптическими свойствами [37-38]. Такие материалы могут применяться в фотогальванических устройствах, элементах

наноэлектроники, а также в медицинских целях (антиоксиданты, носители атомов радиоактивных изотопов и другое) [11-15].

На сегодняшний день остается много вопросов касательно механизмов образования каркасных углеродных материалов, а также активно ведутся работы по изучению свойств этих материалов.

#### 1.1 Открытие углеродных нанотрубок

Точную дату открытия углеродных нанотрубок назвать затруднительно. Общеизвестен факт наблюдения структуры однослойных нанотрубок японским профессором Сумио Идзима в 1991 г.[26], как побочных продуктов синтеза фуллерена С<sub>60</sub>, однако существуют и более ранние свидетельства открытия этих образований. Так, например в 1974—1975 гг. Эндо и др. [39] опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 Å, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено.

В 1992 г. в журнале «Nature» [40] была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в 1953 г., а годом ранее, в 1952, в статье советских ученых Радушкевича и Лукьяновича [41] сообщалось об электронномикроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Эти исследования также не были продолжены.

Кроме того, существует множество теоретических работ, в которых предсказывалось существование данной аллотропной формы углерода. В своей работе [42] химик Джонс (Дедалус) размышлял о свернутых трубах графита. В работе Л. А. Чернозатонского и др. [43], вышедшей в тот же год, что и работа Ииджимы, были получены и описаны углеродные нанотрубки, а М. Ю. Корнилов не только предсказал существования однослойных углеродных нанотруб в 1985 г., но и высказал предположение об их большой упругости [44].

В любом случае, открытие каркасных углеродных наноструктур, в том числе нанотрубок, вызвали шквал теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению их свойств. Интерес к данным структурам не угасает и по сегодняшний день.

После официального открытия углеродных фуллеренов и нанотрубок были начаты интенсивные работы по поиску и получению их аналогов для иных веществ и неорганических соединений. Вскоре после синтеза углеродных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. [26] и первого сообщения [45] о получении неорганических  $(WS_2)$ нанотрубок последовали многочисленные экспериментальные и теоретические исследования полых цилиндрических наноструктур. Были синтезированы нанотрубки (и родственных наноструктуры – наноленты, наностержни, нанопровода и т.д.) различных неорганических систем: MoS<sub>2</sub> [46]; BN [47], SiO<sub>2</sub> [48]; TiO<sub>2</sub> [49], VO<sub>x</sub> [50], NiCl<sub>2</sub> [51]; NbSe<sub>2</sub> [52], Au [53], Со и Fe [54]; CdS [55], CdSe [56], ZnS [57], NiS [58], Cu<sub>5.5</sub>FeS<sub>6.5</sub> [59], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [60], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ga2O<sub>3</sub> [61], GaN [62]; ZrS<sub>2</sub> и HfS<sub>2</sub> [63], NbS<sub>2</sub> и TaS<sub>2</sub> [64], оксиды Er,Tm,Yb,Lu [65], ZnO [66], BaTiO<sub>3</sub> и PbTiO<sub>3</sub> [67], Cu и Ni [68], Te [69], ReS<sub>2</sub> [70], кремнивые нанотрубки [71].

1.2 Строение углеродных нанотрубок. Однослойные нанотрубки.
 Хиральность

Углеродная нанотрубка – это молекула, состоящая из большого числа атомов углерода, представляющая собой трубку с диаметром около нанометра и длиной от сотни нанометров до десятка нанометров.

Углеродные нанотрубки [26] с низкодефектной структурой были обнаружены в продуктах электродугового испарения графита в 1991 г. Задолго до этого аналогичные нанотрубки, но с высокой степенью дефектности структуры, которые, в то время, называли трубчатыми графитовыми нитями, неоднократно наблюдали в твердых продуктах пиролиза углеводородов, протекающего на металлических катализаторах.

Углеродные нанотрубки имеют в качестве основного элемента свернутый в бесшовный цилиндр графеновый лист. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики [72]. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рисунке 1 [73], где показана часть графитовой плоскости и возможные направления сворачивания. Идеализированная приведены ee нанотрубка не образует ШВОВ при сворачивании И заканчивается полусферическими вершинами, содержащими наряду С правильными шестиугольниками шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.



Рисунок 1 – Часть графитовой поверхности, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n), указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рисунке 1. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла *α* между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать ее диаметр. [74]

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр D. Указанная связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi},\tag{1}$$

где  $d_o = 0,142$  нм - расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности (m, n) и углом  $\alpha$  дается соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}.$$
(2)

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы  $\alpha = 0$  («armchair» конфигурация) и  $\alpha = 30^{\circ}$  («zigzag» конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям (m, 0) и (n, n) соответственно. Структуры нанотрубок [73], отвечающие «armchair» и «zigzag» конфигурациям, показаны на рисунке 2 .(a, б). На рисунке 2в приведена структура нанотрубки с индексами хиральности (10, 5).



Способ свёртывания нанотрубок: (a) свертывание под углом a = 0 (armchair); (б) угол a = 30° (zigzag); (в) нанотрубка с индексами хиральности (10, 5) Рисунок 2 – Иллюстрация хиральности нанотрубок

Существует углеродных нанотрубок: два вида одностенные И многостенные. Предполагается также существование многослойных нанотрубок (МНТ) в виде свернутого в цилиндрическую спираль графенового листа (свиток) [75]. Одностенные нанотрубки (ОНТ) представляют собой замкнутые сетки, построенные из квази-sp<sup>2</sup>-гибридизованных углеродных атомов. Сетка состоит из гексагональных ячеек на боковой поверхности цилиндра и, в случае закрытых ОНТ, гексагональных и пентагональных ячеек, расположенных только на торцевых полусферах. Диаметры и длины ОНТ варьируют в пределах 0.8-5 нм (в основном ~1-2 нм) и 1-500 микрон (чаще всего ~5-50 мкм) соответственно. Углеродные ОНТ характеризуются относительно узким распределением по диаметрам, что контрастирует с активированными углями, в которых размеры макро-, мезо- и микропор отличаются в сотни раз, причем в макропорах обеспечивается адсорбция только одного слоя водорода. Для ОНТ характерно образование достаточно прочных молекулярных агрегатов (их называют пучками,

жгутами, и т. п.), в которых оси отдельных ОНТ располагаются параллельно друг другу. Наименьшее расстояние между углеродными стенками соседних ОНТ в пучках составляет 0.32 нм. Это значение близко к величине Ван-Дер-Ваальсовой щели между отдельными слоями в графите и может быть изменено путем введения неорганических или органических интеркалянтов, поверхностноактивных веществ или химической модификацией цилиндрической поверхности НТ. [76]

1.3 Получение углеродных нанотрубок

Существует три основных способа получения углеродных нанотрубок: дуговой, лазерной абляции и пиролиз углеводородов.

Наиболее широко распространенный метод получения углеродных нанотрубок использует термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия [26]. Подобным методом были получены фуллерены, но метод, использованный в 1991 г. японским ученым С. Иджимой [26], отличался от метода получения фуллеренов тем, что электроды не входили в соприкосновение между собой, а находились на некотором расстоянии друг от друга во время горения дуги. В этих условиях испаряющийся с анода конденсируется преимущественно углерод на катоде В виде осадка цилиндрической формы.

Этот метод позволяет получить нанотрубки в количестве, достаточном для детального исследования их физико-механических свойств. В дуговом разряде постоянного тока с графитовыми электродами происходит интенсивное термическое распыление материала анода при напряжении 15-25 В и токе в несколько десятков ампер, межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров и давлении Не в несколько сот Торр. Продукты распыления, содержащие, также частицы графита и некоторое количество фуллеренов, осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры и на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. При использовании этого метода образуются

преимущественно многослойные нанотрубки. Расстояния между слоями в МНТ близки к межслоевому расстоянию в графите. Внешний диаметр электродуговых МНТ составляет 5-40 нм (чаще всего ~ 15 нм), внутренний – 0.8-5 нм (в основном 1-2 нм), а длина - 0.5-7 мкм [73].

В 1995 году появилось сообщение о синтезе УНТ методом распыления графитовой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного газа [77]. Получающийся в результате лазерного испарения пар попадает в поток инертного газа и выносится из высокотемпературной области в низкотемпературную, где осаждается на охлаждаемой водой медной подложке. Также как и в дуговом методе получается несколько видов конечного материала. Процентный выход УНТ резко меняется в зависимости от катализатора. Так, например, в работе [78] было показано, что при температуре 1200 °С можно получить хороший выход ОНТ (более 50 %) при использовании в качестве катализаторов Ni или смесь Co и Ni, использование Pt дает очень низкий выход УНТ, а при использовании Cu или Nb нанотрубки вообще не образуются.

Кроме того, в случае каталитического синтеза в смеси продуктов присутствуют металлические частицы. Содержание углеродных НТ в продуктах синтеза не превышает 20-70 % (для разных методов), и очистка от примесей во всех случаях является наиболее трудоемкой стадией при получении чистых обеспечивающий удаление HT. Один из методов очистки, углеродных катализатора примесей металлического И углеродных ИЗ материала, получающегося при лазерном синтезе однослойных углеродных нанотрубок, заключается в комбинации процессов, а именно, процесса хорошо известной обработки ОНТ кипячением в кислоте и процесса двухстадийного газофазного окисления ОНТ [79-81]. При низких температурах скорость окисления ОНТ кислородом воздуха зависит от содержания в образце металла. Чистота образца контролируется методами сканирующей и туннельной электронной микроскопии (ТСМ и ТЭМ соответственно), электронного микрозонда и электронной спектрофотометрии в УФ, видимой и ближней ИК-области. Относительная интенсивность электронных переходов в ближней ИК- области в сочетании с УФ-

поглощением при 400 нм может служить полезным индикатором перестройки рэлектронной плотности стенок ОНТ, как результата процессов замещения и/или окисления, протекающих на поверхности ОНТ в ходе их выделения. Высокая степень очистки ОНТ достигается путем комбинирования термического отжига на воздухе при 743 К (50 мин) при вращении продукта синтеза с последующей обработкой его соляной кислотой (24 ч). Выход ОНТ с чистотой 96 % и содержанием металла <1 масс. % составляет 25-30 %.

Так же широко используется способ получения УНТ, основанный на использовании процесса разложения ацетилена в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов используются частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером в несколько нанометров.

Сущность метода состоит в разложении углеводородного газа на поверхности металлической частицы с освобождением водорода и углерода, который растворяется в частице. Растворенный углерод диффундирует через частицу и выделяется на другом ее конце, образуя нанотрубки. В общем, длина нанотрубки зависит от продолжительности процесса роста. Синтез нанотрубок проводится при температуре ниже точки плавления металла, таким образом, каталитическая частица находится в твердой форме. Рост нанотрубки может определяться как объемной диффузией, так и поверхностной диффузией атомов углерода вокруг металлической частицы. Снижение или увеличение выхода нанотрубок увеличением скорости подачи газообразных С компонентов объясняется участием промежуточных продуктов термических превращений исходных веществ в процессе роста трубок. [82]

Метод химического осаждения из газовой фазы используется для синтеза как однослойных [83-84], так и многослойных [85] нанотрубок, вертикально ориентированных нанотрубок [86-88], а также, наряду с другими методами [89-91], нанотрубок с контролируемым диаметром [92] и длиной [93-94]. Хотя нанотрубки, изготовленные этим методом более дефектны, важным преимуществом этого метода по сравнению с двумя предыдущими является возможность нанесения нанотрубки непосредственно на проводящую подложку.

Ансамбли высокоориентированных монодисперсных углеродных нанотрубок можно получить "темплатным" методом, в основе которого лежит осаждение углеродного пара в порах алюминиевой мембраны – шаблона [95]. Диаметр образующихся углеродных HT определяется диаметром пор шаблона. Отличительной чертой "темплатного" метода синтеза НТ является возможность получения ансамблей однородных углеродных НТ с открытыми концами. Мембрана с синтезированными в ее порах углеродными НТ выдерживается в растворе (или смеси растворов)  $H_2PtCl_6$  или  $H_2PtCl_6+RuCl_3$  и восстанавливается водородом. Особенностью данного метода синтеза углеродной мембраны, в состав которой входят нанотрубки, заполненные нанокластерами металлов, является их осаждение только на внутренней поверхности углеродной НТ. Следует отметить, что углеродная мембрана, состоящая из нанотрубок, наночастицами электроактивных металлов (Pt, Ru, Pt/Ru), заполненных используется, как для электрокатализа восстановления кислорода и окисления метанола, так и катализа газофазных превращений углеводородов (в последнем случае каталитически активными являются кластеры железа). Кластеры железа, нанотрубки канале углеродной мембраны, находящиеся В выступают катализаторами газофазного разложения углеводородов и роста внутри канала нанотрубок, ориентация и размеры которых определяются "темплатной" углеродной НТ.

Использование метода разложения химических веществ и осаждения углеродного пара в условиях микроволнового электронного циклотронного резонанса (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, ECR-CVD) [96] вместо высокотемпературного термического разложения углеводородов или полимерных композиций позволяет получить (с алюминиевой мембраной в качестве темплаты) быстро и в большом количестве вертикально выстроенные аморфные углеродные нанотрубки на основе углеводород-содержащих газов, например, ацетилена. Метод ECR-CVD обеспечивает высокую плотность плазмы при низкой рабочей температуре, высокую скорость осаждения, меньшее ионное повреждение образующегося углеродного материала и отсутствие в нем

примесей. В структуре полученных таким образом углеродных нанотрубок по данным ИК-спектроскопии должны присутствовать sp<sup>3</sup>-гибридизованные CH<sub>2</sub>– группы.

ОНТ можно также получить каталитическим диспропорционированием CO (катализатор - Ni, Co, Fe, Mo и т.д.) [97]. По разработанной Р. Смолли с сотрудниками технологии [98] можно получать килограммы одностенных нанотрубок. По данному методу поток CO с небольшим количеством  $Fe(CO)_5$  под давлением 1-10 атм. пропускается через нагретый до 800-1200°C реактор. Кластеры железа, являющиеся катализаторами и центрами роста одностенных нанотрубок, образуются при термическом разложении карбонила железа  $Fe(CO)_5$  в нагретом потоке CO. Процесс можно проводить непрерывно, а выход и диаметр нанотрубок можно варьировать путем изменения параметров. Выход максимален при 1200°C и 10 атм., процесс можно масштабировать.

## 1.4 Свойства и перспективы применения УНТ

Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Они имеют прекрасную теплопроводность, стабильны химически. Вследствие кривизны поверхности, они более реакционноспособны, чем графит.

Углеродные нанотрубки – это идеальное плато для синтеза разнообразных стабильных наноструктур с различными диаметром, толщиной и длиной. Несмотря на кажущуюся хрупкость, нанотрубки на редкость прочный материал, как на растяжение, так и на изгиб [99-100]. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки, не разрушаются, а просто-напросто перестраиваются.

Благодаря своим уникальным физическим свойствам, углеродные нанотрубки в перспективе могут иметь множество применений в разнообразных технологиях. Нанотрубки склонны крепко слипаться между собой, формируя наборы («канаты», волокна), состоящие из металлических и полупроводниковых

нанотрубок. Такие структуры, согласно теоретическим расчетам, имеют механическую прочность на два порядка больше, чем такие же стальные конструкции. И что немаловажно, обладая такой большой прочностью, они имеют плотность на порядок меньше, чем у той же стали. [29] Что касается замечательных электрических свойств углеродных нанотрубок, то их можно использовать (что уже пытаются делать) в электромеханических системах нового типа в качестве нанодиодов, транзисторов, микроэлектрических двигателей и соединительных наноэлектропроводов. [33-36]

Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Трубка оказывается металлической, если значение n — m делится на 3. [101] Сказанное верно для простейших однослойных нанотрубок. В реальных условиях трубки нередко получаются многослойными.

Японские физики из Университета Аояма-Гакуин в г. Канагава смогли получить сверхпроводимость в многослойных углеродных нанотрубках при температуре 12 К. [102]. В однослойных нанотрубках эффект сверхпроводимости возникает при температуре в 30 раз меньшей. [103] Как известно, явление сверхпроводимости заключается в том, что электрическое сопротивление сверхпроводника обращается в нуль при охлаждении его ниже некоторой критической температуры. Металлические проводящие ток нанотрубки могут выдерживать плотности тока в 102-103 раза выше, чем обычные металлы, а полупроводниковые нанотрубки можно электрически включать и выключать посредством поля, генерируемого электродом, что позволяет создавать полевые транзисторы.

УНТ могут применяться в наноэлектронике [104-106] - создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. В процессе роста нанотрубки создают в ней структурный дефект (а именно, заменяют один из углеродных шестиугольников пятиугольником). Тогда одна часть нанотрубки будет

металлической, а другая – полупроводником. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки: прикладывая запирающее напряжение нескольких вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков. [107].

Возможности использования нанотрубок в молекулярной электронике неизмеримо возрастают при переходе от чисто углеродных к химически модифицированным нанотрубкам. Нанесение атомов щелочных металлов (цезия, калия) на углеродные нанотрубки приводит к интеркаляции атомов металлов в нанотрубки и существенно меняет их электронные свойства: изменяется плотность электронных состояний и уменьшается работа выхода [108-114]. В случае одностенных нанотрубок интеркаляция атомов щелочных металлов происходит в пучки ОНТ между индивидуальными нанотрубками внутри пучка, а для многостенных нанотрубок - между соседними слоями внутри МНТ, если в них имеются дефекты.

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок внимание исследователей привлекла возможность заполнения нанотрубок различными веществами, [115-116] что не только представляет научный интерес, но также имеет большое прикладных поскольку нанотрубку, значение для задач, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных к настоящему времени элементов микроэлектроники. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно "запаяны", а углеродное ароматическое кольцо слишком узкое для большинства атомов. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца и выпускают содержимое в строго определенных дозах.

Благодаря своей развитой поверхности (удельная площадь поверхности УНТ, достигающая ~1000 м<sup>2</sup>/г) возможно использование углеродных нанотрубок в качестве сорбентов. Первой известной работой в тематике адсорбции в УНТ считается [25], в которой обсуждался вопрос о возможности адсорбирования молекул НF в нанотрубке. Однако, имеющиеся экспериментальные данные, например, по адсорбции водорода в УНТ до сих пор весьма противоречивы.

Также, было проведено большое количество исследований по сорбции и взаимодействию водорода для УНТ. Однако в настоящее время известно, что значения энергии физической сорбции молекулярного водорода поверхностью УНТ слишком низки (~0,03 eV) для эффективного использования данных объектов, поскольку не позволяют создавать в них требуемый запас газа.

Сильный резонанс получили работы [116-122], в которых было предложено использовать в качестве сорбентов водорода углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки и другие), покрытые слоем переходных металлов. Идея подобного метода заключалась в специфическом взаимодействии предложенных материалов с молекулярным водородом, приводящим к образованию так называемых комплексов Кубаса [117,123-124]. В данных комплексах водород имеет структуру близкую к молекулярной, поскольку фактически не происходит его диссоциации на атомы. При этом энергия связи молекул газа с одиночными атомами металла на поверхности УНТ находится в интервале 0,2-0,5 eV [116-118], что на порядок превышает энергию физической сорбции с одной стороны, а с другой – меньше энергии химический связи, что предполагает десорбцию водорода в нежестких условиях.

Предпосылкой для проведения данных работ стали экспериментальные [125-126] и вычислительные исследования [127-130], показавшие возможность покрытия УНТ переходными металлами. При этом стоит отметить, что только титан и предположительно скандий способны непосредственно взаимодействовать с поверхностью УНТ, образуя на ней металлический слой. Атомы других переходных элементов не могут взаимодействовать с нанотрубами

аналогичным образом. Покрытие ими может быть осуществлено лишь через промежуточный слой скандия или титана.

Проведенные исследования взаимодействия молекулярного водорода с предложенными материалами имеют существенный недостаток. В них не учитывалась возможность агрегации атомов металла на поверхности углеродных наноструктур в кластеры, а процесс взаимодействия молекул газа рассматривался фактически с одиночными атомами металла. Вполне очевидно, что функции металлических кластеров отличаются от функций отдельных атомов. Было показано, что агрегация скандия на поверхности УНТ в значительной степени снижает полезные для хранения водорода адсорбционные свойства данных материалов. Во-первых, происходит диссоциация практически всех связанных молекул водорода. Во-вторых, в значительной степени уменьшается доля адсорбированного газа. В-третьих, сильно уменьшается энергия связи недиссоциированных молекул водорода до значений энергии физической сорбции.

Основными причинами кластеризации атомов металла на поверхности УНТ являются их высокая энергия взаимодействия между собой, сопоставимая с энергией связи с нанотрубами, и возможно низкие значения потенциальных барьеров их перемещения вдоль углеродной поверхности.

Качественное описание диссоциативной хемосорбции водорода на металлической поверхности описано достаточно давно. Оно заключается в заполнении антисвязывающей орбитали водорода электронами металла, что приводит к ослаблению связи Н-Н и как следствие к диссоциации.

Помимо перспектив применения в водородной энергетике, в последнее время сильно возрос интерес к системам на основе углеродных наноструктур, декорированных атомами металлов. К числу подобных структур относятся углеродные нанотрубки, которые могут служить матрицами для получения очень тонких металлических нитей с контролируемым размером [126]. Такие нити могут быть использованы, как проводящие соединения для устройств молекулярной наноэлектроники. Не меньшее внимание привлекают возможности

использования модифицированных нанотруб [131-132] в качестве наноразмерных сенсоров [133-134]. Разработано уже и несколько применений нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок [135].

Однако промышленное применение нанотрубок пока что ограничено из-за ряда технологических проблем. Прежде всего, еще не научились дешево и в больших количествах выращивать углеродные нанотрубки. Во-вторых, сейчас не умеют получать сколь угодно длинные нанотрубки, которые при этом имели бы однородные (то есть одинаковые вдоль всей длины) физические свойства например, без структурных дефектов. Наконец, в процессе роста нанотрубок сложно контролировать такую их характеристику, как хиральность. А это очень важно, поскольку в зависимости от хиральности нанотрубка имеет либо металлическую, либо полупроводниковую проводимость, а значит, для создания различных электронных приборов надо знать тип электропроводности выращенных нанотрубок.

Эти проблемы ученые с переменным успехом пытаются решить модернизацией имеющихся методик и техник роста нанотрубок.

Так недавно группе китайских ученых удалось добиться наибольшего прогресса в получении углеродных нанотрубок с момента их открытия в 1991 году. Х. Wang с коллегами [136] сообщили о контролируем росте ультрадлинных (более 18,5 см) ОНТ с использованием усовершенствованного ими метода химического испарения из газовой фазы. Нанотрубки выращивались на силиконовой подложке, при этом в качестве газовой фазы использовались этанол или метанол, а в качестве катализатора – монодисперсные наночастицы Fe-Mo и пленка с хорошо разделенными углеродными нанотрубками, в качестве основы для роста новых НТ. Скорость роста УНТ составила более 40 мкм/с. Было показано, что электрические свойства вдоль одной ультрадлинной ОНТ однородны, чего удалось добиться поддержанием определенной однородной температуры в процессе роста. Это представляет возможность использования УНТ в различных наноустройствах.

1.5 Влияние метода синтеза и присутствия атомов металлов или металлических кластеров на сорбционную емкость УНТ

Одними из уникальных свойств углеродных нанотрубок являются их сорбционные свойства. Уникальность заключается в том, что данный материал обладает достаточно развитой поверхностью и, как следствие, именно это свойство привлекает особое внимание исследователей. К примеру, проводилось достаточно много исследовательских работ ПО выявлению возможности использования углеродных нанотрубок в качестве сорбентов водорода. Выявлено, что углеродный материал, полученный электродуговым методом и содержащий несколько массовых процентов однослойных углеродных НТ (в виде пучков из 7-14 штук), аморфный углерод и ~ 20% частиц катализатора (например, Со), адсорбирует в пересчете на чистые ОНТ 5-10 масс. % H<sub>2</sub> при давлении H<sub>2</sub> 300 Торр и температуре 293 К с последующим охлаждением до 90 К [137]. Согласно данным по температурно-программируемой десорбции (ТПД). водород десорбируется из нанотрубок и активированного угля при температуре 133 К [137]. Однако если образец подвергнуть обработке, которая позволит открыть торцевые "заглушки" на концах ОНТ, то на кривой ТПД наблюдается второй пик выделения водорода при температуре, близкой к комнатной (290 К). Появление этого пика связывают с выделением водорода, адсорбированного во внутреннем канале ОНТ в результате проникновения молекул H<sub>2</sub> через открытые концы трубок. Высокотемпературный пик не наблюдается при десорбции водорода из образцов активированного угля или фуллереновой сажи, полученной в отсутствие катализатора. Предполагается, что основное количество "высокотемпературного" водорода в образце находится в каналах ОНТ, а "низкотемпературный" водород адсорбирован на аморфном углероде, на внешней поверхности ОНТ и/или в пространстве между трубками пучка ОНТ. На неочищенных образцах ОНТ (содержание закрытых ОНТ 20-30%), полученных методом лазерного испарения графита В присутствии катализатора, водород (давление Н<sub>2</sub>) 11 M∏a) адсорбируется при комнатной температуре после чего охлаждается до 25 К. Оцененная водородсорбционная способность этих образцов составляет

~ 0.5 масс.% H<sub>2</sub> [138-139]. В спектре неупругого рассеяния нейтронов (НРН) для водорода, адсорбированного пучком ОНТ, присутствует единственный пик при ~14.5 мэВ. Вид НРН спектра свидетельствует о локализации водорода на поверхности носителя. Положение пика соответствует положению его для твердого водорода,  $H_2$ . адсорбированного на графите, или водорода, интеркалированного в октаэдрические места ГЦК решетки твердого C<sub>60</sub>. Поэтому пик, появляющийся в спектре НРН при адсорбции H<sub>2</sub> на неочищенных ОНТ,  $0 \rightarrow 1$ переходу отнесен К (параорто) Jмолекулярном водороде, физисорбированном на внешней поверхности ОНТ. Присутствующие примеси (металл, графитовые частицы) в условиях исследования сорбированного ОНТ водорода не оказывают заметного влияния на его состояние. Стабильность адсорбированного H<sub>2</sub> увеличивается в ряду: графит < OHT < C<sub>60</sub>. Количество адсорбированного водорода (чистота 99.9999 %) для относительно чистых ОНТ, полученных лазерным методом, составляет более 8 масс. % при давлениях 10-12 МПа и температуре 80 К. При этом средний диаметр и удельная поверхность отдельной ОНТ равны соответственно ~ 1.3 нм и 1300 м<sup>2</sup>/г. Диаметр пучков ОНТ составляет около 6-12 нм. Внешняя удельная поверхность пучков, измеренная  $M^2/\Gamma$ . методом Брунауэра-Эммета-Теллера, равна  $285\pm5$ Количество адсорбированного водорода зависит от числа циклов сорбция-десорбция. Для свежеприготовленных образцов чистых ОНТ отношение  $H:C \approx (\sim 8.25 \text{ масс. } \% \text{ H}_2)$ достигается при 80 К и давлении H<sub>2</sub> 7 МПа. Водород сначала сорбируется на внешней поверхности пучка. Увеличение количества поглощенного H<sub>2</sub>, наблюдаемое с ростом давления до 12 МПа, связывают с проникновением молекул Н<sub>2</sub> в межтрубное пространство пучков. В результате межтрубное расстояние увеличивается, и пучок разделяется на отдельные OHT, при этом наблюдается заполнение внешней и частично внутренней поверхностей трубок молекулами H<sub>2</sub>. Увеличение расстояния между трубками внутри пучка ОНТ можно зарегистрировать с помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР. Показано, что после погружения образца в раствор азотной кислоты диаметр пучка ОНТ увеличивается, а после деинтеркаляции HNO<sub>3</sub> – пучок снова

сжимается до исходной толщины, т. е. указанное изменение диаметра пучков ОНТ обратимо.

При синтезе ОНТ электродуговым методом (с выходом до 2 г ОНТ в час) в присутствии водорода (катализатор – порошок никеля, кобальта и железа (Ni:Co:Fe = 3:0.75:0.75 ат. %), ускоритель роста OHT – FeS) содержание OHT в получаемом углеродном материале составляет ~ 60%. При этом средний размер ОНТ равен 1.85 нм, а диаметр пучков ОНТ – около 20 нм [141]. После обработки образцов ОНТ, включающей в том числе их прогрев при 770 К, количество адсорбированного водорода (99.999% чистоты) при комнатной температуре и давлении H<sub>2</sub> 10 МПа составляет 4.2 масс. % H<sub>2</sub>, что соответствует соотношению H:C = 0.52. До 78% этого водорода десорбировалось при нормальных условиях. Оставшийся водород (от 0.52 до 0.95 масс. % для разных образцов ОНТ) десорбируется при нагревании образца до 423 К. Количество водорода, поглощаемое углеродными НТ (диаметр 50-100 нм), синтезированными при плазменном разложении углеродных волокон, составляет 5-7 масс. % при комнатной температуре и повышенном давлении H<sub>2</sub> (10 атм). Обработка HT, которая включает прогрев образцов до 573 К и удаление металлических частиц, повышает сорбционную способность НТ в отношении водорода до 13 масс.%. Десорбция водорода происходит при нагревании образца до 573 К. Исследования свойств водородосорбционных углеродного материала, полученного электродуговым методом и содержащего около 70 масс. % однослойных НТ, показывают, что он адсорбирует около 3.5 масс. % водорода при 10 МПа и повторении циклов «охлаждение до 77 К - нагрев до 300 К». Большой интерес представляет и сообщение о поглощении водорода ОНТ в количестве до 6.5-7 масс. % при комнатной температуре и 0.1 МПа. Предварительная ультразвуковая обработка ОНТ с использованием сплава TiAl<sub>0.1</sub>V<sub>0.04</sub> приводит к поглощению до 7 масс. % водорода, причем 2.5 масс. % его выделяется при 300К, а десорбция оставшегося H<sub>2</sub> наблюдается в интервале 475-800 К. Данная процедура обработки НТ не только используется для разрезания нанотрубок, но и частицы сплава при этом вводятся в углеродный материал.

Предполагается, что присутствие водородсорбирующего сплава может стимулировать поглощение H<sub>2</sub> и углеродным наноматериалом. Композит СНТ водородсорбирующий сплав с большой вероятностью также найдет применение при разработке реальных систем хранения водорода. Ультразвуковая обработка ОНТ в азотной кислоте (5M) приводит к внедрению в углеродный материал металлических частиц из материала прибора (например, сплава Ti-6Al-4V), концентрация которых зависит от времени облучения [140]. Наблюдающееся поглощение H<sub>2</sub> таким образом модифицированным углеродным материалом связывают со способностью Ті-содержащего сплава поглощать водород при комнатной температуре. Поглощение водорода при комнатной температуре не наблюдается при замене материала ультразвуковой ванны, а именно при использовании стали вместо Ті-содержащего сплава. На величину удельной поверхности и газосорбционную емкость углеродных материалов существенное влияние оказывает предварительная термическая обработка. Показано, что 600 К в вакууме ОНТ, предварительно подвергнутых нагревание выше кислотному травлению, ведет к выделению различных газов: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Использование такой методики подготовки ОНТ приводит к значительному увеличению количества ксенона, адсорбированного ими при 95 К. Образцы ОНТ, отожженные при 1073 К, поглощают в 20 раз больше Хе, чем образцы, прогретые при 623 К. Возрастание адсорбционной способности ОНТ объяснено влиянием высокотемпературного отжига, который удаляет блокирующие карбоксильные группы, находящиеся на концах НТ и дефектах стенки, при сохранении молекулярной структуры ОНТ. Очевидно, такая термообработка должна влиять и на величину адсорбционной емкости водорода. Водород можно запасать в ОНТ и электрохимически, причем этот процесс является обратимым. Относительно невысокая, но вполне надежно измеренная емкость по водороду в процессе НТ + хН O + хе→зарядка→(HT+хH) +хOH<sup>-</sup>, для образцов с низким содержанием однослойных НТ составляет около 0.4 масс. %. При этом отрицательным электродом служит ОНТ/Au, положительным электродом - Ni, электродом сравнения является Hg/HgO/OH-, а электролитом - 6 М КОН. Величина емкости

уменьшается всего на 30% после 100 циклов зарядки-разрядки. Достаточно высокая электрохимическая водородсорбционная способность ОНТ и стабильность электродов на их основе позволяют прогнозировать возможность замены в будущем металл – гидридных электродов на ОНТ-электроды.

Максимальное содержание водорода в образцах углеродных нанотрубок, восстановленных дигидроантраценом при 623 К или литием в условиях модифицированного метода Берча, отвечает соответственно составам "C<sub>9</sub>H-C<sub>10</sub>H" и "C<sub>8</sub>H", что в несколько раз меньше, чем в системах, использующих физическую адсорбцию водорода при высоких давлениях. Водород в данном случае химически связан с углеродом, поскольку нагревание полученных водородсодержащих производных нанотрубок приводит к выделению водорода только при 773 К.

Одним из способов получения новых сорбционных материалов с улучшенными свойствами, является получение кластеров углеродная нанотрубка / металл. Подобные соединения могут иметь высокую сорбционную емкость подобно металлическим кластерам, большую удельная площадь поверхности и относительно малый вес, что должно привести к увеличению в них процентного содержанию сорбированного водорода.

В статье [141] изучено взаимодействие атомов 3d переходных металлов с поверхностью графена и OHT (8,0). Авторы представляют качественную диаграмму молекулярных орбиталей (MO) взаимодействия атома металла с бензолом, состоящую из шести  $\pi$  орбиталей бензола и девяти валентных орбиталей одного атома 3d переходного металла. Показано, что три занятые молекулярные орбитали  $2p_{\pi}$  бензола с симметриями  $a_1$  и  $e_1$  взаимодействуют с подходящими по симметрии, главным образом 4s и 3d, орбиталями металла.  $1e_2$ орбитали образуются из  $3dx^2 \cdot y^2$ , 3dxy и несвязывающих  $\pi^*_{cc}$  орбиталей бензола, образуя металл-углерод  $\delta$  связь;  $2a_1 -$ из 4s,  $3dz^2$ , 4pz и  $\pi_{cc}$  MO, образуя несвязывающие  $\sigma$  MO;  $2e_1$  орбитали образуются из 3dxz, 3dez, 4px и 4pyорбиталей, взаимодействующих со связывающей  $\pi_{cc}$  MO;  $3a_1$  главным образом образуются из 4s орбиталей металла. Используя данную модель и DOS, авторы

распределили орбитали по энергетичесим уровням для системы металл-графен и определили, что часть электронной плотности переходит с уровней амома металла на  $\pi$  связи, в результате чего образуются катионы металлов, которые взаимодействуют с заряженной поверхностью графена (ионная модель).

Методом инфракрасной спектроскопии (FTIR) авторы установили предпочтительное образование связей Li-H по сравнению со связями C-H. Это говорит о том, что атомы Li выступают как каталитические центры физической, но при этом и частично диссоциативной адсорбции водорода. В случае замещения лития на калий емкость комплекса К-УНТ может достигать 21 %, хотя такие трубки химически нестабильны [142]. К сожалению, неясным здесь остается также и вопрос о возможности устойчивой адсорбирования одиночных атомов металла на поверхности углерода, так как некоторые работы показывают [143], что данные атомы металлов предпочитают кластеризоваться на поверхности углеродных наноструктур, с соответственно резким уменьшением количества адсорбированного водорода

В случае более тяжелых металлов (платина, палладий и т.п.) значительно увеличивается масса сорбирующего материала, что приводит к уменьшению процента сорбируемого водорода.

#### 1.6 Фуллерены и эндоэдральные фуллерены

Еще одним типом углеродных наноструктур являются фуллерены. С момента открытия фуллерена С 60 [144] семейство фуллеренов привлекает внимание ученых своими необычными электронными и оптоэлектронными свойствам, такими как большое сродство к электрону, а также новыми химическими реакциями [145]. Уникальным химическим свойством фуллеренов является образование комплексов, в которых некоторое количество атомов металлов или небольших молекул находится внутри углеродного каркаса, что приводит к изменению физических и химических свойств [146-147], в частности окислительно-восстановительных свойств. Наиболее многообещающими и

хорошо изученными являются эндоэдральные фуллерены с заключенными внутрь атомами металла (эндоэдральные металлофуллерены – ЭМФ) и / или молекулами димерного углерода (С<sub>2</sub>) [148-150], которые благодаря своим необычным электронным и магнитным свойствам имеют широкое практическое применение.

Эндоэдральные металлофуллерены ΜΟΓΥΤ быть потенциальными применений различных областях, кандидатами для В таких как фотогальванические устройства, элементы наноэлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской Благодаря инженерии И т.д. наличию π-сопряженной электронной системы и переносу заряда с атома металла на углеродный каркас ЭМФ перспективными являются материалами c рядом потенциальных интересных приложений, связанных с магнетизмом, сверхпроводимостью и нелинейными свойствами [37-38]. оптическими Кроме того, явления фотоиндуцированного переноса заряда при использовании эндоэдральных фуллеренов в качестве акцептора электронов В электронных донорноакцепторных (совместно с молекулами-донорами порфиринов, диадах фталоцианинов, ИХ производных И дp.) даёт возможность создания перспективных фотоэлектрических материалов, которые будут использоваться в фотовольтаических системах преобразования солнечной энергии [151]. Относительная инертность углеродного каркаса ЭМФ делает эти соединения идеально подходящими медицинских применений. Например, для антиоксидантные способности ЭМΦ  $La@C_{82}$ ,  $Ce@C_{82}$ И  $Ce_2@C_{80}$ по трансформации радикальной формы кислорода сопоставимы [11] с β-каротином, одним из наиболее известных и эффективных антиоксидантов.

Также ЭМФ могут применяться, например, в качестве носителя атомов радиоактивных изотопов для использования в ядерной медицине [12, 13] в качестве радиоактивной метки [14]. Эндоэдралы широко используются в качестве эффективного контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии [15]. Таким образом, ЭМФ обладают многими очень интересными свойствами и применениями. [13].

К сожалению, экспериментальный выход данного вида соединений на первых установках с использованием лазерного распыления графита и одновременной регистрацией масс-спектров был чрезвычайно мал [152]. Даже несмотря на оптимизацию данного метода Хаффмана — Кретчмера (ХК) [153], существенно повысить содержание фуллеренов в общей массе сажи до сих пор не удалось. Эта величина составляет 10 -15%. Содержание ЭМФ составляет еще меньшую величину.

Несмотря на огромные усилия ученых всего мира, до сих пор остается много вопросов о механизме формирования ЭМФ, а также их термодинамической кинетической стабильности. Установлено, эндоэдральные И что металлофуллерены предпочтительнее образуются из достаточно больших (C<sub>n</sub>>70) фуллеренов Очевидно, выход ЭМФ, образованных из фуллеренов C<sub>n</sub>>70, должен коррелировать с выходом таких фуллеренов, выход которых тоже очень мал. С точки зрения термодинамики большие фуллерены более выгодны энергетически (за счет малой кривизны поверхности), в то время как фуллереновая смесь состоит в основном из С<sub>60</sub>. Был предложен механизм, в соответствии с которым вначале процесса кластеризации различных по величине кластеров образуются большие фуллерены, в том числе с дефектами, в силу их высокой термодинамической устойчивости и большого количества путей их слияния из меньших кластеров [16]. В дальнейшем в процессе остывания плазмы в силу меньшей кинетической устойчивости большие кластеры уменьшаются, путем потери кластерных димеров С<sub>2</sub> [12].

Как и в производстве полых фуллеренов, включающих образование углеродонасыщенного пара или плазмы в среде инертного газа, такого как Не или Ar, были разработаны три стратегии для получения макроскопических количеств их эндоэдральных аналогов.

Эти три стадии включают в себя испарение графита (лазерное выжигание [152, 153-155], дуговой разряд [156, 157], резистивный нагрев [158], радиочастотная печь [159] и плазменный луч [159]), внедрение атомов через полости уже существующих углеродных решёток (ионная бомбардировка [160,

161, 162], очистка высоким давлением [163-166], внедрение на основе взрыва [167]) и химические пути через те же полости в фуллеренах [10, 167, 168]. В частности, методы с применением постоянного дугового разряда являются наиболее популярными и регулярно используемыми на сегодняшний день.

Хотя метод Кретчмера-Гаффмана является самым популярным методом в настоящее время для крупномасштабного синтеза ЭМФ [170-174], прорыв был достигнут развитием метода реактивной газовой атмосферы в Дрезденской группе. После введения NH3 в качестве реактивного газа в генератор Кретчмера-Гаффмана местной конструкции, ЭМФ были впервые получены, как главные продукты в фуллереновой саже, в то время как относительный выход чистого фуллерена и обычного металлофуллерена составлял меньше чем 5% [175]. Таким образом, впервые было продемонстрировано, что эндоэдральные фуллерены могут быть основной продукцией смеси в фуллереновой саже. Это сразу облегчает выделение ЭМФ, в данном случае часто бывает достаточно одной стадии разделения с помощью хроматографических методов. Применение этих методов синтеза привели к более широкому применению эндоэдральных фуллеренов.

Из известных в литературе источников можно сделать вывод, что, несмотря на большие усилия, которые предпринимаются исследователями, как в области теории, так и в области высокопроизводительного экспериментального синтеза ЭМФ, существенных успехов в управлении моделью синтеза пока не наблюдается.

# ГЛАВА 2. МЕТОДЫ РАСЧЁТА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ

На сегодняшний день разработано большое количество методов расчёта структуры и свойств кластеров и периодических структур. Ab-initio, т.е. первопринципные методы изначально используют информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему, однако изза высокой сложности расчёта в них также применяются некоторые приближения. Расчеты физических свойств твердых тел из первых принципов (ab initio) стали в настоящее время доступными широкому кругу исследователей. Это связано с бурным развитием вычислительной техники и с появлением мощных, хорошо отлаженных и хорошо документированных программных комплексов (пакетов программ), многие из которых доступны в Интернете. Такие расчеты дают очень ценную информацию, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Уровень теории и ее реализация в указанных выше пакетах позволяет получать результаты, многие из которых очень хорошо совпадают с экспериментом, в пределах 5-10%. Одним из подобных методов является метод функционала плотности.

#### 2.1 Теория функционала плотности

После формулировки одночастичного самосогласованного подхода для движения электрона в молекулярных и кристаллических структурах основой молодой науки – квантовой химии, а также физики твердого тела стало нахождение решения уравнения Шредингера для электрона, движущегося в самосогласованном потенциале V<sub>eff</sub>, создаваемым остальными электронами и ядрами окружающих атомов:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}\left(\vec{r}\right)\right)\psi_{\text{m}} = \varepsilon_{\text{m}}\psi_{\text{m}}.$$
(3)

Вначале, в соответствии с приближением, предложенным Хартри, данный потенциал определялся как сумма электростатических взаимодействий данного электрона со всеми другими электронами (отталкивание) и со всеми ядрами окружающих атомов (притяжение).

$$V_{\rm eff}(\vec{r}) = V_{\rm ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \qquad (4)$$

где  $\rho(\vec{r}')$  - суммарная электронная и ядерная плотность в точке  $\vec{r}'$ . К сожалению, в этом приближении полностью игнорировались корреляционные эффекты, а также чисто квантовое свойство неразличимости частиц-электронов, являющихся фермионами. Известно же, что в соответствии с законами квантовой механики неразличимые частицы при их электростатическом взаимодействии могут к тому же еще меняться местами. При этом в матричных элементах дополнительно появляется общий множитель, равный -1 для фермионов (фермионная петля). Изза этого множителя между электронами возникает дополнительное притяжение, полностью игнорируемое в приближении Хартри.

Этот недостаток был устранен (частично) в приближении Хартри-Фока, где обменный член был явно включен в уравнения. К сожалению, уравнения Хартри-Фока перестали быть линейными уравнениями относительно  $\Psi_m$ . В них обменное взаимодействие с другим электроном приводило к перемещению электрона в точку  $\vec{r}'$ . Это стало очень большой проблемой при решении данных нелинейных уравнений при их разложении по любым базисным функциям. Вычислительная шкалируемость (количество числовых операций) для него обычно составляет N4, где N-число базисных функций (или атомов). Из-за данных проблем появилась необходимость в подходе, где квантовое свойство обмена (a также корреляционные эффекты) вычислялось бы иначе, не приводя к нелинейным уравнениям типа Хартри-Фока. Первой теорией, показавшей путь решения данной проблемы, явилась теория Томаса-Ферми, впервые предложенная в [176]. Хотя в ней не учитывался обмен, но, тем не менее, в ней был показан метод
нахождения кинетического вклада в гамильтониан без явного решения уравнения Шредингера.

Теория Томаса-Ферми подтолкнула Кона (Kohn) и Хоэнберга (Hohenberg) к разработке теории функционала плотности (ТФП) – Density Functional Theory (DFT) [19].

Суть работы состоит в том, что все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m}^{\text{occup}} |\psi_m(\vec{r})|^2 , \qquad (5)$$

где сумма идет по N низшим занятым состояниям,  $\psi_m(\vec{r})$  - волновая функция электрона

Как известно, система N электронов (в адиабатическом приближении) описывается следующим гамильтонианом:

$$\hat{H} = \sum_{i}^{N} \left( -\frac{\Delta_{i}}{2} \right) + \sum_{i < j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k} \frac{Z_{k}}{r_{ik}} .$$
(6)

Основное состояние энергии определяется путем минимизации функционала энергии:

$$\mathbf{E}[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \mathbf{\hat{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$
(7)

Член  $V_{ex}(r_i) = \sum_{k} \frac{Z_k}{r_{ik}}$  и количество электронов N полностью определяют все

свойства системы для основного состояния (в дальнейшем будет рассмотрено только такое состояние).

Первое положение теоремы Хоэнберга и Кона состоит в том, что плотность  $\rho(\vec{r})$  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $V_{ex}(\vec{r})$  однозначно определяет этот потенциал [20].

Поскольку плотность  $\rho(\vec{r})$  определяет как число частиц N, так и потенциал  $V_{ex}(\vec{r})$  (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), с помощью неё

можно получить полный гамильтониан H и оператор числа частиц N для электронной системы. Следовательно,  $\rho(\vec{r})$  неявно определяет свойства, получаемые из H путем решения зависящего или не зависящего от времени уравнения Шрёдингера.

Таким образом, функционал полной энергии может быть записан в виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r}.$$
(8)

Группируя первый и второй члены в (11) (8), получим:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{ex}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} .$$
(9)

Здесь F<sub>нк</sub> – универсальный функционал Хоэнберга-Кона, вид которого не зависит ни от числа частиц, ни от внешнего потенциала.

Известно, что для системы N частиц функционал энергии

$$\mathbf{E}[\Psi'(\vec{r})] = \langle \Psi'(\vec{r}) | \mathbf{T} | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | \mathbf{U}_{ee} | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | \mathbf{V}_{ex} | \Psi'(\vec{r}) \rangle, \qquad (10)$$

имеет минимум при  $\Psi' = \Psi$ , где  $\Psi$  – волновая функция основного состояния системы. Пусть  $\Psi'$  характеризует основное состояние системы с другим внешним потенциалом. Тогда из (10) (10) и (8) ясно, что

$$E[\Psi'(\vec{r})] = F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int \rho'(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) > E[\Psi(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}).$$
(11)

Если с помощью интегрирования некоторой электронной плотности р' может быть получено определённое количество электронов в системе, следовательно, полная энергия, рассчитанная с этой плотностью, будет не меньше точного значения энергии системы в основном состоянии.

### 2.2 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма

Минимизируем функционал энергии (9). Воспользуемся, также как и в методе ХФ и ТФ, методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\delta(\mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] - \mu((\rho(\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}} - \mathbf{N})) = 0, \qquad (12)$$

где *µ* - неопределенный множитель Лагранжа, который можно ассоциировать с химическим потенциалом системы:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ex}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$
(13)

Если известна точная форма функционала F<sub>HK</sub>, решение уравнения (13)

(13) будет точным для электронной плотности находящейся в основном состоянии. Однако, к сожалению, точное выражение для этого функционала получить очень сложно.

Рассмотрим случай невзаимодействующих электронов, тогда F<sub>HK</sub>[ρ]=T[ρ], и (9) переходит в следующее выражение:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}.$$
(14)

Известно, что в случае невзаимодействующих электронов можно найти энергию и плотность основного состояния, вычислив собственные функции  $\psi_m(\vec{r})$  и собственные значения  $\varepsilon_m$  следующих одночастичных уравнений без взаимодействия:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{ex}(\vec{r})\right)\psi_{m}(\vec{r}) = \varepsilon_{m}\psi_{m}(\vec{r}).$$
(15)

В результате получаем:

$$E = \sum_{m}^{occup} \varepsilon_{m}; \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{m}^{occup} |\psi_{m}(\vec{r})|^{2}.$$
(16)

Таким образом, энергию основного состояния можно представить так:

$$\sum_{m} \varepsilon_{m} = T[\rho] + \int V_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} .$$
(17)

Рассмотрим теперь случай взаимодействующих электронов. Функционал Хоэнберга-Кона в этом случае будет иметь вид:

$$F_{HC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{H}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \qquad (18)$$

где  $T[\rho(\vec{r})]$  - функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, а  $E_{\rm H}[\rho(\vec{r})]$  - функционал энергии межэлектронного взаимодействия Хартри:

$$E_{\rm H}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'.$$
(19)

Последнее слагаемое  $E_{xc}[p(\vec{r})]$  - так называемый функционал обменнокорреляционной энергии, и формула (18) является для него определением.

Выражение (12) в этом случае имеет вид:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ex}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$
(20)

Перепишем это уравнение в следующем виде:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r})$$
(21)

где

$$V_{\rm eff}(\vec{r}) = V_{\rm ex}(\vec{r}) + V_{\rm XC}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'.$$
(22)

Здесь

$$V_{\rm XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\rm XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$
(23)

Таким образом, получаем следующее уравнение:

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V_{\rm eff}(\vec{r})\right)\psi_{\rm m}(\vec{r})=\varepsilon_{\rm m}\psi_{\rm m}(\vec{r}), \qquad (24)$$

И

$$\sum_{m} \varepsilon_{m} = T[\rho] + \int V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$
(25)

Уравнение (24) идентично (15) для невзаимодействующих частиц, движущихся в некотором эффективном внешнем потенциале  $V_{eff}(\vec{r})$  вместо V( $\vec{r}$ ), и называется уравнением Кона-Шэма [177], а  $\psi_m$  – спинорбиталями Кона-Шэма.

Подставив (22) в (9), получим:  

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \left( V_{eff}(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc} [\rho(\vec{r})]$$
(26)

Принимая во внимание (25), получим следующее выражение для энергии основного состояния [178]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{m} \varepsilon_{m} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} - \int V_{\rm XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{\rm XC}[\rho(\vec{r})].$$
(27)

Обобщая вышесказанное необходимо отметить, что:

Многоэлектронная система рассматривается, как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется в эффективном потенциале, создаваемым другими электронами.

Физический смысл имеет только минимум функционала E[р], связанный с основным состоянием системы.

2.3 Приближение локальной плотности (LDA)

Как уже было показано в (23), обменно-корреляционный потенциал есть вариационная производная обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности. Для однородного электронного газа он зависит от электронной плотности. Для неоднородной системы значение обменнокорреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором г, зависит не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от её вариации по координате вблизи этой точки. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал можно записать в следующем виде:

$$V_{\rm XC}[\rho] = V_{\rm XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla(\nabla\rho(\vec{r})), \dots]$$
(28)

В приближении локальной плотности (ПЛП) – Local Density Approximation – значение обменно-корреляционной энергии равно известному значению энергии многоэлектронного взаимодействия в электронной системе с постоянной электронной плотностью (однородный электронный газ). Обменно-корреляционная энергия в этом случае равна:

$$E_{\rm xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{\rm xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \qquad (29)$$

$$\frac{\delta E_{\rm xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial [\rho(\vec{r}) \varepsilon_{\rm xc}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})},\tag{30}$$

где

$$\varepsilon_{\rm XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{\rm XC}^{\rm hom\,o}[\rho(\vec{r})], \tag{31}$$

Здесь  $\varepsilon_{xc}^{homo}$  - обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью р [19]. Данная энергия легко может быть вычислена методом, схожим с методом ТФ, в предположении знания волновых функций в виде плоских волн, заполняющих все состояния, вплоть до  $k_F$ . Выражение для обменного вклада будет иметь следующий вид:

$$\varepsilon_{\rm XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{\rm XC}^{\rm hom\,o}[\rho(\vec{r})],\tag{32}$$

Где

$$\epsilon_{\rm X}^{\rm hom\,o}[\rho(\vec{r}\,)] = -\frac{0.458}{r_{\rm s}},$$
(33)

а *r<sub>s</sub>* – радиус сферы, приходящейся на один электрон, определяется следующим образом:

$$\mathbf{r}_{s} = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r}\,)}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(34)

Впервые оценка корреляционного вклада была сделана Е.П.Вигнером [179]:

$$\epsilon_{\rm C}^{\rm hom\,o}[\rho(\vec{\rm r}\,)] = -\frac{0.44}{{\rm r}_{\rm s}+7.8}\,,\tag{35}$$

а позднее улучшена Д.М.Сиперли (Ceperly) [180-181], который с помощью метода Монте-Карло вычислил его с высокой точностью (~1%) [182]. В работе [183] была предложена следующая форма записи корреляционного вклада:

$$\epsilon_{\rm C}^{\rm hom\,o}[\rho(\vec{r}\,)] = \begin{cases} -\frac{0.1432}{1+1.0529\sqrt{r_{\rm s}}+0.334r_{\rm s}}, & r_{\rm s} \ge 1\\ -0.0480+0.03111\ln(r_{\rm s})-0.0166r_{\rm s}+0.0020r_{\rm s}\ln(r_{\rm s}\,), & r_{\rm s} < 1 \end{cases}$$
(36)

## 2.4 Обобщённое градиентное приближение (GGA)

В обобщённом градиентном приближении (ОГП) – Generalized Gradient Approximation обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от её первой пространственной производной [184]:

$$\mathbf{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} .$$
(37)

Для расчёта твердых тел наиболее широко используется приближение ОГП, предложенное группой Пердью (Perdew) [185-187]. Такое ОГП удачно исправляет многие дефекты ПЛП. Так, например, с помощью ОГП было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [188-189]. Однако существуют случаи, где использование ОГП ведёт к отсутствию связывания между атомами. Например, в случае димеров атомов благородных газов и молекулярного кристалла N<sub>2</sub> использование ОГП приводит к абсурдному результату: отсутствию связи в данных структурах [190].

В заключение следует отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов в ПЛП и в ОГП абсолютно непригодно для тех систем и подсистем, где начальное приближение невзаимодействующего электронного газа с медленно меняющейся плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  принципиально некорректно. Примерами таких систем являются: электронный вигнеровский кристалл; системы с преобладанием ван-дер-ваальсовых (т.е. поляризационных) взаимодействий неперекрывающихся подсистем; системы, имеющие границы, где хвосты электронных плотностей стремятся к нулю в вакууме вблизи поверхностей [182].

#### 2.5 Метод псевдопотенциала

Как известно, скорость вычисления собственных значений и векторов гамильтониана напрямую зависит от количества базисных функций гамильтониана.

Стандартные (точные) алгоритмы диагонализации позволяют вычислить фиксированное количество собственных векторов гамильтониана за время, пропорциональное N<sup>3</sup>, где N- количество базисных функций гамильтониана. Очевидно, надо стремиться к тому, чтобы собственные вектора гамильтониана требовали для своего разложения минимальное количество базисных векторов или, применительно к нашему случаю вычисления волновых функций электронов - членов разложения волновых функций электронов по базисным функциям. Для

уменьшения этого количества членов разложения стремятся к тому, чтобы заранее заготовленные базисные функции максимально походили на собственные волновые функции электронов в данной молекулярной или кристаллической структуре. Одним из возможных наборов базисных функций является набор плоских волн. Главными его преимуществами являются свойства полноты и ортонормированности. К сожалению, его прямое применение для описания волновых функций электронов в молекулярных или кристаллических структурах сильно ограничено тем, что волновая функция электрона вблизи ядер атомов быстро осциллирует и ее разложение по плоским волнам потребует огромного количества членов разложения (оценки для атома Al дают количество функций членов разложения  $N\sim10^6$ ).

Суть теории псевдопотенциала, как раз, и состоит в том, чтобы путем некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. При этом рассчитываются только валентные электроны, так как известно, что большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов [178]. Внутренние же электроны считаются неизменными, т.е. предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Эти электроны будут только приводить к изменению эффективного заряда иона.

Эта процедура эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r<sub>C</sub> совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Как раз слабость внутреннего потенциала и есть главное в теории псевдопотенциала. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r<sub>C</sub> гораздо легче, т.к.

искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Заменим разложение по плоским волнам какой-нибудь более подходящей системой функций. Используем метод ортогонализованных плоских волн. Чтобы ввести псевдопотенциал, потребуются только два допущения.

Во-первых, разобьем все электроны на две группы: инертные электроны «сердцевины» атома и валентные электроны; затем будем предполагать, что состояния «сердцевины» в системе остаются теми же, что и в свободном атоме. Таким образом, теория псевдопотенциала трактует вещество как сумму ионных остовов, состоящих из ядра атома и инертных электронов «сердцевины», и находящихся между атомами валентных электронов

Правильность расчёта напрямую зависит от того, насколько точна волновая функция валентных электронов в пространстве вне «сердцевины» [191].

Во-вторых, мы заменим многоэлектронную задачу задачей о самосогласованном поле, в котором эффекты взаимодействия между электронами учитываются через самосогласованный потенциал  $V(\vec{r})$ , включающий в себя также обмен и корреляции.

Запишем уравнение на собственные значения, которому должны удовлетворять волновые функции валентных электронов. Не уменьшая общности рассуждений, ограничимся рассмотрением только одного атома:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi^{AE} + V(\vec{r})\psi^{AE} = \varepsilon\psi^{AE}.$$
(38)

Волновые функции электронов "сердцевины" также удовлетворяют этому уравнению с тем же потенциалом  $V(\vec{r})$ . Таким образом, уравнение Шредингера для волновых функций электронов «сердцевины» запишется в виде (не ограничивая общности рассуждений, рассмотрим один ион):

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi_{nl}^{AE} + V(\vec{r})\phi_{nl}^{AE} = \varepsilon_{nl}\phi_{nl}^{AE}.$$
(39)

Разложим волновые функции валентных электронов в ряд по ортогональным плоским волнам (ОПВ). Каждую ОПВ можно записать в следующем виде:

$$\chi^{\text{OPW}}(\vec{k}) = \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\rangle - \sum_{nl} \left| \phi_{nl}^{\text{AE}} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{\text{AE}} \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\rangle \right\rangle.$$
(40)

Выразим ОПВ через проекционный оператор Р, проектирующий функции на состояния «сердцевины»:

$$\mathbf{P} = \sum_{nl} \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \! \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right|. \tag{41}$$

Тогда

$$\chi^{\rm OPW}(\vec{k}) = (1 - P) \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\rangle.$$
(42)

И разложение волновой функции в ряд по ОПВ примет вид:

$$\Psi^{AE} = (1 - P) \sum_{k} a_{k} \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\rangle.$$
(43)

Разложение по ОПВ довольно быстро сходится; иными словами, основной вклад в сумму по  $\vec{k}$  дают только относительно малые  $\vec{k}$ , и функция  $\phi^{PS} = \sum_{k} a_k \left| e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\rangle$  является гладкой. Будем называть  $\phi^{PS}$  псевдоволновой функцией. Она вне области "сердцевин" атомов равна (с точностью до нормировочного множителя) истинной волновой функции, так как в этой области P=0. Кроме того, функция  $\phi^{PS}$  остается гладкой в области "сердцевин".

Выразив (43) через φ<sup>PS</sup> и подставив далее это выражение в уравнение (38), получим дифференциальное уравнение для φ<sup>PS</sup>. После перегруппировки членов имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi^{PS} + V(\vec{r})\phi^{PS} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)P\phi^{PS} + \varepsilon P\phi^{PS} = \varepsilon \phi^{PS}.$$
(44)

Второй, третий и четвертый члены слева объединим вместе и назовем псевдопотенциалом W. Тогда уравнение (44) перепишется в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi^{\rm PS} + W(\vec{r})\phi^{\rm PS} = \varepsilon\phi^{\rm PS}.$$
(45)

Из выражений (39) и (41) видим, что:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)P = \sum_{nl} \varepsilon_{nl} \left|\phi_{nl}^{AE}\right\rangle \left\langle\phi_{nl}^{AE}\right|,\tag{46}$$

поэтому псевдопотенциал можно записать в более удобной форме:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{nl} \left( \epsilon - \epsilon_{nl} \right) \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right|.$$
(47)

Уравнение (47)называется уравнением псевдопотенциала. Поскольку ожидается, что функция  $\phi^{PS}$  будет гладкой, естественно предположить, что, в свою очередь, величина W должна быть в известном смысле малой. Во тоже время до сих пор не использовалось никаких аппроксимаций для исходного уравнения Шредингера (38). Если решить уравнение (45)с псевдопотенциалом (47) точно, то получаются абсолютно правильные собственные значения энергии. Если далее ортогонализовать соответствующие псевдоволновые функции по отношению к волновым функциям «сердцевины» и вычислить новые нормировочные коэффициенты, то в результате получатся правильные волновые функции.

По поводу формулировки этой проблемы можно сделать несколько замечаний. Во-первых, благодаря проекционному оператору псевдопотенциал – это не просто некоторый потенциал. Псевдопотенциал является нелокальным и дополнительно зависит от энергии, в отличие от  $V(\vec{r})$  – локального потенциала, который зависит только от координат. Это усложняет расчёты, но издержки, связанные с нелокальностью, во многих случаях кажутся ничтожными по сравнению с теми преимуществами, которые дает малость псевдопотенциала. Кроме того, часто бывает разумным аппроксимировать W локальным псевдопотенциалом.

Во-вторых, как легко усмотреть из вида псевдопотенциала W, он является слабым по сравнению с истинным потенциалом. Потенциал  $V(\vec{r})$  осуществляет притяжение электронов. Однако второй член в псевдопотенциале содержит разность ( $\varepsilon - \varepsilon_{nl}$ ), которая всегда положительна. Проекционный оператор также существенно положителен, так что положительный второй член в

псевдопотенциале в какой-то мере компенсирует потенциал притяжения V(r). Это свойство получило название теоремы о компенсации.

Отметим, что в формализме псевдопотенциала присутствует неоднозначность. Если к данной псевдоволновой функции – решению уравнения

(45) – добавить любую линейную комбинацию волновых функций
 "сердцевины" атома, то полученная псевдоволновая функция приводит, как видно
 из соотношения
 (43), к той же самой истинной волновой функции:

$$\psi^{AE} = (1 - P)\varphi^{PS}. \tag{48}$$

Соответственно существует и много выражений для псевдопотенциала. Отметим, в частности, что разность ( $\varepsilon - \varepsilon_{nl}$ ), входящую в определение псевдопотенциала (47), можно заменить любой функцией от энергии и от n и l, при этом уравнение (45) с результирующим псевдопотенциалом будет иметь те же собственные значения энергии. В этом легче всего убедиться, если записать уравнение (45) с псевдопотенциалом более общего вида, полагая энергии равными є':

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\varphi^{PS}(\vec{r}) + \sum_{nl} f_{nl}(\epsilon)\psi^{AE}_{nl}(\vec{r})\int\psi^{AE^*}_{nl}(\vec{r}')\varphi^{PS}(\vec{r}')d\tau' = \epsilon'\varphi(\vec{r}).$$
(49)

Умножим теперь это выражение слева на комплексно сопряженную истинную волновую функцию  $\psi^{AE}$  и проинтегрируем по всему объёму. Истинный гамильтониан в первом члене эрмитов, поэтому первый интеграл можно записать в виде  $\varepsilon \int \psi^{AE^*} \varphi^{PS} d\tau$ . Второй член тождественно равен нулю, так как волновые функции валентных электронов ортогональны волновым функция «сердцевины»  $\psi_{nl}^{AE}$ . В результате получаем:

$$\varepsilon \int \psi^{AE^*} \phi^{PS} d\tau = \varepsilon' \int \psi^{AE^*} \phi^{PS} d\tau.$$
(50)

Отсюда следует, что, либо истинная волновая функция зоны проводимости ортогональна псевдоволновой функции, либо энергии  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  тождественно равны. Если эти функции относятся к одному и тому же состоянию, они не могут быть ортогональными. Таким образом, получаем при любом выборе  $f_{nl}(\varepsilon)$  правильные

и точные собственные значения энергии. Этот факт исключительно важен. Не существует единственного «истинного» псевдопотенциала; псевдопотенциалы можно выбрать многими способами, и все они будут правильными. Каждому из них, если решить уравнение (45) точно, будут отвечать совершенно правильные собственные значения энергии и волновые функции [192].

Существуют четыре общепринятых критерия для выбора наиболее оптимального псевдопотенциала:

1) Псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это необходимо для получения гладкой псевдоволновой функции.

 Псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой, следовательно, в точке сшивки (r = r<sub>c</sub>) должно выполняться:

$$\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_{C}} = \varphi_{nl}^{AE}(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_{C}},$$
(51)

где  $\phi_{nl}^{AE} = rR_{nl}^{AE}$  - решение радиального уравнения Шрёдингера для энергии  $\varepsilon_{nl}$ .

3) Заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом r<sub>C</sub>, для обеих волновых функ ций должны совпадать:

$$\int_{0}^{r_{c}} \left| \phi_{nl}^{PS}(\vec{r}) \right|^{2} d\vec{r} = \int_{0}^{r_{c}} \left| \phi_{nl}^{AE}(\vec{r}) \right|^{2} d\vec{r} .$$
(52)

4) Собственные значения обеих волновых функций также должны быть равны:

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl}^{AE} \,. \tag{53}$$

Потенциал, удовлетворяющий этим критериям, обычно именуется как «псевдопотенциал, сохраняющий нормировку» (norm conserving potential).

Подобный потенциал может быть построен по различным схемам, что создает простор в выборе конечного псевдопотенциала. Следуя процедуре [193], для получения псевдоволновой функции создается промежуточный, так называемый экранированный псевдопотенциал:

$$V_{\text{ecr,nl}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{nl}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\varphi_{\text{nl}}^{\text{PS}}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (\varphi_{\text{nl}}^{\text{PS}}(\vec{r})).$$
(54)

Как видно из этого уравнения, для безузловой псевдоволновой функции псевдопотенциал не имеет сингулярностей (исключая начало координат).

Таким образом, можно написать два необходимых условия для создания псевдопотенциала без особенностей:

1) Необходимо, чтобы волновая функция имела две непрерывные производные.

2) Псевдоволновая функция должна изменяться в окрестности начала координат пропорционально r<sup>1+1</sup>.

Главное следствие процедуры по созданию такого нелокального псевдопотенциала - каждой компоненте углового момента волновой функции соответствует разный потенциал [194].

Итоговый ионный псевдопотенциал определяется путём вычитания из экранированного потенциала (54) электростатического и обменно-корреляционного экранирующих вкладов, возникающих из-за валентных электронов [195]:

$$V_{nl}^{PS}(\vec{r}) = V_{sc,nl}^{PS}(\vec{r}) - V_{H}(\vec{r}) - V_{XC}(\vec{r}).$$
(55)

Псевдопотенциал не может применяться, если он создан только для фиксированного атомного состояния, и не может быть использован ни в каком ином. Псевдопотенциал должен обладать свойством «переносимости» (transferable), то есть он должен применяться в ситуациях с различными внешними окружениями данного иона. В теории рассеяния выводится уравнение:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\frac{\partial}{\partial r}\ln(\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r},\varepsilon))\Big|_{\vec{r}=\vec{r}_{C}} = \frac{1}{\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r}_{C},\varepsilon_{1})^{2}}\int_{0}^{r_{C}}\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r}_{C},\varepsilon_{1})^{2}d^{3}r.$$
(56)

Условие на однозначное соответствие псевдоволновой функции с волновой функцией, а также свойство «переносимости» псевдопотенциала - это их совпадение на участке  $r > r_C$  и выполнение условия [196].

2.5.1 Ультрамягкий псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt)

Этот псевдопотенциал был предложен Вандербильтом [24] и независмо от него Блохом [197] в 1990 г. Важной его особенностью является ослабление сохранения нормировки. Псевдоволновая функция условия при  $r < r_C$ представляется настолько сглаженной, насколько это вообще возможно, тем значительно уменьшая необходимую энергию отрыва [198]. самым Получающийся в результате недостаток заряда компенсируется введением присоединённых атомно-центровых зарядов. Присоединённые заряды электронной плотности определяются как разность между полной И волновой функцией. Радиус обрезания псевдопотенциала не псевдоволновой зависит от максимума волновой функции, а выбирается на половине расстояния между ближайшими соседями. Однако для присоединенных зарядов выбирается маленький радиус обрезания для точного восстановления распределения моментов и заряда полной волновой функции.

Запишем уравнение Шредингера для потенциала  $V_{AE}$  и соответствующей полной волновой функции  $\psi_i$  (i = { $\epsilon_i$ lm}):

$$\left(-\Delta + V_{AE} - \varepsilon_{i}\right)\left|\psi_{i}\right\rangle = 0.$$
(57)

Введем обозначение  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle_R$  (интегрование в пределах сферы радиуса R). Построим псевдоволновую функцию  $\varphi_i^{PS}$  - гладкую, плавно переходящую в  $\psi_i$  на радиусе обрезания и удовлетворяющую второму условию сохранения нормировки

(52) 
$$Q_{ii} = 0$$
, где:  
 $Q_{ij} = \left\langle \psi_i \left| \psi_j \right\rangle_R - \left\langle \phi_i^{PS} \left| \phi_j^{PS} \right\rangle_R \right.$ 
(58)

Введем локальную волновую функцию следующего вида:

$$\left|\chi_{i}\right\rangle = \left(\varepsilon_{i} + \Delta - V_{loc}\right)\left|\phi_{i}\right\rangle,\tag{59}$$

стремящуюся к нулю вблизи R, где  $V_{AE}\!=V_{loc}$  и  $\phi_{i}^{\scriptscriptstyle PS}\!=\!\psi_{i}$  .

Сформируем матрицу  $B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle$  и определим набор локальных волновых функций:

$$\left|\beta_{i}\right\rangle = \sum_{j} \left(B^{-1}\right)_{ji} \left|\chi_{j}\right\rangle.$$
(60)

Определим нелокальный оператор перекрытия:

$$\mathbf{S} = 1 + \sum_{ij} \mathbf{Q}_{ij} |\boldsymbol{\beta}_i\rangle \langle \boldsymbol{\beta}_j |$$
(61)

и запишем нелокальную часть псевдопотенциала Вандербильта:

$$V_{\rm NL} = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j |, \qquad (62)$$

Где

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}.$$
(63)

(a)

Условие  $Q_{ij} = 0$  теперь можно записать в следующем виде:

$$\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i}^{PS} \left| \boldsymbol{S} \right| \boldsymbol{\varphi}_{j}^{PS} \right\rangle_{R} = \left\langle \boldsymbol{\Psi}_{i} \left| \boldsymbol{\Psi}_{j} \right\rangle_{R}.$$
(64)

Отсюда следует, что  $\phi_i^{PS}$ удовлетворяет обобщенному уравнению на собственные значения  $(H - \epsilon_i S) |\phi_i^{PS}\rangle = 0$ , где  $H = -\Delta + V_{loc} + V_{NL}$ . Смягчение условия Q<sub>ij</sub> = 0 означает, что каждой функции  $\psi_i$  можно поставить в соответствие псевдоволновую функцию  $\phi_i^{PS}$  при единственном ограничении – совпадение  $\phi_i^{PS}$  и ⊎ на радиусе обрезания. Например, можно выбрать радиус обрезания на максимуме радиальной волновой функции.

Последствием свободы данного выбора является необходимость решения обобщенной проблемы на собственные значения.

При расчёте самосогласованном методом недостаток валентного заряда, возникающий в области до радиуса обрезания в псевдоволновой функции, компенсируется следующим образом:

$$\rho_{v}(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} \varphi_{n\vec{k}}^{PS}(\vec{r})^{*} \varphi_{n\vec{k}}^{PS}(\vec{r}) + \sum_{ij} n_{ij} Q_{ji}(\vec{r}),$$
(65)

где

$$\mathbf{n}_{ij} = \sum_{\mathbf{n},\vec{k}} \left\langle \beta_i \left| \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{n}\vec{k}}^{\mathrm{PS}} \right\rangle \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{n}\vec{k}}^{\mathrm{PS}} \left| \beta_j \right\rangle, \tag{66}$$

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) - \phi_i^{PS}(\vec{r})^*\phi_j^{PS}(\vec{r}).$$
(67)

Поскольку решение обобщенного уравнения на собственные значения должно быть нормировано

$$\left\langle \varphi_{n\bar{k}}^{PS} \left| S \right| \varphi_{n\bar{k}}^{PS} \right\rangle = \delta_{nn'}, \qquad (68)$$

то из (68) и (61) следует, что  $\int \rho_v(r) d^3 r = N_v$ , где  $N_v$  – число валентных

электронов в ячейке.

Для применения вариационной теории полная энергия

$$E_{tot} = \sum_{n,\vec{k}} \left\langle \varphi_{n\vec{k}}^{PS} \right| - \Delta + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} \left| \beta_i \right\rangle \left\langle \beta_j \left| \varphi_{n\vec{k}}^{PS} \right\rangle + E_H [\rho_v] + E_{XC} [\rho_v + \rho_c] \right]$$
(69)

минимизируется с условием (68). ρ<sub>c</sub> – плотность электронов «сердцевины», E<sub>H</sub> – функционал энергии Хартри.

Определив следующие величины

$$V_{HXC}(\vec{r}) = V_{H}^{[\rho_v]}(\vec{r}) + V_{XC}^{[\rho_v + \rho_c]}(\vec{r}),$$
(70)

$$D_{ij}^{HXC} = \int V_{HXC}(\vec{r}) Q_{ij}(\vec{r}) d^3 r, \qquad (71)$$

можно получить итоговое характеристическое уравнение:

$$\left(-\Delta + V_{\rm hoc} + V_{\rm NL} - \varepsilon_{n\vec{k}}S\right) |\varphi_{n\vec{k}}^{\rm PS}\rangle = 0, \qquad (72)$$

где  $V_{loc} = V_{loc}^{ion} + V_{HXC}$  и  $D_{ij} = D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{HXC}$ . Величины  $V_{loc}^{ion}$  и  $D_{ij}^{ion}$  должны быть получены с помощью стандартной процедуры деэкранирования потенциалов  $V_{loc}$  и  $D_{ij}[172]$ .

Псевдопотенциал Вандербильта имеет широкую область применения [21-22, 199-203]. Главным образом он используется в случае переходных металлов, позволяя производить расчёты с высокой скоростью и точностью [204]. Однако у метода есть недостатки, связанные, главным образом, со сложной схемой конструирования псевдопотенциала, поскольку необходимо учитывать достаточно много параметров [205].

2.6 Метод теории функционала плотности в приближении сильной связи DFTB и его версия самосогласованного заряда DFTBA

Метод SCC-DFTB (self-consistent-charge density functional tight-binding) представляет собой приближенный метод квантовой химии [206,207], получивший широкое распространение в последние годы. Этот подход базируется на пренебрежении либо параметризации интегралов

взаимодействия, возникающих при решении уравнений Кона-Шэма стандартного метода DFT и ЛКАО [208] представлением орбиталей, а также на приближении сильной связи. Формально, он может быть соотнесен с методом Вигнера-Зейтца [109] и функционалом Харриса [210].

Метод SCC-DFTB [206,207], в отличие от DFT, представляет значение плотности  $p^0$  как суперпозицию атомных плотностей  $p_0^a$ ,  $p^0 = \sum_a p_0^a$  и расширяет обменно-корреляционный функционал до второго порядка. В результате полная энергия системы может быть представлена в виде:

$$E_{tot} = \sum_{i}^{occ} \langle \Psi_{i} | \hat{H}_{0} | \Psi_{i} \rangle - \frac{1}{2} \iint' \frac{p_{0} p_{0}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[p_{0}] - \int V_{xc}[p_{0}] p_{0} + E_{ii} + \frac{1}{2} \iint' \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^{2} E_{xc}}{\delta p \delta p'} \Big|_{p_{0}} \right) \delta p \delta p',$$
(73)

где $\int d \vec{r'}$  представлено в виде $\int'$ ,  $E_{ii}$  – ион-ионное отталкивание ядер,  $E_{xc}$  - обменно-корреляционная энергия,  $V_{xc}$  - обменно-корреляционный потенциал. Первый член уравнения описывает полностью занятые орбитали Кона-Шема  $\Psi_i$ .

Колебания плотности заряда  $\delta p = p - p_0$  выражаются через атомные компоненты  $\delta p = \sum_a \delta p_a$  и  $\delta p_a$ определяется флуктациями атомных зарядов  $\Delta q_a = q_a - q_a^0$ , которые вычисляются по Малликену. Интеграл по 1/r и вторая производная  $E_{xc}$  аппроксимируется  $\gamma$  функцией, которая зависит от параметра Хаббарда  $U_a$  (или химической жесткости  $\eta_a$ ), образуя член второго порядка

$$E^{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta}, \tag{74}$$

где  $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_a, U_\beta, R_{\alpha\beta})$  и  $U_a = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{at}}{\partial q_{at}^2}$  является второй производной энергии по атому  $\alpha$  с учетом его общего заряда.

Орбитали Кона-Шема  $\Psi_i$  представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)  $\varphi_{\mu}$ :  $\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \varphi_{\mu}$  [208]. Минимальный базисный набор, состоящий из незначительно сжатых атомных орбиталей показывают распределение молекулярной плотности лучше, по сравнению с несжатыми атомными орбиталями.

Полная энергия DFTB расчета может быть представлена следующим уравнением:

$$E_{tot} = \sum_{i \ \mu\nu} c^{i}_{\mu} c^{i}_{\nu} H^{0}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} (R_{\alpha\beta}) + E_{rep}, \qquad (75)$$

где  $\mu$  и v атомные орбитали,  $H^0_{\mu\nu}$  - матричные элементы гамильтониана системы,  $c^i_{\nu}$  и  $c^i_{\mu}$  коэффициенты разложения атомных орбиталей в ЛКАО,  $E_{rep}$  – близкодействующий отталкивающий парный потенциал.

Теоретическое рассмотрение DFT схемы "сильной связи" было проведено Фолкесом и Хайдоком [211], которые обобщили идеи Харриса [210]. Основываясь на ранних работах [209], DFTB метод [207,212] был развит как приближенный метод Кона-Шэма, в котором отсутствует эмпирическая параметризация при расчете гамильтониана и матриц перекрывания, а ограничение накладывается только на двухцентровые интегралы. Следовательно, метод включает ab initio концепцию атомных конфигураций с минимальным базисом локализованных валентных орбиталей атомов, которые определены самосогласованно в аппроксимации локальной электронной плотности вместе с соответствующими атомными потенциалами Кона-Шэма [209].

Метод позволяет достичь ускорения квантово-химического расчета вплоть до 10-100 раз. В математическом смысле, SCC-DFTB выводится путем разложения функционала энергии метода DFT по флуктуациям электронной плотности в окрестности исходной электронной плотности. Детальному рассмотрению методики посвящен обзор [213].

Решена проблема привязки метода к конкретной группе соединений или химических систем, что, наряду с применением неортогональных базисных наборов, позволяет добиться универсальности. Поэтому DFTB метод использован для большого ряда молекул, кластеров и конденсированных систем, начиная от небольших органических молекул, биомолекул, фуллеренов, нанотрубок до жидких расплавов металлов. Кроме расчетов геометрии и энергий молекул и твердых тел, DFTB метод был использован для вычисления других

характеристик, например таких как: колебательные спектры молекул и твердых тел [214] энергии возбуждения для молекул и кластеров [215, 216].

Иная реализация идеи метода SCC-DFTB – DFTBA, была разработана в Gaussian Inc [217]. При этом в отличие от SCC-DFTB, для аппроксимации интегралов взаимодействия используются аналитические выражения, а не набор табличных параметров.

#### 2.7 Неэмпирическая молекулярная динамика

Метод неэмпирической молекулярной динамики, впервые предложенный в работе Кара-Паринелло (Car-Parinello) [218] имеет широкое применение в современной физике и химии. В нем потенциальная энергия системы, необходимая для нахождения сил, действующих на атомы, выбирается не параметрически, а рассчитывается квантово-химическим способом для любой конфигурации системы в ходе компьютерного моделирования. В подходе неэмпирической молекулярной динамики электронная система описывается набором волновых функций  $\{\psi_i(\vec{r})\}$ , которые принадлежат (или лежат очень близко к) основному состоянию для потенциальной поверхности Борна-Оппенгеймера в любой момент времени, что позволяет описать совместное движение электронов и ядер, описываемых набором координат  $\vec{R}^{N}$ . При этом поведение системы строится исходя из лагранжиана системы, где вводится фиктивное время и фиктивная масса электронов  $\mu$ . Полагая, что величина  $\mu >> m_e$ , фиктивная кинетическая энергия электронов будет оставаться малой по сравнению с кинетической энергией ионов, что позволяет рассчитывать силы, действующие на ядра в любой момент времени, по теореме Гельмана-Фейнмана для электронных систем, соответствующих мгновенным ядерным конфигурациям (адиабатическое приближение). Уравнения движения полной динамической системы, включающей фиктивную электронную динамику и действительную ионную динамику, определяются лагранжианом:

$$L_{BO}\left(\vec{R}^{N}, \frac{\partial \vec{R}^{N}}{\partial t}\right) = \mu \sum_{i} \int \left|\frac{\partial \psi_{i}(\mathbf{r})}{\partial t}\right|^{2} d\mathbf{r} + \sum_{I=1}^{N} \frac{1}{2} M_{I}\left(\frac{\partial \vec{R}_{I}}{\partial t}\right)^{2} - E\left[\{\psi_{i}\}, \vec{R}^{N}, \{\alpha_{v}\}\}\right] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j}\left(\int \psi_{i}^{*}(\mathbf{r})\psi_{j}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \delta_{ij}\right) + \frac{1}{2} \sum_{v} \mu_{v}\left(\frac{\partial \alpha_{v}}{\partial t}\right)^{2}$$
(76)

где  $E[\{\psi_i\}, \vec{R}^N, \{\alpha_v\}]$  - функционал полной энергии, получаемый в любом квантово-химическом методе, набор  $\{a_v\}$  - любые возможные внешние параметры - температура, давление, объем и пр.,  $\mu$  - фиктивная масса или параметр инерции, связанный с орбитальными степенями свободы,  $\mu_v$  - произвольный параметр соответствующей размерности. Матрица  $\Lambda_{i,j}$  является набором множителей Лагранжа, которые обеспечивают ортонормированность  $\{\psi_i(r)\}$ . Из этих уравнений можно получить уравнения движения Эйлера-Лагранжа [219]:

$$\mu \frac{\partial^2 \Psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{\delta E}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \Psi_k(\mathbf{r}, t),$$
(77)

$$M_{I}\frac{\partial^{2}R_{I}}{\partial t^{2}} = -\nabla_{R_{I}}E,$$
(78)

$$\mu_{v} \frac{\partial^{2} \alpha_{v}}{\partial t^{2}} = -\frac{\delta E}{\delta \alpha_{v}}.$$
(79)

Данная вычислительная схема широко применялась, в частности, для моделирования отжига (simulated annealing), в ходе которого температура системы медленно понижалась, пока система не застывала в одном из самых глубоких локальных минимумов полной энергии. Тем самым решалась задача нахождения минимума энергии системы, что является очень сложной задачей для стандартных алгоритмов оптимизации.

Впоследствии данная схема молекулярной динамики была модифицирована, и сейчас наиболее широко применяются схемы без введения фиктивного времени и фиктивной массы электронов. Это позволяет прослеживать динамику системы в реальном времени, правда, за это приходится платить нахождением точных (или почти точных) волновых функций и уровней электронов при каждой вариации координат атомов. Но с развитием

итерационных алгоритмов диагонализации больших матриц это уже не является столь трудной задачей, как раньше [220].

## 2.8 Метод упругой ленты

Метод упругой ленты (nudged elastic band – NEB) [221] применяется для нахождения седловых точек и наиболее выгодного пути реакции, когда известны реагенты и продукты реакции. Суть метода в оптимизации некоторого количества промежуточных структур вдоль пути реакции (точек пути реакции). Для каждой промежуточной структуры находится состояние с минимальной энергией, при этом ее положение вдоль пути реакции сохраняется. Таким образом, любой точке на пути реакции соответствует минимум энергии во всех направлениях перпендикулярных к пути. Эта условная оптимизация осуществляется путем добавления упругой силы. Таким образом, в NEB методе суммарная сила, действующая на промежуточную структуру, состоит из потенциальной силы, направленной перпендикулярно пути реакции, и силы сжатия действуют вдоль пути:

$$F_i^{NEB} = F_i^{\perp} + F_i^S , (80)$$

где  $F_i^{\perp}$  - компонента силы, перпендикулярной пути:

$$F_i^{\perp} = -\nabla(R_i) + \nabla(R_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i , \qquad (81)$$

$$F_i^S$$
 – упругая сила вдоль касательной  $\hat{\tau}_i$ :

$$F_i^S = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|)\hat{\tau}_i.$$
(82)

В этом выражении  $R_i$  – положение *i*-й конфигурации, и k –константа упругости.

Метод используется как в сочетании с расчетами электронной структуры, в частности DFT расчеты в базисе плоских волн [222-225], так и с эмпирическими потенциалами [226-228]. Метод позволяет проводить исследования очень больших систем, в том числе систем, содержащих более миллиона атомов [229].

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

3.1 Моделирование механизмов образования фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов в плазме

С момента открытия фуллеренаОшибка! Источник ссылки не найден., для объяснения механизмов формирования фуллеренов И эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) было выдвинуто много гипотез. Часть этих гипотез приписывает образование ЭМФ посредством, так называемого, механизма «открывания окна» при усадке в процессе расширения и охлаждения путём испускания  $C_2$  [12], в результате чего максимум выхода фуллеренов наблюдается в области изомеров с наиболее кинетически стабильным углеродным каркасом. Исследования с моделированием прямой методом квантовохимической молекулярной динамики (QM/MD) [230] показали, что фуллерены образуются путём самосборки при сильно неравновесных условиях, что приводит к образованию в качестве первичного продукта дефектных гигантских фуллеренов (ΓΦ).

В работах [231-233] развит новый статистический был подход, позволяющий на основе решения динамических уравнений для концентраций различных видов углеродных кластеров прослеживать эволюцию распределения различных кластеров во времени и, тем, самым, наблюдать за образованием замкнутых sp2-связанных кластеров, являющихся прообразами молекул фуллеренов. При этом в рамках данного подхода учитывалось влияние параметров плазмы (электронной концентрации) а также зарядов кластеров, что не учитывается в стандартном методе молекулярной динамики. При развитии данного подхода в [234] также было смоделировано образование различных видов эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) Me@C<sub>84</sub> (Me=Fe, Sc, Pt), показавшее

ключевую роль потенциалов ионизации, энергии сродства и энергии связи атом металла-углерод в вероятности образования соответствующих молекул ЭМФ.

В данной работе представлены результаты QM/MD моделирования методом функционала плотности в приближении сильной связи (NCC-DFTB) [230,147], целью которого является прояснение механизмов образования ЭМФ. Используемый нами метод применяется для проведения расчетов больших систем (тысячи атомов) и дает сравнимые с обычным DFT результаты [152]. Параметры Sc-C были взяты из [230,147].

В расчетах использовалась ячейка объемом 100 Å<sup>3</sup>, в которую в случайные позиции помещались 120 молекул С<sub>2</sub>, а также различное количество атомов гелия и скандия (0; 120 или 240 атомов гелия и 12 или 24 атома скандия). Исходя из того, что исследуемая система имеет большие размеры, в обратном пространстве использовалась только Г точка. Временной шаг равнялся 1 фемтасекунде. Время молекулярнодинамического расчета составляло 6 наносекунд. По истечении этого времени процессы коагуляции и трансформации углеродных кластеров приводили к очевидной динамической тенденции. По крайней мере, 5 различных траекторий для каждой комбинации параметров (температура, количество атомов He и Sc) были смоделированы для получения статистики усреднения скоростей образования. Для моделирования формирования фуллеренов при двух конечных температурах 1500 и 2500 К использовался термостат Берендсена [235]с параметром связи 100 фемтасекунд. Для оценки динамики агрегации и трансформации кластеров проводилось отслеживание по времени изменения типа гибридизации орбиталей атомов углерода. Атомы, имеющие 4, 3 и 2 соседа в своей координационной сфере с радиусом 1,9 Å считались в sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> и sp гибридизированных состояниях соответственно. У некоторых атомов был только один соседний атом углерода, например, у атомов на концах цепочек или у атомов C2 димеров. Это состояние далее называется как 1b. Время эволюции атомов в конкретном состоянии гибридизации было усреднено для всех 5 рассматриваемых траекторий каждого набора параметров.

Качественно наблюдалась практически одна и та же картина для всех траекторий со всеми наборами параметров: в начале MD расчетов постоянные столкновения димеров  $C_2$  приводили к формированию разветвленных углеродных цепочек. Этот первоначальный процесс построения цепочек является быстрым и практически необратимым. Его движущая сила – образование  $\sigma$ -связи между двумя атомами углерода с энергией около 326,4 кДж/моль. В дальнейшем эти цепочки становились еще длиннее и длиннее до тех пор, пока в системе почти не оставалось свободных молекул  $C_2$ . Этот этап достигался в течение очень короткого времени, порядка десятков пикосекунд.

На следующем этапе цепочки начинают объединяться и образовывать так называемые Y-соединения, содержащие один sp<sup>2</sup>-гибиридизованный атом углерода, что, впоследствии, в результате тепловых колебаний и изгибов приводит к образованию циклических структур, пяти-, шести- и семичленных колец. Также при взаимодействии двух углеродных цепей часто наблюдалось энергетически более выгодное формирование пяти- и шестичленных колец. Данный процесс можно рассматривать в качестве начальной стадии роста фрагментов углеродных листов.

Формирование циклических структур приводило к достаточно быстрому росту сети из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Превращение происходит в основном за счет образования связей между линейными участками углеродных цепей, являющихся частью фрагментов, состоящих из циклических структур, и находящихся в непосредственной близости друг от друга. Движущей силой этого процесса является рост  $\pi$ -сопряжения и стабилизации, в результате чего образуются наиболее кинетически стабильные пяти- и шестичленные циклы. Наличие пятиугольников по мере роста кластера придают ему форму шара.

В случае расчетов со скандием нами было замечено, что часто минимум один из концов такой углеродной цепочки оканчивался атомом скандия, присоединённым посредством σ-связи Sc-C. Такие цепочки оставались стабильными примерно до 10 пикосекунд, затем цепочки начинали объединятся в, так называемые, Y-соединения, содержащие один sp<sup>2</sup>-гибиридизованный атом

углерода, что в последствии приводило к образованию пяти-, шести- и семиугольных колец, и достаточно быстрому росту сети из sp<sup>2</sup>-углеродов. Хотя этот механизм схож с описанным ранее в системах только с углеродными атомами, в данном случае атомы Sc активно участвовали в процессе роста углеродных листов и становились двух-, а иногда и трёх-валентным, тем самым выступая заменой sp<sup>2</sup>-гибиридизованному атому углерода. Некоторые из сформированных углеродных листов также содержат атомы Sc на концах боковых углеродных цепочек или на поверхности sp<sup>2</sup>-гибиридизованных углеродных сетей, при этом более стабильным является расположение атома скандия с внутренней стороны чашеподобной углеродной структуры. Длинные углеродные прикреплённые К отверстию углеродной цепочки, «чаши» формируют дополнительные большие макроциклические кольца, И начинается лавинообразный процесс циклообразования. В результате кластеры из более чем 100 атомов углерода превращаются в форму, напоминающую гигантский фуллерен с большим количеством дефектов. На рисунке 3 изображен пример подобной структуры, состоящей из 125 атомов углерода и 3 атомов скандия внутри почти замкнутого углеродного каркаса.



Рисунок 3 — Один из ЭМФ, полученный после 400 пикосекунд симуляции. Атомы углерода представлены желтым, скандия — фиолетовым, гелия зелёным цветом. Скорость формирования фуллерена пропорциональна скорости роста  $sp^2$ гибиридизованной углеродной сетки. Таким образом, мы можем сравнивать скорости образования  $sp^2$ -гибиридизованных углеродных сеток для оценки влияния разных параметров плазмы на образование фуллеренов и эндоэдральных фуллеренов в плазмохимическом синтезе. Динамика перехода атома углерода из 1b в  $sp^2$  состояние изображена на рисунке 4. Следует отметить, что в системе практически нет  $sp^3$ -гибридизованных атомов.

Как известно, атомы буферного газа играют ключевую роль в процессе роста фуллеренов. Сравнение скоростей изменения количества  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода (на рисунке 4 концентрация гелия растет построчно) позволяет сделать вывод о том, что присутствие атомов гелия практически удваивает скорость роста углеродного каркаса. Данный факт можно объяснить передачей тепла от растущего  $sp^2$ -гибридизованного зародыша к буферному газу, что приводит к стабилизации зародыша. Однако при высоких концентрациях гелия эффект приходит к насыщению. Результаты для одинаковых концентраций углерода и буферного газа (120 С<sub>2</sub> и 120 атомов Не) почти такие же, как для соотношения 1:2. При низком содержании атомов Не, как и в их отсутствии, наряду со случаями внедрения атомов скандия в углеродный каркас, наблюдается образование нанокластеров смешанного состава, что свидетельствует о важности присутствия буферного газа для получения чистых ЭМФ.

МD моделирование при температурах 1500 К и 2500 К показывают необычайно слабую температурную зависимость скорости формирования кластеров sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов. Мы полагаем, что скорость преобразования кластеров в sp<sup>2</sup>-гибридизованные листы зависит от внутренней колебательной энергии кластера, которая может быть выше по сравнению с температурой плазмы, из-за энергии, выделяющейся в процессе образования новых связей [233].



Рисунок 4 – (a) – (f) Эволюция во времени атомов в состояниях с различным типом гибридизации. Количество атомов углерода и гелия, температура, используемые в процессе моделирования, указаны над каждым рисунком. Горизонтальная ось соответствует времени в 10<sup>5</sup> фемтасекунд, вертикальная числу атомов.

Сравнение результатов расчетов систем, не содержащих атомы гелия, с различным количеством атомов скандия (рисунок 2 (а) и (d)) позволяет сделать вывод о том, что увеличение концентрации скандия увеличивает количество углерода в 1b состоянии. Анализ траекторий показал, что это связано с присоединением атомов скандия к концам углеродных цепочек, который таким образом не позволяет им соединиться друг с другом. В результате скорость роста неразветвленных цепей и циклов существенно снижается. Однако в случае с буферным газом данный эффект не наблюдается, из-за того, что при столкновении с атомами гелия происходит отрыв атомов скандия от концов цепочек.

Таким образом, нами было проведено DFTB MD моделирование синтеза фуллеренов и их комплексов со скандием (ЭМФ) в углеродно-гелиевой плазме при температурах 1500 и 2500 К. В процессе моделирования, которое начиналось с равномерно распределенных отдельных димеров  $C_2$ , атомов He и Sc, большая часть углерода скоагулировалась с образованием больших (> 100 атомов) sp<sup>2</sup>гибридизованных оболочкоподобных кластеров. Следует также отметить, что в системе практически не было sp<sup>3</sup>-гибридизованных кластеров. Наблюдаемые закрытые sp<sup>2</sup>-гибридизованные структуры, некоторые из которых имели несколько атомов скандия внутри полости можно рассматривать в качестве ЭМФ, прекурсоров фуллеренов или которые после отжига приобретут стабильную структуру. Эти наблюдения подтверждают "shrinking hot giant" механизм формирования фуллеренов или ЭМФ в плазме [236].

Также была исследована зависимость скорости роста sp<sup>2</sup>-гибридизованного  $sp^2$ скорость роста ОТ параметров плазмы. Показано, что каркаса гибридизованного каркаса почти в два раза выше в случае с соотношением концентраций Не и С<sub>2</sub> 1:1, при дальнейшем увеличении концентрации гелия видимого эффекта не наблюдается. Также была обнаружена необычно слабая зависимость скорости роста sp<sup>2</sup>-гибридизованного каркаса от температуры. В заключении было отмечено, что увеличение концентрации скандия уменьшает скорость роста неразветвленных цепей и циклов в случаях без гелия и при его

низких концентрациях. Данный эффект не наблюдается в случаях с буферным газом.

3.2 Исследование сорбции и диффузии атомов водорода по поверхности углеродных нанотрубок

3.2.1 Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на углеродных нанотрубах

Углеродные нанотрубки являются легким материалом с развитой поверхностью (удельная площадь поверхности УНТ ~1000 м<sup>2</sup>/г), благодаря чему предполагается возможность использования УНТ в качестве сорбентов, катализаторов и химических сенсоров [237]. В данном разделе нами рассмотрена возможность диссоциативной хемосорбции водорода на однослойных углеродных нанотрубках.

Проведено исследование энергетических и кинетических характеристик процесса диссоциативной хемосорбции водорода на однослойных углеродных нанотрубках в температурном интервале от 0 до 600 К. Все расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [19-20] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [21-23]. Данная программа для проведения ab initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов В программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [24]. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло 0,001 эВ / Å. Энергия обрезания плоских волн E<sub>cutoff</sub> в расчетах была равна 400 эВ, а число k-точек, на которое разбивалось обратное пространство вдоль оси трубы, шести.

Для исследования взаимодействия выбирались трубы с индексами хиральности (8,0), (5,5), (8,8) и (16,0). Данные структуры обладают различными

диаметрами и являются представителями семейств труб с различной ориентацией связей относительно оси трубы. С топологической точки зрения, в каждой из труб можно выделить две неэквивалентно расположенные связи С-С (рисунок 5). В трубах (8,0) и (16,0) (семейство труб (n,0) – «zigzag») одна из связей направлена вдоль оси трубы, то есть аксиальная (ax), а вторая под углом 60° к оси, то есть неаксиальная (nax). В трубах (5,5) и (8,8) (семейство труб (n,n) – «armchair» ) одна из связей направлена перпендикулярно к оси трубы (pax), вторая под углом 30° (npax). Кроме топологических отличий, данные связи отличаются и со структурной точки зрения. Вследствие того, что в трубах углеродная поверхность изогнута, образующие ее шестиугольники искажены. Результатом является напряженность одной из неэквивалентных связей. В трубе типа «zigzag» такой связью является связь (nax), а в трубе типа «armchair» - (pax).



a – труба (n,0): 1 – аксиальная связь (ax), 2 – неаксиальная связь (nax); b – труба (n,n): 1 –перпендикулярная аксиальному направлению связь (pax),

2 –неперпендикулярная аксиальному направлению связь (прах).

Рисунок 5 – Положение неэквивалентных связей С-С в углеродных

#### нанотрубах

Параметры суперячейки выбирались таким образом, чтобы исключить взаимодействие между молекулами из различных суперячеек: в плоскости, перпендикулярной к оси трубы 14,5 – 17 Å на 14,5 – 17 Å (в зависимости от типа трубы), а вдоль оси трубы 7-8 Å, что соответствует двум и четырем элементарным ячейкам для нанотрубок типа «zigzag» и «armchair» соответственно. Таким

образом, суперячейка содержит сегмент нанотрубки и два атома водорода (для примера на рисунке 6 приведена структура переходного комплекса УНТ-2Н). В исходном состоянии атомы водорода находились в виде молекулы водороды. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при сорбировании водорода на УНТ применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [221]. Высота потенциального барьера определялись как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, которые соответствуют переходному комплексу и исходному веществу. Для проверки правильности нахождения структуры реагентов, продуктов и переходного комплекса, а также, для учета влияния температуры рассчитывали их частоты колебаний V<sub>i</sub>.



Рисунок 6 – Структура переходного комплекса УНТ-2Н

Константы скорости сорбции-десорбции водорода вычисляем с помощью теории переходного состояния и с учетом энергии колебаний атомов по формуле:

$$k = A e^{-E_a/kT}, (83)$$

где *А* – предэкспоненциальный множитель, *E<sub>a</sub>* – энергия активации, *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура.

Предэкспоненциальный множитель и энергия активации рассчитывались следующим образом.

Сорбция:

$$A_{sorb} = \frac{kT}{h} \left[ \prod_{i=1}^{3N-7} \left( 1 - e^{-\frac{hv'_i}{kT}} \right) / \prod_{i=1}^{3N-6} \left( 1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}} \right) \right]_{\overline{Q_{\Pi}Q_{B}}}^{1},$$
(84)

где *h* – постоянная Планка, *N* – число атомов в молекуле.

Статистическая сумма, соответствующая поступательным степеням свободы, по состояниям для водорода:

$$Q_{\Pi} = \left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V,$$
(85)

где V – кинетический объем молекулы водорода.

Статистическая сумма, соответствующая вращательным степеням свободы, по состояниям для водорода:

$$Q_{\rm B} = \left(\frac{4\pi^2 I_{H_2} kT}{h^2}\right).$$
(86)

Энергия активации:

$$E_a^{sorb} = E_e^{TS} + E_0^{TS} - E_e^{sorb} - E_0^{sorb}, (87)$$

где  $E_e^{sorb}$  и  $E_e^{TS}$  – электронные энергии основного состояния системы УНТ +H<sub>2</sub> и переходного комплекса, а  $E_0^{sorb}$  и  $E_0^{TS}$  – энергии нулевых колебаний.

Энергия колебаний системы УНТ +H<sub>2</sub>:

$$E_0^{sorb} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left( n + \frac{1}{2} \right) h v_i \sim \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h v_i}{2}.$$
(88)

Здесь и далее оправданием такого приближения служит тот факт, что даже при температуре 600 К заселенность возбужденных колебательных уровней не превышает 3 %. Энергия колебания переходного комплекса:

$$E_0^{TS} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-7} \left( n + \frac{1}{2} \right) h v_i \sim \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h v_i}{2}.$$
(89)

Десорбция:

$$A_{desorb} = \frac{kT}{h} \left[ \prod_{i=1}^{3N-7} \left( 1 - e^{-\frac{hv'_i}{kT}} \right) / \prod_{i=1}^{3N-6} \left( 1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}} \right) \right], \tag{90}$$

Энергия активации:

$$E_a^{desorb} = E_e^{TS} + E_0^{TS} - E_e^{desorb} - E_0^{desorb}, (91)$$

где  $E_e^{desorb}$  и  $E_e^{TS}$  – электронные энергии основного состояния системы УНТ-H<sub>2</sub> и переходного комплекса, а  $E_0^{desorb}$  и  $E_0^{TS}$  – их колебательные энергии.

Энергия нулевых колебаний системы УНТ-Н<sub>2</sub>:

$$E_0^{desorb} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left( n + \frac{1}{2} \right) h v_i \sim \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h v_i}{2}.$$
 (92)

Полученные потенциальные профили представлены на рисунке 7 (по оси абсцисс отложена общая координата реакции). Энергетические барьеры и константы сорбции-десорбции молекулы водорода на различных нанотрубах приведены в таблице 1. Исходя из полученных констант для сорбции и десорбции расчитаны константы равновесия для сорбции-десорбции, которые представлены в таблице 2.



(а) – трубка типа (5,5); (б) – трубка типа (8,8) (кривые *int\_pax* и *int\_npax* практически неразличимы); (в) – трубка типа (8,0); (г) – трубка типа (16,0); положение водорода относительно трубы см. выше.

Рисунок 7 – Потенциальные профили диссоциативной хемосорбции молекулы водорода на углеродных нанотрубках

Таблица 1 – Энергетические барьеры и константы скоростей сорбции-десорбции молекулы водорода на различных нанотрубах (*i* – индекс хиральности)

i	Положение	Тип	Ma	<i>Е</i> <sub><i>a</i></sub> , кДж/моль	
	относительно трубы	связывания	<i>J</i> <u>₩</u>	Сорбция	Десорбция
(5,5)	ext	pax	1	290,0	241,9
		npax	2	277,7	235,3
	int	pax	3	417,9	83,3
		npax	4	408,7	81,0
(8,8)	ext	pax	5	292,8	192,5
		npax	6	286,4	225,1
	int	pax	7	356,6	148,4
		npax	8	361,2	126,7
(8,0)	ext	ax	9	277,9	264,9
		nax	10	311,4	267,2
	int	ax	11	381,8	9,3
		nax	12	426,4	126,2
(16,0)	ext	ax	13	304,5	185,7
		nax	14	366,3	272,0
	int	ax	15	373,2	74,2
		nax	16	426,9	206,5

Продолжение таблицы 1

	$k, c^{-1}$				
N⁰	Сорбция		Десорбция		
	298K	600K	298K	600K	
1	$2,07 \bullet 10^{-39}$	<b>7,00</b> •10 <sup>-30</sup>	8,37•10 <sup>-30</sup>	6 <b>,</b> 82•10 <sup>-8</sup>	
2	3,72•10 <sup>-37</sup>	1,02•10 <sup>-12</sup>	$1,52 \bullet 10^{-28}$	3,28•10 <sup>-7</sup>	
3	5,38•10 <sup>-62</sup>	$2,17 \cdot 10^{-25}$	2,87•10 <sup>-2</sup>	$1,75 \bullet 10^{6}$	
4	$2,40 \bullet 10^{-60}$	$1,75 \bullet 10^{-24}$	7,88•10 <sup>-2</sup>	$3,20 \cdot 10^{6}$	
5	4,16•10 <sup>-40</sup>	$2,22 \bullet 10^{-14}$	2,28•10 <sup>-21</sup>	7,13•10 <sup>-4</sup>	

6	<b>5,09</b> •10 <sup>-39</sup>	7,31•10 <sup>-14</sup>	4,18•10 <sup>-27</sup>	9,89•10 <sup>-7</sup>
7	<b>3,08</b> •10 <sup>-51</sup>	5,72•10 <sup>-20</sup>	9,46•10 <sup>-14</sup>	1,62
8	4,73•10 <sup>-52</sup>	$2,24 \cdot 10^{-20}$	<b>8,06</b> •10 <sup>-10</sup>	$3,45 \cdot 10^2$
9	1,72•10 <sup>-37</sup>	<b>3,31•10</b> <sup>-13</sup>	4 <b>,</b> 97•10 <sup>-34</sup>	2,93•10 <sup>-10</sup>
10	4,26•10 <sup>-43</sup>	$1,11 \bullet 10^{-15}$	<b>3,49•10</b> <sup>-34</sup>	4,86•10 <sup>-10</sup>
11	1,04•10 <sup>-55</sup>	$2,54 \cdot 10^{-22}$	2,23•10 <sup>-11</sup>	<b>3,00•</b> 10 <sup>-12</sup>
12	2,29•10 <sup>-63</sup>	6,56•10 <sup>-26</sup>	1,18•10 <sup>-9</sup>	$5,22 \cdot 10^2$
13	4,27•10 <sup>-42</sup>	$2,26 \bullet 10^{-15}$	<b>3,73•10</b> <sup>-20</sup>	2,52•10 <sup>-3</sup>
14	<b>8,68</b> •10 <sup>-53</sup>	$1,12 \bullet 10^{-20}$	<b>4,01</b> •10 <sup>-35</sup>	9,89•10 <sup>-11</sup>
15	5,01•10 <sup>-54</sup>	2,33•10 <sup>-21</sup>	1,43	$1,07 \bullet 10^7$
16	$1,42 \bullet 10^{-63}$	3,36•10 <sup>-26</sup>	7,68•10 <sup>-24</sup>	2,80•10 <sup>-5</sup>

Продолжение таблицы 1

Таблица 2 – Константы равновесия сорбции-десорбции молекулы водорода на различных нанотрубах (*i* – индекс хиральности)

	Положение относительно трубы	Тип связывания	$K_p$	
l			298 K	600 K
	ext	pax	2,47•10 <sup>-10</sup>	1,03•10 <sup>-6</sup>
(5.5)		npax	2,45•10 <sup>-9</sup>	3,11•10 <sup>-6</sup>
(3,3)	int	pax	$1,87 \bullet 10^{-60}$	1,24•10 <sup>-31</sup>
		npax	3,05•10 <sup>-59</sup>	5,47•10 <sup>-31</sup>
	ext int	pax	1,82•10 <sup>-19</sup>	3,11•10 <sup>-11</sup>
(9.9)		npax	1,22•10 <sup>-12</sup>	7,39•10 <sup>-8</sup>
(0,0)		pax	3,26•10 <sup>-38</sup>	3,53•10 <sup>-20</sup>
		npax	<b>5,87</b> •10 <sup>-43</sup>	6,49•10 <sup>-23</sup>
	ext	pax	3,46•10 <sup>-4</sup>	1,13•10 <sup>-3</sup>
(8.0)		npax	1,22•10 <sup>-9</sup>	$2,28 \bullet 10^{-6}$
(0,0)	int	pax	4,66•10 <sup>-67</sup>	8,47•10 <sup>-35</sup>
		npax	1,94•10 <sup>-54</sup>	1,26•10 <sup>-28</sup>
Продолжение таблицы 2

(16,0)	art	pax	$1,14 \bullet 10^{-22}$	<b>8,97</b> •10 <sup>-13</sup>
	ехі	npax	2,16•10 <sup>-18</sup>	1,13•10 <sup>-10</sup>
	int	pax	3,50•10 <sup>-54</sup>	2,18•10 <sup>-28</sup>
		npax	1,85•10 <sup>-40</sup>	1,20•10 <sup>-21</sup>

Из рисунка 7 и таблиц 1, 2 следует, что потенциальные барьеры сорбции для исследованных типов нанотрубок очень высоки, при этом сорбция на внешней стороне более выгодна по сравнению с сорбцией на внутренней стороне. Это обусловлено тем, что при сорбировании водорода на поверхности нанотрубки происходит искажение последней в месте присоединения, этот процесс смещением типа гибридизации в сторону  $sp^3$ , и сопровождается при присоединении водорода с внешней стороны нанотрубки необходимый тип гибридизации достигается ценой меньших структурных изменений углеродного скелета, нежели в случае присоединения с внутренней стороны. Влияние неэквивалентных связей С-С наиболее сильно проявляется для нанотруб типа (n,0). Константы равновесия сорбции уменьшаются для внешней и увеличиваются для внутренней стороны нанотрубок при увеличении их диаметра для одного и того же типа («zigzag», «armchair»). Это следует из того, что с увеличением диаметра трубки уменьшается кривизна ее поверхности, и, таким образом, энергетические затраты на искажение (обусловленное изменением гибридизации в сторону  $sp^3$ ) углеродного скелета при присоединении водорода с внешней стороны увеличиваются, а с внутренней уменьшаются даже при температуре ~600 К константы равновесия сорбции очень малы, отсюда следует, что эффективная диссоциативная хемосорбция водорода на углеродных нанотрубках в отсутствии дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубки и т.д.) затруднена.

3.2.2 Численное моделирование процесса диффузии водорода по поверхности углеродных нанотруб

В связи с тем, что диссоциативная хемосорбция водорода на углеродных нанотрубках в отсутствии дополнительных условий затруднена, то ЛЛЯ облегчения этого процесса в качестве промежуточной среды может быть использован металл, который будет выступать в роли катализатора диссоциации молекул водорода, с последующим их «переливанием» на поверхность УНТ. Идея использования сторонней поверхности для облегчения адсорбции не нова. Термин «переливание» (spillover) был введен более полувека назад. Суть этого эффекта в том, что если молекулы адсорбируются на поверхности с низкой вероятностью (например, из-за малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса в качестве промежуточной среды может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. Например, в случае молекулярного водорода, он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металлакатализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую Для эффективного адсорбирующую поверхность. протекания эффекта «переливания» необходимо ИЗУЧИТЬ возможность протекания диффузии атомарного водорода на поверхности УНТ.

В данном разделе было проведено исследование процесса диффузии адсорбированного атомарного водорода на УНТ. В связи с тем, что в экспериментах чаще всего получаются УНТ с диаметром порядка 10-12 Å, в работе была исследована диффузия на трубке с хиральностью (8,8) и диаметром 10.84 Å. Для изучения влияния радиуса кривизны УНТ на передвижение водорода был проведен подобный расчет с трубкой (5,5) с диаметром 6.78 Å, а для изучения влияния хиральности рассматривалась трубка (8,0) с близким по размеру диаметром 6,26 Å.

Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP [21-23] в рамках метода функционала плотности [19-20] с использованием базиса плоских волн и

псевдопотенциалов Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [24]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров перехода атомов водорода по поверхности УНТ применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [221]. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло 0,001 эВ / Å. Энергия обрезания плоских волн  $E_{cutoff}$  в расчетах была равна 400 эВ, а число k-точек, на которое разбивалось обратное пространство вдоль оси трубы, шести.

Константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывались с помощью теории переходного состояния с учетом энергии  $E_0$  нулевых колебаний атомов с частотами  $v_i$  по формуле (83). Высота потенциального барьера определялись как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, которые соответствуют переходному комплексу и исходному веществу. При этом расчет проводился с учетом энергии нулевых колебаний по формулам (89) в случае переходного состояния и (92) в случае минимума. Частоты колебаний атомов Н на поверхности вычислялись исходя из численно определенной динамической матрицы смещений атомов Н и ближайших к нему атомов углеродной поверхности.

Процесс диффузии исследовался на трубах с индексами хиральности (8,0), (8,8), (5,5). Последние определяют способ и степень изгиба углеродной плоскости в углеродной структуре. С топологической точки зрения, в каждой из труб можно выделить две неэквивалентно расположенные связи С–С (рисунок 5). Структура (8,0) является представителем семейства труб (n,0) – «zigzag», в которой одна из связей направлена вдоль оси трубы, т.е. аксиальная – (ах), а вторая под углом 60° к оси, т.е. неаксиальная (пах). Подобным образом в трубах семейства (n,n) можно выделить связи перпендикулярные аксиальному направлению (рах) и связи неперпендикулярная аксиальному направлению (прах). Несмотря на наличие неэквивалентных связей, все атомы углеродной поверхности эквивалентны друг другу, так как связаны друг с другом одной аксиальной связью и двумя неаксиальными.

Предварительно проводилась оптимизация геометрии систем, состоящей из атома водорода и углеродной нанотрубы. Результат оптимизации показал, что равновесным состоянием для атома водорода является его положение возле углеродного атома (расстояние С-Н ~ 1,1 Å), при этом геометрия трубы существенно не меняется.

Для того чтобы выяснить путь движения атома водорода по поверхности нанотрубы были построены карты поверхности потенциальной энергии, при условии стационарности углеродного каркаса. Анализ карт потенциальной энергии показывает, что наиболее вероятным направлением диффузии водорода будет являться его миграция вдоль направлений с минимальной энергией, то есть вдоль связей С-С.

В дальнейшем в работе рассчитывался путь реакции перескока атома водорода с одного углерода поверхности трубы на другой вдоль различных связей (рисунок 8). Перемещение водорода рассчитывалось как с внешней стороны УНТ, так и с внутренней. Дополнительно в случае расчета диффузии на внешней поверхности, моделировался перескок водорода в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода.



Рисунок 8 – Возможные пути реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: 1, 2 – без присутствия соседей водородов, 3, 4 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода.

В последнем случае начальное и конечное положение водорода в ходе перескока не эквивалентны, поэтому дополнительно были рассчитаны константы

равновесия, определяющие вероятность существования двух атомов водорода на соседних узлах УНТ. Константы равновесия вычислялись как отношение констант скоростей процесса сближения и удаления атомов водорода:

$$K = \frac{k_{approach}}{k_{removal}}.$$
(93)

В результате расчетов получены энергетические барьеры и константы скоростей и равновесия для процесса диффузии атома водорода по поверхности УНТ (рисунок 9, таблицы 3, 4).

Таблица 3 – Энергии активации ( $E_{a\kappa m}$ , кДж/моль), и константы скорости перескока атомов водорода по поверхности УНТ (k, с<sup>-1</sup>) при температуре 298 и 600 К.

		(5,5)		(8,8)		(8,0)		
		pax	npax	pax	npax	ax	nax	
Перескок атома	1	Е <sub>акт</sub>	153,833	147,924	127,601	125,913	99,741	139,481
водорода	k	298	7,1•10 <sup>-15</sup>	7,8•10 <sup>-14</sup>	2,8•10 <sup>-10</sup>	5,4•10 <sup>-10</sup>	2,1•10 <sup>-5</sup>	2,4•10 <sup>-12</sup>
снаружи трубы		600	1,9•10 <sup>4</sup>	4,2•10 <sup>4</sup>	6,5•10 <sup>5</sup>	8,3•10 <sup>5</sup>	2,6•10 <sup>7</sup>	1,5•10 <sup>5</sup>
Перескок атома	1	Еакт	58,156	76,651	74,438	86,933	44,234	59,460
водорода	ŀ	298	405,568	0,235	0,0335	1,4•10 <sup>-4</sup>	1,0•10 <sup>5</sup>	227,1
внутри трубы	r	600	1,0•10 <sup>8</sup>	$2,5 \cdot 10^{6}$	3,8•10 <sup>6</sup>	3,3•10 <sup>5</sup>	1,6•10 <sup>9</sup>	7,4•10 <sup>7</sup>
Перескок атома	1	Еакт	111,651	98,969	98,867	105,567	58,054	129,507
водорода в		298	1,7•10 <sup>-7</sup>	2,8•10 <sup>-5</sup>	2,9•10 <sup>-5</sup>	2,0•10 <sup>-6</sup>	366	1,3•10 <sup>-10</sup>
присутствии другого, атомы приближаются	k	600	2,2•10 <sup>3</sup>	2,7•10 <sup>4</sup>	2,7•10 <sup>4</sup>	7,0•10 <sup>3</sup>	8,0•10 <sup>7</sup>	62
Перескок атома	1	Е <sub>акт</sub>	185,951	185,951	163,910	133,740	114,606	221,601
водорода в		298	1,8•10 <sup>-20</sup>	1,4•10 <sup>-17</sup>	1,3•10 <sup>-16</sup>	2,4•10 <sup>-11</sup>	5,3•10 <sup>-8</sup>	1,0•10 <sup>-26</sup>
присутствии другого, атомы удаляются	k	600	8,5•10 <sup>-4</sup>	2,2•10 <sup>-2</sup>	0,068	27	1,2•10 <sup>3</sup>	7,1•10 <sup>-7</sup>

Вид трубы и связи	Т, К	K
	298	9,66•10 <sup>12</sup>
(5,5) <i>pax</i>	600	2,54•10 <sup>6</sup>
	900	1,68•10 <sup>4</sup>
	298	2,00•10 <sup>12</sup>
(5,5) <i>npax</i>	600	1,20•10 <sup>6</sup>
	900	1,05•10 <sup>4</sup>
	298	2,30•10 <sup>11</sup>
(8,8) <i>pax</i>	600	3,93•10 <sup>5</sup>
	900	4,82•10 <sup>3</sup>
	298	8,26•10 <sup>4</sup>
(8,8) <i>npax</i>	600	$2,54 \cdot 10^2$
	900	3,75•10 <sup>1</sup>
	298	6,94•10 <sup>9</sup>
(8,0) ax	600	6,57•10 <sup>4</sup>
	900	$1,50 \cdot 10^3$
	298	1,25•10 <sup>16</sup>
(8,0) <i>nax</i>	600	<b>8,79•10</b> <sup>7</sup>
	900	1,76•10 <sup>5</sup>

Таблица 4 – Константы равновесия процесса приближения – удаления атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятым другим атомом водорода



a), b), c) – внешняя поверхность трубы, d), e), f) – внутренняя поверхность трубы; a) труба (5,5), без присутствия соседей водородов по связи *npax* (1) и по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи npax (3), по связи *pax*(4); b) труба (8,0), без присутствия соседей водородов по связи *ax* (1) и по связи *nax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *nax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *nax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *ax* (3), по связи *nax* (2), в присутствии на соседей водородов по связи *ax* (3), по связи nax (4); c) труба (8,8), без присутствия соседей водородов по связи *npax* (1) и по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водородов по связи *npax* (3), по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водородов по связи *npax* (1), и по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *npax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водородов по связи *npax* (3), по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *npax* (3), по связи *pax* (2), в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи *npax* (3) и по связи *pax* (4). d) труба (5,5), по связи *npax* (1), по связи *pax* (2); е) труба (8,0), по связи *ax* (1), по связи *nax* (2); f) труба (8,8), по связи *pax* (1), по связи *npax*(2)

## Рисунок 9 – Энергетические барьеры реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей

Рассчитанные константы скорости показывают, что процесс диффузии при стандартной температуре с внешней стороны трубы протекает с малой скоростью (k<sub>макс</sub><10<sup>-4</sup>), в тоже время как, с внутренней стороны данный процесс осуществляется гораздо быстрее (k<sub>макс</sub>~10<sup>5</sup>). Однако, при повышении температуры скорость миграции водорода по углеродной поверхности значительно возрастает. Для труб с одинаковой хиральностью и различным диаметром ((5,5) и (8,8)) с увеличением диаметра трубы происходит увеличение константы скорости внешней поверхности. На внутренней поверхности диффузии ПО УНТ наблюдается обратная ситуация: с увеличением диаметра трубы происходит уменьшение константы скорости. В трубах с одинаковым диаметром, но разной хиральностью ((5,5) и (8,0)) скорость диффузии различна (в случае трубы типа «zigzag» (8,0) она выше). Если диаметр трубы мал, наблюдается различие констант скорости для различных типов связей в углеродной трубе, для УНТ типа «zigzag» (8,0) она более существенна, чем в трубе (5,5). Для трубы с большим диаметром (8,8) различия в константах скорости для неэквивалентных связей не прослеживается.

Анализ констант равновесия процесса приближения – удаления атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятым другим атомом водорода показывает, что независимо от диаметра трубы и ее хиральности атомам водорода более выгодно находиться на соседних узловых атомах углерода нанотруб. Однако с повышением температуры данный эффект начинает нивелироваться и все узлы УНТ стремятся стать эквивалентными, о чем свидетельствует уменьшение значений констант равновесия с ростом температуры.

Таким образом, исходя из проведенной работы, можно сделать предварительное заключение об эффективной диффузии водорода на поверхности УНТ, при этом водород находится в химически связанном атомарном состоянии. Дополнительное условие при процессе насыщения УНТ водородом – это необходимость проводить его при повышенной температуре и наличии катализатора, который будет переводить водород в атомарное состояние. Высокая температура способствует диффузии, что должно приводить к полному и

равномерному распределению водорода по углеродной поверхности. Однако в связи с тем, что положение двух атомов водорода на соседних узлах нанотрубки выгоднее, и при передвижении по поверхности атомы водорода в первую очередь будут стремиться к такому расположению, то, как только атомы окажутся рядом, будет происходить образование молекулы водорода и ее десорбция, как было показано в предыдущем разделе. Таким образом, увеличение температуры будет приводить к тому, что увеличивается вероятность десорбции водорода с поверхности УНТ.

3.3 Изучение взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами скандия, титана, палладия и ванадия, а также диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ

В данном разделе продолжается изучение сорбционных свойств углеродных нанотрубок. Интерес ученых вызвала возможность покрытия УНТ атомами переходных металлов [126-127]. В этом случае мы будем иметь атомы металла, расположенные на поверхности нанотрубки, и сорбционные свойства будут определяться, прежде всего, свойствами переходных металлов. Предыдущие исследования показали, что только покрытия титаном и скандием получаются достаточно однородными, остальные переходные металлы сильно кластеризуются на поверхности нанотрубки. Для практического применения наиболее ценным является однородное покрытие, исходя из чего, представляет интерес рассмотрение возможности получения однородного покрытия атомами скандия и Для чего необходимо образующаяся титана. выяснить является ЛИ неоднородность фундаментальным свойством или это связано с технологией процесса нанесения атомов на поверхность нанотрубки. Понимание основ формирования металлического покрытия поможет контролировать процесс его нанесения, в результате чего, изменением параметров процесса можно будет добиться его однородности. В связи с тем, что современные разработки исследователей позволяют получать УНТ с распределением диаметра порядка 0,1

нм, интересно рассмотреть возможность получения однородных покрытий на трубках определенного диаметра и хиральности.

Причинами кластеризации атомов металла на поверхности УНТ могут быть более сильное взаимодействие между собой, чем с углеродной нанотрубкой, и низкие значения потенциальных барьеров перемещения атомов по поверхности НТ. Изучению второй причины и посвящается данная работа.

Было проведено исследование взаимодействия одиночных атомов скандия, титана палладия и ванадия с углеродными нанотрубками и возможность миграции скандия и титана по поверхности УНТ.

3.3.1 Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с одиночными атомами скандия, титана, палладия и ванадия

Было изучено взаимодействие одиночных атомов скандия, титана, палладия и ванадия с углеродными нанотрубками. Все вычисления были выполнены методом теории функционала плотности (DFT) [19-20] с использованием обменно-корреляционного потенциала РВЕ в программном пакете VASP [21-23]. В данном пакете для проведения расчетов используется метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн с кинетической энергией в 286,7 эВ. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [24]. В расчетах использовались улучшенные параметры (энергия обрезания плоских волн  $E_{cutoff} = 400$  эВ, число k-точек, на которое разбивалось обратное пространство вдоль оси трубы, равнялось 6) по сравнению с расчетами по диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ, представленными ниже, вследствие чего наблюдаются различия в энергиях.

Расчеты проводились на трубах с индексами хиральности (9,0) и (10,0). Для определения места и способа присоединения атомов металлов были рассмотрены три возможных положения атома на поверхности нанотрубки (рисунок 10).



Рисунок 10 – Возможные положения атома металла на нанотрубке

Для полученных структур была рассчитана удельная энергия связи атома металла с УНТ по формуле:

$$E_{\rm CB} = \frac{E_{\rm YHT+nMe} - E_{\rm YHT} - E_{Me}}{n},\tag{94}$$

где  $E_{YHT+nMe}$  – энергия равновесного состояния комплекса углеродной нанотрубки с *n* атомами металла,  $E_{YHT}$  – энергия равновесного состояния нанотрубки,  $E_{Me}$  – энергия равновесного состояния атома металла. В данном случае *n* равно одному. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Удельные энергии связи атомов металлов с углеродными нанотрубками в кДж/моль

	па						
Тип УНТ	1	2	3	1	2	3	
		Sc		Ti			
(9,0)	-233,49	-161,13	-162,10	-261,48	-169,81	-170,78	
(10,0)	-176,57	-111,92	-113,85	-197,79	-111,92	-112,89	

Продолжение таблицы 5

	Положение атома металла						
Тип УНТ	1	2	3	1 2 3			
		V		Pd			
(9,0)	-359,89	-331,91	-251,83	-75,26	-109,99	-75,26	
(10,0)	-290,42	-183,32	-186,22	-61,75	-93,59	-105,17	

Отметим, что при переходе от УНТ типа (9,0) к типу (10,0) удельная энергия связи уменьшается, что связано с уменьшением кривизны поверхности нанотрубок, а, следовательно, с увеличением доли  $sp^2$  – гибридного состояния атомов углерода по сравнению с  $sp^3$  – гибридным состоянием. Для атома Pd выгоднее положение над связью С-С нанотрубок. Поэтому из дальнейших расчетов Pd был исключен. Так как в данном случае атомы металла не смогут образовать правильную периодическую структуру.

3.3.2 Исследование взаимодействия углеродных нанотрубок с двумя атомами металла.

На данном этапе, было проведено исследование систем, состоящих из УНТ (9,0), (10,0) и двух атомов металла, расположенных в соседних шестиугольниках. Было рассмотрено два положения атомов относительно друг друга для труб типа (n,0): перпендикулярно оси – положение 1 и под углом к оси – положение 2 (Рисунок 11). Для полученных систем рассчитывалась удельная энергия связи атома металла с поверхностью УНТ по формуле (94). Результаты расчетов приведены в таблице 6.



Рисунок 11 – Расположение атомов металла в соседних шестиугольниках углеродной нанотрубки.

Таблица 6 – Удельные энергии связи с двумя атомами металла над шестиугольниками углеродной нанотрубки, кДж/моль

	Sc		Ti		V	
	1	2	1	2	1	2
Нанотрубка (9,0)	-268,23	-266,30	-329,02	-304,89	-458,31	-410,06
Нанотрубка (10,0)	-233,49	-232,53	-302,96	-274,02	-428,39	-413,92

Из расчётов видно, что эта система выгоднее по сравнению с системой, состоящей УHТ объяснить ИЗ И одного атома металла. что можно взаимодействием металлов между собой, приводящим к стабилизации структуры. Показано, что энергетически наиболее выгодно расположение атомов металлов перпендикулярно оси трубы (положение 1), что указывает на возможность образования ими пояса (кольца) вокруг нанотрубки. Образование пояса приведет к дополнительной стабилизации структуры и, как следствие, укажет на возможность и механизм образования покрытия.

3.3.3 Квантово-химическое изучение структур, содержащих пояс атомов металлов

Исходя из возможности образования атомами металлов пояса вокруг УНТ, переходим к рассмотрению такой системы. Атомы металлов располагали одним и двумя кольцевыми поясами вокруг нанотрубок, помещая их в центры углеродных шестиугольников (рисунок 12). Очевидно (таблица 7), что удельные энергии связи атомов металла (рассчитывались по формуле 93) больше по абсолютному значению в случае образования двух поясов. Данный факт объясним тем, что стабильность структур, а, следовательно, понижение их полной энергии дополнительно происходит за счет взаимодействия между металлами. Таким образом, формирование металлического слоя на поверхности УНТ является энергетически выгодным.

В процессе оптимизации геометрических параметров исследуемых структур было выявлено, что атомы металлов смещаются из начальных положений по центру углеродных шестиугольников друг к другу. В итоге образуются небольшие кластеры на поверхностях УНТ. Тогда есть смысл говорить о максимальных и минимальных расстояниях между атомами металлов. Очевидно, что чем ближе их отношение к единице, тем равномернее покрытие.



Рисунок 12 – Оптимизированные структуры УНТ типа (10,0) с одним (а) и двумя (б) кольцевыми поясами атомов титана на поверхности

Таблица 7 – Удельные энергии связи (формула (89)) металла с УНТ в одном и двух покрывающих нанотрубки кольцах в кДж/ моль

УНТ	Количество колец	Количество атомов металла	Sc	Ti	V
(9.0)	1	9	-253,76	-265,33	-353,14
(),0)	2	18	-284,63	-348,31	-488,22
(10,0)	1	10	-247,97	-262,44	-362,78
	2	20	-268,23	-319,37	-473,74

Сравнивая данные расстояния (таблица 8), можно заключить, что в случае типа УНТ (9,0) покрытие сложно назвать равномерным, поскольку отношение максимального расстояния к минимальному составляет 1,17 в случае скандия и значительно больше в случае титана (1,55) и ванадия (2,39). При переходе к УНТ типа (10,0) данное отношение уменьшается для скандия (1,02) и титана (1,04). Это достигается путем одновременного увеличения минимального и уменьшения максимального расстояний. То есть данные параметры стремятся к определенным значениям, которые, вероятно, должны некоторым образом соответствовать межатомным расстояниям в кристаллах данных металлов. В кристалле скандия расстояние между двумя соседними узлами составляет 3,25 Å, в кристалле титана Å. 2.89 Полученные нами значения расстояний немного меньше экспериментальных, поскольку реальные кристаллы имеют трехмерную структуру, а рассматриваемый металлический слой на поверхности УНТ можно Таким образом, достигнуть равномерного покрытия считать двумерным. углеродных нанотрубок скандием и титаном можно, подбирая ИХ ПО соответствующему диаметру. И очевидно, что эти УНТ должны быть не меньше, чем нанотрубки типа (10,0). В случае нанотрубок с меньшим диаметром будет кластеризация атомов металла наблюдаться на ИХ поверхности, а не формирование равномерного слоя.

УНТ	Sc		Ti		V	
• • • • • •	min	max	min	max	min	max
(9,0)	2,91	3,41	2,43	3,76	1,88	4,50
(10,0)	3,01	3,08	2,63	2,74	1,96	4,85

Таблица 8 – Минимальные (min) и максимальные (max) расстояния между металлами, покрывающими УНТ двумя поясами (в Å)

Ситуация с ванадием несколько иная. Дело в том, что межатомное расстояние в кристалле ванадия составляет 2,62 Å. Учитывая, что полученные нами значения для скандия и титана в среднем меньше межатомных расстояний в их кристаллах приблизительно на 0,2 Å (в случае УНТ типа (10,0)), подобную разность следует наблюдать и для ванадия в случае наиболее равномерного покрытия УНТ. То есть среднее расстояние между атомами ванадия в слое на поверхности углеродной нанотрубки должно быть  $\approx 2,42$  Å. Это создает проблему для равномерного покрытия УНТ, поскольку расстояния между центрами углеродных шестиугольников в плоскости графита  $\approx 2,46$  Å, а его в данном случае можно рассматривать как углеродную нанотрубку с бесконечно большим диаметром. Следовательно, атомы ванадия всегда будут объединяться в кластеры на поверхности любых УНТ независимо от их диаметра, и равномерное покрытие не будет образовываться, что согласуется с результатами, полученными в работе для случая с графеном [238]. Исходя из чего ванадий был исключен из дальнейших расчетов.

Завершающим было моделирование взаимодействия этапом двух металлических колец на поверхностях УНТ с единичным атомом металла, расположенным в одном случае рядом с ними в центре соседнего углеродного шестиугольника и в другом случае – над ними (рисунок 13). Показано (таблица 9), что энергетические различия между двумя указанными ситуациями незначительны.



Рисунок 13 – Оптимизированные структуры УНТ типа (10,0) с двумя кольцевыми поясами атомов титана на поверхности и одним атомом рядом с ними в соседнем шестиугольнике (а) и над ними (б)

Таблица 9 – Удельные энергии связи металлов с УНТ в двух покрывающих нанотрубки кольцевых поясах и единичного атома металла над ними и рядом (в кДж/моль)

	Количество	Sc		Г	ĩ	
УНТ	атомов	_		_		
	металла	над	рядом	над	рядом	
(9,0)	19	-281,74	-285,60	-350,24	-351,21	
(10,0)	21	-268,23	-267,26	-327,09	-319,37	

Следовательно, образование одного или двух металлических слоев на поверхности УНТ может происходить равновероятно. А значит, при декорировании углеродных нанотрубок атомами легких переходных элементов будет образовываться многослойное покрытие поверхности.

3.3.4 Моделирование процесса диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ

Важную роль при формировании равномерного покрытия нанотрубок атомами металлов играет подвижность этих атомов по поверхности нанотрубки. Ранее учеными рассматривались барьеры миграции атома скандия ПО поверхности углеродной трубки (4,0) и по поверхности графена, а также других адатомов металлов (в том числе скандия и титана) на поверхности графена и гексагонального нитрида бора [236-237]. Поскольку трубки могут отличаться хиральностью, диаметром и проводящими свойствами, то и значения энергий взаимодействия, и барьеров перехода атомов металлов по поверхности УНТ для разных типов нанотрубок могут отличаться. Исходя из выше сказанного, представляет интерес рассмотрение зависимости энергии связи и барьеров диффузии от диаметра, хиральности и проводящих свойств нанотрубок.

Нами были рассмотрены углеродные нанотрубки типа «zigzag» и «armchair». Для первого типа были рассмотрены УНТ со следующими индексами хиральности: (9,0), (10,0), (11,0), (12,0), (13,0), (14,0), (15,0), а для второго: (5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (11,11), (12,12). Из-за большого количества исследуемых систем было уменьшено значение энергии обрезания плоских волн до 300 эВ, и число k точек, на которое разбивалось обратное пространство вдоль оси трубы (в данных расчетах k = 2), вследствие чего значения энергий отличаются от значений, представленных в предыдущих разделах. Однако соотношение энергий между нанотрубками одинаковой хиральности из разных расчетов не меняется. Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [19-20] с использованием пакета VASP [21-23]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с псевдопотенциалов Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft использованием pseudopotential) [221]. Предварительно проводилась оптимизация геометрии систем, состоящих из углеродной нанотрубки и атома металла, помещенного в центре шестиугольника. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированной структуре, составляло 0,01 эВ / Å.

Полученные в ходе расчетов расстояния от атома металла до поверхности УНТ для случая со скандием принимают значения в интервале 2,21 – 2,30 Å для нанотрубок типа «armchair» и 1,73 – 2,19 Å для типа «zigzag», для случая с титаном эти значения составляют 1,95 – 2,09 Å и 1,74 – 1,96 Å соответственно. Аналогичные расчеты были проведены для графена. Расстояния от атома металла до графена составляют 2,14 Å для системы графен/Sc и 1,93 Å для системы графен/Ті. Расчет удельной энергии связи атомов Sc и Ti с поверхностью углеродного каркаса проводился по формуле (89). Полученные результаты представлены в таблице 10.

Хиральность трубки	Ралимс Å	$E_{ce}$ , кДж/моль				
Хиральность груоки	тадиус, А	Sc	Ti			
(5,5)	3,4	-115,78	-308,75			
(6,6)	4,1	-101,31	-293,32			
(7,7)	4,7	-106,13	-300,07			
(8,8)	5,4	-115,78	-311,65			
(9,9)	6,1	-109,99	-305,86			
(10,10)	6,8	-117,71	-314,54			
(11,11)	7,5	-118,68	-320,33			
(12,12)	8,2	-110,96	-307,79			
(9,0)	3,5	-157,27	-335,77			
(10,0)	3,9	-117,71	-308,75			
(11,0)	4,4	-97,45	-295,25			
(12,0)	4,7	-125,43	-323,23			
(13,0)	5,0	-103,24	-298,14			
(14,0)	5,5	-107,10	-293,32			
(15,0)	5,9	-118,68	-316,47			
графен	-	-57,89	-268,23			

Таблица 10 – Удельные энергии связи атомов скандия и титана с УНТ и графеном

Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров перехода атомов металлов по поверхности УНТ применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [221]. Высота потенциального барьера определялась как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, соответствующим переходному комплексу и исходному веществу. Барьеры рассчитывались по двум неэквивалентным направлениям (рисунок 5), результаты расчетов приведены в таблице 11. По полученным данным построены зависимости  $E_{cs}$  атомов скандия и титана с поверхностями нанотрубок различной хиральности и  $E_a$  диффузии атомов скандия и титана по поверхности УНТ от радиуса (г) нанотрубки (рисунки 14-16).

Таблица 11 – Энергии активации диффузии атомов скандия и титана по поверхности углеродных нанотрубок и графена

Хиральность			Е <sub>а</sub> , к,	Цж/моль	
трубки	Радиус, Å	S	Sc		Ti
труски		1	2	1	2
(5,5)	3,4	27,98	31,84	44,38	40,52
(6,6)	4,1	32,81	34,73	46,31	42,45
(7,7)	4,7	33,77	33,77	48,24	43,42
(8,8)	5,4	34,73	34,73	48,24	45,35
(9,9)	6,1	34,73	34,73	49,21	46,31
(10,10)	6,8	34,73	34,73	48,24	46,31
(11,11)	7,5	35,70	33,77	49,21	45,35
(12,12)	8,2	34,73	34,73	45,35	45,35
(9,0)	3,5	34,73	42,45	48,24	55,96
(10,0)	3,9	29,91	39,56	41,49	53,07
(11,0)	4,4	30,88	26,05	46,31	38,59
(12,0)	4,7	32,81	36,66	49,21	55,96
(13,0)	5,0	32,81	37,63	39,56	47,28

Продолжение таблицы 11

(14,0)	5,5	34,73	44,38	49,21	46,31
(15,0)	5,9	32,81	34,73	46,31	50,17
графен	-	30,88		4	1,49

Результаты расчетов показывают, что для всех рассмотренных нанотрубок и для графена является характерным более сильное взаимодействие атома титана с поверхностью углеродного каркаса по сравнению со скандием. Подобное поведение атомов объясняется разными значениями их атомных радиусов. Радиус атома титана меньше, что позволяет ему расположиться ближе к поверхности, в результате чего происходит увеличение перекрывания атомных орбиталей металла с орбиталями нанотрубок или графена и увеличение взаимодействия. Усиление взаимодействия приводит к повышению барьера диффузии атома титана по поверхности.



Рисунок 14 – Зависимость энергии связи атомов скандия и титана от радиуса нанотрубки для нанотрубок типа «zigzag» и «armchair»



Рисунок 15 – Зависимость энергии активации перехода атомов скандия и титана по поверхности УНТ от радиуса нанотрубки для типа «armchair»



Рисунок 16 –Зависимость энергии активации перехода атомов скандия и титана по поверхности УНТ от радиуса нанотрубки для типа «zigzag»

Значения энергий связи атомов Sc и Ti для всех УНТ больше по сравнению с соответствующими значениями для графена. Это объясняется тем, что искривление углеродного каркаса приводит к разному распределению электронной плотности внутри и снаружи трубки, происходит увеличение электронной плотности на внешней стороне нанотрубки и над углеродными связями. Увеличение электронной плотности приводит к более сильному взаимодействию атомов металлов с поверхностью УНТ, и, как следствие, к увеличению барьеров диффузии.

Зависимости энергий связи атомов Sc и Ti с поверхностью УНТ от радиуса нанотрубок для двух типов хиральностей ведут себя по-разному (рисунок 14). Для трубок типа (n,n) зависимость монотонная и в заданном интервале практически не меняется. У данного типа нанотрубок энергия связи и энергия активации перехода атомов металлов по поверхности в широком диапазоне радиусов принимают практически одинаковые значения. При этом энергия связи атома скандия с поверхностью УНТ изменяется в диапазоне от -118,68 кДж/моль до -101,31 кДж/моль, атома титана от -320,33 кДж/моль до -293,32 кДж/моль. По мере того, как с увеличением радиуса кривизны напряженность связей уменьшается, достигается максимальное значение  $E_{ce}$  и, как следствие,  $E_a$  (трубка с индексами хиральности (8,8) для скандия –  $E_{ce}$  = -115,78 кДж/моль;  $E_a$  = 34,73 кДж/моль для обоих направлений – и (9,9) для титана –  $E_{ce} = -308,75$  кДж/моль;  $E_a = 49,21$ кДж/моль для направления 1 и 46,31 кДж/моль для направления 2). Увеличение радиуса трубки приводит к перераспределению электронной плотности с внешней на внутреннюю поверхность трубки, в результате чего взаимодействие атомов с ее поверхностью уменьшается, что ведет к уменьшению барьеров диффузии и приближает их к значениям для графена.

Немаловажным является и то, что комплексы с проводящими трубками более стабильны. Так для трубок типа (n,0) наблюдается увеличение энергии связи в случае проводящих трубок (9,0), (12,0) и (15,0), что связано с увеличением электронной плотности на верхних занятых орбиталях. Диапазон изменения *E*<sub>cs</sub> для атома скандия от -157,27 кДж/моль до -97,45 кДж/моль, для титана от -335,77

кДж/моль до -293,32 кДж/моль. Для близких по диаметру проводящих углеродных нанотрубок разного типа хиральности значения энергий связи отличаются. Так например для трубок (12,0) и (7,7) разница между энергиями связи для комплекса со скандием составляет 19,30 кДж/моль, а для комплекса с титаном 23,16 кДж/моль, что говорит о большем влиянии хиральности на значения  $E_{cs}$  по сравнению с диаметром. Для нанотрубок типа «zigzag» с увеличением диаметра наблюдается тенденция к уменьшению энергии связи и, возможно, при больших радиусах кривизны приближению к значениям для графена.

Из всего вышесказанного следует, что наибольшее влияние на значения энергии связи и барьеры диффузии оказывает хиральность нанотрубки, следующими по важности фактором являются проводящие свойства трубки, и меньше всего влияет диаметр. В целом барьеры миграции атомов скандия и титана низкие, что говорит о возможности их перемещения по поверхности УНТ. Возможность миграции атомов Sc и Ti по поверхности будет способствовать их равномерному распределению по поверхности трубок. Значения барьеров для углеродных нанотрубок близки к значениям для графена, которые в свою очередь согласуются с литературными данными [239-240].

## выводы

1. Результаты квантово-химического моделирования подтверждают обоснованность «shrinking hot giant» механизма формирования фуллеренов и ЭМ $\Phi$  в плазме. Показано, что скорость роста *sp*<sup>2</sup>-гибридизованного каркаса почти в два раза выше при соотношении концентраций Не и С<sub>2</sub> - 1:1, по сравнению с соотношением 1:2. Дальнейшее увеличение концентрации гелия не приводит к видимому эффекту. При этом зависимость скорости роста  $sp^2$ -гибридизованного каркаса от температуры неожиданно мала. В результате рассмотрения формирования ЭМФ установлено, что при высоком содержании гелия в системе атомы скандия активно участвуют в процессе роста углеродных листов и становятся двух-, а иногда и трёхвалентным, тем самым выступая заменой  $sp^2$ гибиридизованному атому углерода. Некоторые из сформированных углеродных листов также содержат атомы Sc на концах боковых углеродных цепочек или на *sp*<sup>2</sup>-гибиридизованных углеродных поверхности сетей, при этом более стабильным является расположение атома скандия с внутренней стороны чашеподобной углеродной структуры. В отсутствии и при низком содержании атомов гелия формируются нанокластеры смешанного состава.

2. Показано, что потенциальные барьеры сорбции водорода на поверхности углеродных нанотруб типа «*zigzag*» и «*armchair*» достаточно высоки (277,7÷426,9 кДж/моль), в то время как константы равновесия крайне малы (3,46•10<sup>-4</sup>÷4,66•10<sup>-67</sup> при 298 К и 1,13•10<sup>-3</sup>÷8,47•10<sup>-35</sup> при 600 К). Следовательно, эффективная диссоциативная хемосорбция молекул H<sub>2</sub> на УНТ в отсутствии дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубок и др.) является маловероятной. Более того, при стандартной температуре процесс диффузии атомов водорода по внутренней стороне УНТ протекает со значительной скоростью ( $k_{max} \approx 10^5$ ). Скорость диффузии по внешней стороне существенно

меньше  $(k_{\text{max}} < 10^{-4})$ , однако при увеличении температуры она значительно возрастает. Это указывает на то, что диффузия атомов водорода приводит к их сближению с образованием молекул и дальнейшей десорбции с поверхности УНТ, особенно при повышении температуры.

3. В результате квантово-химического моделирования взаимодействия атомов скандия, титана, ванадия и палладия с УНТ типа «*zigzag*» установлено, что для атомов Sc, Ti и V наиболее выгодным является положение над центром углеродного шестиугольника, в то время как для атома Pd выгоднее положение над связью С-С. Добавление второго атома металла на поверхность УНТ делает систему более стабильной, при этом энергетически наиболее выгодна локализация двух атомов над центрами соседних шестиугольников.

4. Установлена возможность формирования равномерного покрытия УНТ (n,0), где  $n \ge 10$ , атомами скандия и титана. В случае углеродных нанотруб меньшего диаметра будет наблюдаться кластеризация атомов металла на их поверхности, а не образования равномерного слоя. Аналогично атомы ванадия всегда будут объединяться в кластеры на поверхности любых УНТ независимо от их диаметра. При этом образование одного или двух металлических слоев из атомов Sc и Ti может происходить равновероятно. Следовательно, при декорировании углеродных нанотруб атомами лёгких переходных элементов будет образовываться многослойное покрытие поверхности.

5. Показано, что энергия взаимодействия атомов Ті по сравнению с атомами Sc с УНТ типа «zigzag» и «armchair» значительно выше. При этом в случае любых углеродных нанотруб данное взаимодействие сильнее, чем в случае графена, а наиболее прочное связывание атомов металлов наблюдается в случае УНТ типа (n,0). Установлено, что наибольшее влияние на значения энергии данной связи и барьеры диффузии атомов металлов по поверхности углеродных нанотруб оказывает хиральность последних, следующим по важности фактором являются проводящие свойства УНТ. Увеличение диаметра углеродных нанотруб приводит к ослаблению взаимодействия атомов металлов с их поверхностью и к уменьшению барьеров диффузии, приближая их к значениям для графена. В

целом барьеры миграции атомов скандия и титана являются достаточно низкими, что указывает на возможность их перемещения по поверхности УНТ и, как следствие, облегчает возможность формирования на ней равномерного распределения данных атомов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т.
 177, № 3. – С. 233-274.

2. Papoian, G.A A comparative theoretical study of the hydrogen, methyl, and ethyl chemisorption on the Pt (111) surface / G.A. Papoian, J.K. Norskov, R. Hoffman // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – №122. – P. 4129-4144.

3. Kis, A. Nanomechanics of carbon nanotubes / A. Kis, A. Zettl // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2008. – Vol. 366. – P.1591-1611

4. Vincent, P. Performance of field-emitting resonating carbon nanotubes as radio-frequency demodulators / P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, S.T. Purcell // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – P. 155446-1 - 155446-9

Unger, E. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with noble-and-transition-metal clusters and formation CNT-CNT networks / E. Unger, J.S. Duesberg,
 M. Liebau, A.P. Graham, R. Seidel, F. Kreupl, W. Hoenlein // Applied Physics A. – 2003. – Vol. 77. – P. 735-738.

6. Fischer, J.E. Carbon nanotubes: a nanostructured material for energy storage / J.E. Fischer // Chemical Innovation. – 2000. – Vol. 30. – P. 21.

7. Тарасов, Б.П. Водородосодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – С. 149.

 Megiatto, J.D. Catenanes decorated with porphyrin and fullerene groups: Design, convergent synthesis, and photoinduced processes / J.D. Megiatto, D.I.
 Schuster, S. Abwandner, G. De Miguel, D.M. Guldi // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132, № 11. – P. 3847–3861.

9. Akasaka, T. Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters / T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 297 p.

10. Thilgen, K. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C60 by organic synthesis. / K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata // Science. – 2005. – Vol. 307, № 5707. – P. 238–240.

11. Yanagi, K. Endohedral metallofullerenes as strong singlet oxygen quenchers / K. Yanagi, S. Okubo, T. Okazaki, H. Kataura // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 435, № 4-6. – P. 306–310.

12. Diener, M.D. 212Pb@C60 and its water-soluble derivatives: Synthesis, stability, and suitability for radioimmunotherapy / M.D. Diener, J.M. Afford, S.J. Kennel, S. Mirzadeh // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129, № 16. – P. 5131–5138.

13. Shultz, M.D. Encapsulation of a radiolabeled cluster inside a fullerene cage, 177LuxLu(3-x)N@C80: An interleukin-13-conjugated radiolabeled metallofullerene platform / M.D. Shultz, J.C. Duchamp, J.D. Wilson, C.Y. Shu, J. Ge, J. Zhang, H.W. Gibson, H.L. Fillmore, J.I. Hirsch, H.C. Dorn, P.P. Fatouros // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132, № 14. – P. 4980–4981.

14. Sun, W. Interaction and protection mechanism between li@C60 and nucleic acid bases (NABs): Performance of PM6-DH2 on noncovalent interaction of NABs-Li@C60 / W. Sun, Y. Bu, Y. Wang // J. Comput. Chem. – 2012. – Vol. 33, № 5. – P. 490–501.

15. Dunsch, L. Metal nitride cluster fullerenes: Their current state and future prospects / L. Dunsch, S. Yang // Small. – 2007. – Vol. 3, № 8. – P. 1298–1320.

16. Irle, S. The C<sub>60</sub> formation puzzle"Solved": QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism / S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, K. Morokuma // J. Phys. Chem. – 2006. – Vol.110. –P.14531–14545.

17. Aradi, B. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method / B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 5678-5684.

18. Frauenheim ,T. Atomistic simulations of complex materials: Ground-state and excited-state properties / T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C.

Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, S. Suhai // J. Phys. Cond. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 3015-3047.

19. Kohn, W. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects / W.Kohn, L.J.Sham // Physical Review. – 1965. – Vol. 140. –P. 1133.

20. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P.Hohenberg, W.Kohn // Physical Review. – 1964. – Vol. 136. – P. B864-B 871

21. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals /
G.Kresse, J.Hafner //Physical Review. – 1993. – V. B48. – P. 13115-13118.

22. Kresse, G. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements /G.Kresse, J.Hafner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – V. 6. – P. 8245.

23. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G.Kresse, J.Furthmüller // Physical Review. – 1996. – V. B54. – P. 11169.

24. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Physical Review. – 1990. – V. B41. – P. 7892.

25. Kroto, H.W. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.
O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // Nature. – 1985. – V. 318. – P.162.

26. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature – 1991. – №354. – P. 56.

27. Dresselhaus, M.S. Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications/ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. –San-Diego: Academic Press, 1996. – 965 p.

28. Carbon Nanotubes, Preparation and Properties / ed. T.W. Ebbessen. – New York: CRC Press, 1996. – 304 p.

29. Saito, R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / R.Saito, G.Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. –London: Imperial College Press, 1998. – 272 p.

30. The Science and Technology of Carbon Nanotubes / eds. K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fuku. – UK: Elsevier: Oxford, 1999.

31. Harris, P.J.F.Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twentyfirst Century / P.J.F. Harris. – UK: Cambridge University Press: Cambridge, 1999.

32. Iijima, S. Carbon nanotubes: past, present, and future/ S. Iijima// PhysicaB: Condensed Matter. - 2002. - V. 323. - P.1-5.

33. Dmitriev, V. Nanoelectronic devices based on carbon nanotubes / V. Dmitriev, F. Gomes, C. Nascimenko // Journal of Aerospace Technology and Management. – 2015. – V. 7. – P. 53-62.

34. Koswatta, S.O. Nonequilibrium Green's Function Treatment of Phonon Scattering in Carbon-Nanotube Transistors / S.O. Koswatta, S. Hasan, M.S. Lundstrom, M.P. Anantram, D.E. Nikonov // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2007. – V. 54, № 9. – P. 2339-2351.

35. Chai,Y. Nanodiode based on a multiwall CN<sub>x</sub>/carbon nanotube intramolecular junction / Y. Chai, X.L. Zhou, P.J. Li, W.J. Zhang, Q.F. Zhang, J.L. Wu // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – P. 2134-2137.

36. Kishore, S.C. Fabrication of solution processed carbon nanotube embedded polyvinyl alcohol composite film for non-volatile memory device / S.C. Kishore, A. Pandurangan, // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014– V. 14. – P.2381-2387.

37. Whitehouse, D.B. The vibrational contribution to the polarisability of endohedral [C60M]n+ complexes (where M = metal atom) / D.B. Whitehouse, A. D. Buckingham // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 207,  $N_{2}$  4-6. – P. 332–338.

38. Osuna, S. The reactivity of endohedral fullerenes. What can be learnt from computational studies? / S. Osuna, M. Swart, M. Solà // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13,  $N_{2}$  9. – P. 3585–3603.

39. Oberlin, A. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers / A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama // Carbon. – 1976. – Vol. 14. – P. 133-135.

40. Gibson, J.A.E. Early nanotubes? / J.A.E. Gibson // Nature – 1992. – №359. – P. 369.

41. Радушкевич, Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович // ЖФХ – 1952. – №26. – С.88.

42. Jones, D.E.H. Daedalus / D.E.H. Jones // New Scientist – 1986. – №110. – P.80.

43. Косаковская, З.Я. Нановолоконная углеродная структура / З.Я.
Косаковская, Л.А. Чернозатонский, Е.А. Фёдоров // Письма в ЖЭТФ – 1992. – №56. – С.26.

44. Корнилов, М.Ю. Нужен трубчатый углерод / М.Ю. Корнилов // Химия и жизнь. – 1985. – №8. – С. 22-23.

45. Tenne, R. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R.
Tenne, L. Margulis, M. Genul, G. Hodes, // Nature. – 1992. –V. 360. –P. 444.

46. Feklman, Y.High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS2 Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes / Y. Feklman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne // Science. – 1995. – V. 267. – P. 222.

47. Chopra, N.G. Boron nitride nanotubes / N.G. Chopra, R.G. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl // Science. – 1995. –V. 269. – P. 966.

48. Nakamura, H. Silica gel nanotubes obtained by the sol-gel method / H.
Nakamura, Y. Matsui // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – V.117. –
P. 2651-2652.

49. Hoyer, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array / P. Hoyer // Langmuir. – 1996. – V.12. – P.1411-1413.

50. Spahr, M.E. Redox-Active Nanotubes of Vanadium Oxide / M.E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M Miiller, F. Krumeich, H.U. Nissen // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. –V. 37. –P.1263-1265.

51. Hacohen, Y.R. Cage structures and nanotubes of NiCl<sub>2</sub>/ Y.R. Hacohen, E. Grunbaum. R. Tenne, J. Sloan, J.L. Hutchison // Nature. – 1998. – V. 395. – P. 337.

52. Galvan, D.H. Formation of NbSe<sub>2</sub> nanotubes by electron irradiation / D.H. Galvan, J.H. Kim, M.B. Maple, M. Avalos-Berja, E. Adem //Fullerene science and technology. – 2000. –V.8. – P.143.

53. Hulteen, J.C Introducing Chemical Transport Selectivity into Gold Nanotubule Membranes / J.C Hulteen, K.B. Jirage, C.R. Martin // J. Am. Chem. Soc. – 1998. –V.120. –P. 6603-6604.

54. Tourillon, G. Electrochemically Synthesized Co and Fe Nanowires and Nanotubes / G. Tourillon, L. Pontonnier. J.P. Levy, V. Langlais //Electrochemical and Solid-State Letter. – 2000. – V. 3. – P.20.

55. Rao, CN.R. Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowire / CN.R. Rao, A.G. Govindaraj, F.L. Deepak, N.A. Gunari, M. Nath //Applied Physics Letters. – 2001. –V.78. –P.1853.

56. Govindaraj, A. Semiconductor nanorods: Cu, Zn and Cd chalcogenides / A. Govindaraj, F.L. Deepak, N.A. Gunari, C.N.R. Rao, Israel Journal of Chemistry. – 2001. –V. 41. – P. 23.

57. Dloczik, L. Hexagonal nanotubes of ZnS by chemical conversion of monocrystalline ZnO columns / L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst, S. Fiechter, I. Seiber, R. Konen-kamp // Applied Physics Letters. –2001. –V. 78. –P. 3687-3689.

58. Ziang, X. Synthesis of novel nickel sulfide layer-rolled structures / X. Ziang, Y. Xie, L. Zhu, W. He, Y. Qian //Advanced Materials. – 2001. –V.13. – P.1278.

59. Cu<sub>5.5</sub>FeS<sub>6.5</sub> nanotubes—a new kind of ternary sulfide nanotube / Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, L. Xu, S. Zhangb, Y. Qian //New Journal of Chemistry. – 2001. –V. 25. –P. 1359-1361.

60. Pu, L. Individual Alumina Nanotubes / L. Pu, X. Bao, J, Zou, D. Feng, Angew //Angewandte Chemie International Edition. – 2001. –V. 40. –P.1490.

61. Cheng, B. Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides  $In_2O_3$  and  $Ga_2O_3$  / B. Cheng, E.T. Samulski //Journal of Materials Chemistry. – 2001. –V.11. –P. 2901.

62. Li, J.Y. Synthesis of GaN nanotubes / J.Y. Li, X.L. Chen, Z.Y. Qiao, Y.G. Cao, H. Li // J. Mater Sci. Lett. – 2001. –V. 20. – P. 1987-1988.

63. Nath, M. Nanotubes of Group 4 Metal Disulfides / M. Nath, CN.R. Rao, // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – V. 41. – P. 3451.

64. Nath, M. New Metal Disulfide Nanotubes / M. Nath, C.N.R.Rao. J.Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123. – P. 4841.

65. Yada, M. Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies / M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, T. Kijima // Adv. Mater. – 2002. – V.14. – P. 309-313.

66. Wu, J. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes / J. Wu, S. Liu, C Wu, K. Chen. L. Chen // Appl. Phys. Lett. – 2002. –V. 81. – P.1312-1314.

67. Hernandez, B.A. Sol-gel template synthesis and characterization of BaTiO3 and PbTiO3 nanotubes / B.A. Hernandez, K.S. Chang, E.R. Fisher, P.K. Dorhout // Chem. Mater. – 2002. –V.14. – P. 480-482.

68. Han, C.C. A new and easy method for making metal microtubules and their regularly assembled structures / C.C. Han, M.Y. Bai, J.T. Lee // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – P.4260.

69. Mayers, B. Formation of tellurium nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds / B. Mayers, Y. Xia // Adv. Mater. – 2002. –V. 14. – P. 279-282.

70. Brorson, M. Rhenium (IV) sulfide nanotubes / M. Brorson, T. W. Hansen, C J. H. Jacobsen // J. Am. Chem. Soc. – V.124. – P.11582-11583.

71. Sha, J. Silicon nanotubes / J. Sha, J. Niu, X. Ma. J. Xu, X. Zhang, Q. Yang,D. Yang // Adv. Mater. – V.14. – P. 1219-1221.

72. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки /А.В. Елецкий //УФН. – 1997. –
Т. 167, №9. – С. 945-972,

73. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур. А.В.
 Елецкий // УФН. – 2004. –Т. 174, №11. – С 1191-1231.

74. Елецкий, А.В./ Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства,
А.В. Елецкий // УФН. – 2002. –Т. 172, №4. – С. 401-438.

75. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

76. Тарасов, Б.П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б.П.
Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – №
3. – С. 20-39.

77. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporation /
T. Guo, P. Nikolaev, A. Tess, D.T. Colbert, R.E. Smalley //Chem. Phys. Lett. – 1995. –
V. 243. – P. 49- 52.

78. Kataura, H. Diameter control of single-walled carbon nanotubes / H.
Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba // Carbon. – 2000. – V.38. – P. 1691-1697

79. Park, Y.S. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes / Y.S Park, D.J. Bae // J. Phys. Chem. – 2001. – V. 105. – P. 5677- 5681

80. Rinzler, A.G. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization / A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodr´ıguez-Mac´ıas, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley // Applied Physics A. – 1998. – V. 67. – P. 29-37.

81. Zimmerman, J.L. Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes
/ J.L. Zimmerman, R.K. Bradley, C.B. Huffman, R.H. Hauge, J.L. Margrave // Chem.
Mater. – 2000. – V. 12. – P. 1361–1366

82. Мележик, А.В. Зависимость степени конверсии углеродсодержащих веществ в углеродные нанотрубки от технологических режимов / А.В. Мележик, А.В. Рухов, Е.Н. Туголуков, О.Н. Бычков, С.А. Котельников, А.Г. Ткачев // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2012. –№ 12. – С. 237-246.

 Kong, J. Chemical vapor deposition of methane for singlewalled carbon nanotubes / J. Kong, A.M Cassell., H.J. Dai // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V.292. – P.567-574.

84. Hafner, J.H. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 296. – P.195-202.

85. Fan, S.S. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties / S.S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H.J. Dai // Science. – 1999. – V. –283. – P. 512-514.

86. Ren, Z.F. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass / Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provendo // Science. – 1998. – V.282. – P. – 1105-1107.

87. Li, W.Z. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes / W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang // Science. – 1996. – V.274. – P.1701-1703.

88. Terrones, M. Controlled production of aligned-nanotube bundles / M. Terrones, N.Grobert, J.Olivares, J.P.Zhang, H.Terrones, K.Kardatos, W.K.Hsu, J.P.Hare, P.D.Townsend, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M. Walton // Nature. – 1997. – V.388. – P.52-55.

89. Kim, S.K. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes with purity enhancement and diameter control by liquid precursor  $Ar-H_2$  plasma spraying / S.K. Kim, C.T. Kingston, D. Ruth, M. Barnes, B. Simard // Chemical engineering journal. – V. 250. – 2014. – P. 331–341.

90. Chen, C. Diameter control of single-walled carbon nanotube forests from
1.3–3.0 nm by arc plasma deposition / C. Chen, Y. Seki, H. Kimura, S. Sakurai, M.
Yumura, K. Hata, D.N. Futaba // Scientific reports. – 2014. – V. 4. – P. 1-5.

91. Mortazav, S. Effects of acid treatment duration and sulfuric acid molarity on purification of multi-walled carbon nanotubes / S. Mortazav, A. Novinrooz, A. Reyhani, S. Mirershadi, M. Research // Open Physics. – 2010. – V. 8. – P. 940-946.

92. An, L. Synthesis of nearly uniform single-walled carbon nanotubes using identical metal-containing molecular nanoclusters as catalysts / L. An, J.M. Owens, L.E. McNeil, J. Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V.124. – P.13688-13689.
93. Dai, H.J. Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics and Devices / H.J. Dai, J. Kong, C.W. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S.S. Fan, M. Chapline // J. Phys. Chem.B. – 1999. – V. 103. – P. 11246-11255.

94. Choi, Y.C. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / Y.C. Choi, Y.M. Shin, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kirn //Appl. Phys. Lett. – 2000. – V.76. – P. 2367-2369.

95. Che, G. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method / G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher // Chem Matter. – 1998. – V. 10. – 260-267.

96. Wang, Z. Study on the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition of carbon nanotubes / Z. Wang, D. Ba, P. Caoc, C.Yua, J. Liangd // Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials. – 2007. – V. 140. – P. 44-47.

97. Herrera, J.E. Raman characterization of single-walled nanotubes of various diameters obtained by catalytic disproportionation of CO / J.E. Herrera, L. Balzono, F. Pompeo. D. E. Resasco // J Nanosci Nanotechnol. – 2003. – V. 3. – P. 133-140.

98. Nikolaev, P. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes
from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F.
Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V.
313. – P. 91 – 97.

99. Treacy, M. Exceptionally high Young's модулись обсервед for individual carbon nanotubes / M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson // Nature. – 1996. – V. 381. – P. 678–680.

100. Wong, EW. Nanobeam mechanics: Elasticity, стренгтн, and toughness of nanorods and nanotubes / E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // Science. – 1997. – V. 277. – P. 1971–1975.

101. Terrones, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes / M. Terrones // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33. – P. 419-501.

102. Takesue, I. Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes / I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 1-4.

103. Kasumov, A.Yu. Supercurrents Through Single-Walled Carbon Nanotubes
/ A.Yu. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I.I. Khodos, Yu.B.
Gorbatov, V.T. Volkov, C. Journet, M. Burghard // Science. – 1999. – V. 284. – P.
1508-1511.

104. Борисенко, В.Е. Наноэлектроника / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. — М.:БИНОМ, 2009 — 223с.

105. Денисенко, В.В. Компактные модели МОП-транзисторов для SPICE в микро- и наноэлектронике / В.В. Денисенко — М.: Физматлит, 2010. — 406 с.

106. Kuzubov, A.A. Contact-induced spin polarization in BNNT(CNT)/TM (TM5Co, Ni) nanocomposites / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P.Avramov, A.V. Kuklin, N.S. Mikhaleva, F.N. Tomilin, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto // Journal of applied physics. – 2014. – V. 116. – P. 1-4.

107. Tans, S.J. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube /
S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 49-52.

108. Suzuki, S. Work functions and valence band states of pristine and Csintercalated single-walled carbon nanotube bundles / S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V.76. – P.4007-4009.

109. Suzuki, S. Electronic structure at carbon nanotube tips studied by photoemission spectroscopy / S. Suzuki, Y. Watanabe, T. Kiyokura, K.G. Nath, T. Ogino, S. Heun, W. Zhu, C. Bower, O. Zhou // Phys. Rev.B. – 2001. – V. 63. – P. 245418-1 - 245418-7.

110. Suzuki, S. In-situ TEM and EELS Observations of Alkali Metal Intercalation with SWNT Bundles / S. Suzuki, C. Bower, O. Zhou // Chem. Phys. Lett. - 1998. – V. 285. – P. 230-234.

111. Zhao, J. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles / J. Zhao, J. Han, J.P. Lu // Phys. Rev.B. – 2002. – V.65. – P.193401-1 -1193401-4.

112. Zhou, O. Defects in Carbon Nano-Structures / O. Zhou, R.M. Fleming,
D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez, S.H. Glarum // Science. – 1994.
– V.263. – P. 1744-1747.

113. Suzuki, S. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra / S. Suzuki, M. Tomita // J. Appl. Phys. – 1996. – V.79. – P. 3739-3743.

114. Ha, B. Electronic structure and field emission properties of in situ potassium doped single-walled carbon nanotubes / B. Ha, C.J. Lee //Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. – P. 023108-1 - 023108-3.

115. Loiseau, A. Filling carbon nanotubes using an arc discharge / A. Loiseau,
N. Demoncy, O. Stephan C. Colliex, H. Pascard // Science and Application of
Nanotubes. – 2000. – P.1-16.

116. Hirahara, K. One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes / K.Hirahara, K.Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H.Shinohara, S. Iijima, // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P.5384-5387.

117. Zhao, Y. Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs / Y.Zhao,
Y.H.Kim, A.C.Dillon, M.J. c, S.B. Zhang // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94, № 15. –P.
15550-1 - 15550-4.

118. Yildirim, T. Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C60 / Yildirim T., Iniguez J., Ciraci S. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72, № 15. – P. 153403.

119. Yildirim, T. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium / T. Yildirim, S. Ciraci // Phys. Rev. Lett. – 2005. –
V. 94. №17. – P. 175501.

120. Durgun, E. Transition-metal-ethylene complexes as high-capacity hydrogen-storage media / E. Durgun, S.Ciraci, W.Zhou, T. Yildirim // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97, № 22. – P. 226102.

121. Shin, W.H. Ni-dispersed fullerenes: Hydrogen storage and desorption properties / W.H. Shin, S.H.Yang, W.A.Goddard III, J.K. Kang // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88, № 5. – P. 053111-1 - 053111-3.

122. Sun, Q.First-principles study of hydrogen storage on  $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ / Q.Sun, P.Jena, Q.Wang, M.Marquez // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, No 30. – P. 9741-9745.

123. Kubas, G.J. Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes,  $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$  (M = Mo, W; R = Cy, i-Pr). Evidence for a side-on bonded H<sub>2</sub> ligand / G.J. Kubas, R.R.Ryan, B.I.Swanson, Vergamini P.J., Wasserman H.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – V. 106, No 2. – P. 451-452.

124. Kubas, G.J. Molecular hydrogen complexes: Coordination of a  $\sigma$  bond to transition metals / G.J. Kubas // Acc. Chem. Res. – 1988. –V. 21, No 3. – P. 120-128.

125. Zhang, Y. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes / Y. Zhang, H. Dai // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77, № 19. – P. 3015-3017.

126. Zhang, Y. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction / Y. Zhang, N.W. Franklin, R.J. Chen, H. Dai // Chem. Phys. Lett. -2000. - V. 331, No 1. - P. 35-41.

127. Gulseren, O. Tunable adsorption on carbon nanotubes / O. Gulseren, T.
Yildirim, S. Ciraci // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, № 11. – P. 116802/1-116802/4.

128. Yang, C.K. Binding energies and electronic structures of adsorbed titanium chains on carbon nanotubes / C.K.Yang, J. Zhao, J.P. Lu // Phys. Rev. B. – 2002. – V.
66, № 4. – P.414031-414034.

129. Durgun, E. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube / E. Durgun, S. Dag, V.M.K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67, № 20. – P. 2014011-2014014.

130. Dag, S. High-conducting magnetic nanowires obtained from uniform titanium-covered carbon nanotubes / S. Dag, E. Durgun, S. Ciraci // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, № 12. – P. 1214071-1214074.

131. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – Москва: Техносфера. – 2003. – 336 с.

132. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – Москва. – 2006. – 293 с.

133. Kong, J. Nanotube molecular wires as chemical sensors / J. Kong, N.R.
Franklin, C.W. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai,// Science. – 2000. – V.
287. – P. 622-625.

134. Collins, P.G. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl // Science. – 2000. – V. 287. – P. 1801-1804.

135. Англо-русский терминологический словарь по микро- наносистемной технике / под ред. П.П. Мальцева . – М.: Техносфера, 2008. – 432с.

136. Wang, X. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates / X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan. // Nano Letters. – 2009. – V.9. – P. 3137–3141.

137. Dillon, A.C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A.C.
Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben // Nature. –
1997. – V. 386. – P. 377-379.

138. Ren, Y. Neutron scattering study of  $H_2$  adsorption in single-walled carbon nanotubes / Y. Ren, D.L. Price // Applied physics letters. – 2001. – V. 79. – P. 3684-3686.

139. Tarasov, B.P. Hydrogen-containing carbon nanostructures: Synthesis and properties / B.P. Tarasov, N.F. Goldshlegen, A.P. Moravsky // Russian Chemical Reviews. – 2001. – 70. – 131-146.

140. Viswanathan, B. Carbon nanomaterials – are they appropriate candidates for hydrogen storage? / B. Viswanathan, M. Sankaran, M. A. Scibioh // Bulletin of the Catalysis Society of India. – 2003. – V. 2. – P. 12-32.

141. Valencia, H. Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: a DFT study and molecular orbital analysis / H. Valencia, A. Gil, G. Frapper // J. Phys. Chem. – 2010. - V. 114. - P. 14141-14153.

142. Dergachev, M. Hydrogen absorption by transition metals / M. Dergachev // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42, No.2. – P.112-115.

143. Шнейдер, А.В. Водород в металлах / А.В. Шнейдер. – М.: Знание, 1979. – 64 с.

144. Kroto, H.W. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. – Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162-163.

145. Guldi, D.W. Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties / D.W. Guldi, M.Nazario. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.–2002.

146. Akasaka, T. Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters / T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 2002.

147. Shinohara, H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // Rep. Prog. Phys. – 2000. – Vol. 63. – P. 843-892.

148. Chaur, M.N. Chemical, electrochemical, and structural properties of endohedral metallofullerenes / M.N. Chaur, F. Melin, A.L. Ortiz, L. Echegoyen // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2009. – Vol. 48. – P. 7514-7538.

149. Popov, A .A. Endohedral fullerenes / A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113. – P. 5989-6113.

150. Inoue, T. Spectroscopic and structural study of  $Y_2C_2$  carbide encapsulating endohedral metallofullerene:  $(Y_2C_2)@C 82 / T.$  Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, H. Shinohara // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 382. – P. 226-231.

151. Lu, X. Chemistry of endohedral metallofullerenes: the role of metals. / X.
Lu, T. Akasaka, S. Nagase // Chem. Commun. (Camb). – 2011. – Vol. 47, № 21. – P.
5942–5957.

152. Stanton, R.E. Normal vibrational modes of buckminsterfullerene / R.E. Stanton, M.D. Newton // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 8. – P. 2141–2145.

153. Iezzi, E.B. A symmetric derivative of the trimetallic nitride endohedral metallofullerene,  $Sc_3N @ C80 / E.B.$  Iezzi, J.C. Duchamp, K. Harich, T.E. Glass, H.M. Lee, M.M. Olmstead, A.L. Balch, H.C. Dorn // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124,  $N_{\rm P} 4. - P. 524-525.$ 

154. Sakurai, T. Scanning Microscopy of Fullerenes Study / T. Sakurai, Q.K. Xue, T. Hashizume, H. Shinohara // Science. – 1996. – Vol. 51, № 4. – P. 263–408.

155. Tshuchiya, T. Reduction of Endoheral Metallofulerenes: A Convenient Method for Isolation / T. Tshuchiya, T. Wakahara, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Akasaka,

K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, K.M. Kadish // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16, № 12. – P. 4343–4346.

156. Bethune, D.S. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes / D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni // Nature. – 1993. – Vol. 366, № 6451. – P. 123–128.

157. Takata, M. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C82 / M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saitot, M. Ohno, H. Shinohara // Nature. – 1995. – Vol. 377, № 6544. – P. 46–49.

158. Funasaka, H. Preparation of Fullerene Derivatives by Resistive Heating With Graphite Crucible / H. Funasaka, K. Yamamoto, K. Sakurai, T. Ishiguro, K. Sugiyama, T. Takahashi, Y. Kishimoto // Fuller. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 1, №3. – P. 437–448.

159. Yoshie, K. Novel method for C60 synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure / K. Yoshie, S. Kasuya, K. Eguchi, T. Yoshida // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 61, № 23. – P. 2782.

160. Hirsch, A. Principles of Fullerene Reactivity / A. Hirsch // Current. – 1999.
– Vol. 199, № 20. – P. 1–65.

161. Campbell, E.B. Third-Order Susceptibility of Li @ C 60 \*\* / E.B. Campbell, S. Couris, M. Fanti, E. Koudoumas, N. Krawez, F. Zerbetto // Adv.Matt. – 1999. –  $N_{2}$  3. – P. 405–408.

162. Campbell, E..B. The hyperpolarisability of an endohedral fullerene: Li@C60 / E.B. Campbell, M. Fanti, I. V. Hertel, Rolf Mitzner, F. Zerbetto // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 288, № 1. – P. 131–137.

163. Cross, R.J. Differentiation of isomers resulting from bisaddition to C60 using 3He NMR spectrometry / R.J. Cross, H.A. Jiménez-Vázquez, Q. Lu, M. Saunders, D.I. Schuster, S.R. Wilson, H. Zhao // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118, № 46. – P. 11454–11459.

164. Sternfeld, T. Two Helium Atoms Inside Fullerenes: Probing the Internal Magnetic Field in C 60 6- and C 70 6- / T. Sternfeld, R.E. Hoffman, M. Saunders, R.J.

Cross, M.S. Syamala, M. Rabinovitz // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, № 30. – P. 8786–8787.

165. Moses, M.J. Interpenetrating As20 fullerene and Ni12 icosahedra in the onion-skin [As@Ni12@As20]3- ion. / M.J. Moses, J.C. Fettinger, B.W. Eichhorn // Science. – 2003. – Vol. 300, № 5620. – P. 778–780.

166. Dicamillo, B. A. Enrichment and characterization of a noble gas fullerene: ArC60 / B. A. Dicamillo, R.L. Hettich, G. Guiochon, R.N. Compton, M. Saunders, H. a. Jimenez-Vazquez, A. Khong, R.J. Cross // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 22. – P. 9197–9201.

167. Peng, R.-F. Preparation of He@C60 and He2@C60 by an explosive method / R.-F. Peng, S.-J. Chu, Y.-M. Huang, H.-J. Yu, T.-S. Wang, B. Jin, Y.-B. Fu, C.-R. Wang // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19, No 22. – P. 3602.

168. Bunz, U.H.F. Polyethynylated cyclic  $\pi$ -systems: scaffoldings for novel two and three-dimensional carbon networks / U.H.F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe // Chem. Soc. Rev. – 1999. – Vol. 28, No 2. – P. 107–119.

169. Rubin, Y. Fullerenes and Related Structures / Y. Rubin // Current. – 1999.– Vol. 199. – P. 67–91.

170. Thilgen, C. The higher fullerenes: Covalent chemistry and chirality / C.
Thilgen, F. Diederich // Fullerenes Relat. Struct. – 1999. – Vol. 199, № 1. – P. 135–171.

171. Sakurai, T. Scanning Microscopy of Fullerenes Study / T. Sakurai, Q.K. Xue, T. Hashizume, H. Shinohara // Science. – 1996. – Vol. 51, № 4. – P. 263–408.

172. Shinohara, H. Metallofullerenes: Their Formation and Characterization / H. Shinohara, M. Takata, M. Sakata, T. Hashizume, T. Sakurai // Mater. Sci. Forum. – 1996. – Vol. 232. – P. 207–232.

173. 61. Dennis, T.J.S. Production and isolation of the C 80 -based group 2 incar -fullerenes : i CaC 80 , i SrC 80 and i BaC 80 / T.J.S. Dennis, H. Shinohara // – 1998. – Vol. 80. – P. 883–884.

174. 62. Shinohara, H. Spectroscopic Properties of Isolated Sc3@C82 Metallofullerene / H. Shinohara, M. Inakuma, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, T. Kato, S. Bandow // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 35. – P. 8597–8599. 175. Karaulova, E.N. Fullerenes: functionalisation and prospects for the use of derivatives / E.N. Karaulova, E.I. Bagrii // Russ. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 68, № 11. – P. 889–907.

176. Lieb, E.H. The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids / E.H. Lieb, B. Simon // Advances in Mathematics. – 1977. – V. 23. – P. 22-116.

177. Лундквист, С. Теория неоднородного электронного газа / С. Лундквист, Н.Марч. – М.: Мир, 1987. – 400 с.

178. Payne, M.C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos // Rev.Mod.Phys. – 1992. – V. 64. –P. 1045-1097.

179. Wigner, E.P. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals / E.P. Wigner // Trans.Faraday.Soc. – 1938. – V. 34. – P. 678.

180. Ceperly, D.M. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions / D.M.Ceperly //Phys.Rev. B. – 1978. – V. 18. – P. 3126.

181. Ceperly, D.M.Ground state of the electron gas by a stochastic method /D.M. Ceperly, B.J. Alder // Phys.Rev.Lett. – 1980. – V. 45. – P. 566.

182. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функцииифункционалы плотности / В.Кон // УФН. – 2002. – V. 172. – Р. 336.

183. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems /J.P. Perdew, A. Zunger //Phys. Rev. – 1981.
– V. B23. – P. 5048.

184. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // Phys.Rev. – 1986. – V. B33. – P. 8822.

185. Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P.Perdew, A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pedersen, D.J.Singh, C.Fiolhais. // Phys. Rev. – 1992. – V. B46. – P. 6671.

186. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. – 1992. – B45. – P. 13244. 187. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys.Rev.Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865.

188. Asada, T. Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn / T. Asada, K. Terakura // Phys. Rev. – 1993. – V. B47. – P. 15992.

189. Eder, M. Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films / M. Eder, E.G. Moroni, J. Hafner, // Surf. Sci. – 1999. – V. 423. – P. 244.

190. Pérez-Jordá, J.M. A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics / J.M. Pérez-Jordá, A.D. Becke // Chem. Phys. Lett. – 1995. –V. 233. – P. 134.

191. Chelikowsky, J.R. The Pseudopotential-Density Functional Method (PDFM) / J.R. Chelikowsky. Applied to Nanostructures // J. Phys. D. – 2000. – V. 33. – R33.

192. Харрисон, У. Теория твердого тела / У. Харрисон. – М.: Мир, 1972. – 616 с.

193. Hamann, D.R.Norm-Conserving Pseudopotentials / D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang // Phys.Rev.Lett. – 1979. – V. 43. – P. 1494.

194. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // Phys.Rev. – 1991. – V. B43. – P. 1993.

195. Fuchs, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory Comp.Phys.Commun / M. Fuchs, M. Scheffler. – 1999. – V. 119. – P. 67.

196. Bachelet, G. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G. Bachelet, D.R.Hamann, M. Schlüter // Phys. Rev. – 1982. – V. B26. – P. 4199.

197. Blöchl, P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations / P.E. Blöchl. // Phys.Rev. – 1990. – V. B41. – P. 5414.

198. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method /G.Kresse, D.Joubert // Phys.Rev. – 1999. – V. B59. – 1758. 199. Laasonen, K. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials / K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt // Phys.Rev. – 1993. – V. B47. – P. 10142.

200. Uchiyama, T. Atomic and electronic structures of oxygen-adsorbed Si(001) surfaces /T.Uchiyama, M.Tsukada // Phys.Rev. – 1995. – V. B53. – P. 7917.

201. Yamauchi, J. First-principles study on energetics of c-BN(001) reconstructed surfaces /J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, O.Sugino // Phys. Rev. – 1996. – V. B54. – P. 5586.

202. Sawada, H. Jahn-Teller distortion and magnetic structures in LaMnO3 / H.Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada // Phys.Rev. – 1997. – V. B56. – P. 12154.

203. Corso, D. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials /D. Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi // Phys.Rev. – 1997. – V. B56. –P. 11369.

204. Kresse,G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput.Mater.Sci. – 1996c V. 6. – P. 15-50.

205. Moroni, E.G. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids /E.G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, J. Furthmüller // Phys.Rev. – 1997. – V. B56. – P. 15629.

206. Porezag, D. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon/ D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner// Phys. Rev. B. Condens. Matter. - 1995. –Vol. 51. - P. 12947-12957.

207. Frauenheim, Th. A self-consistent charge density-functional based tightbinding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology/ Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elsterner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R. Scholz// Physica Stat. Sol. B. - 2000. – Vol. 217. - P. 41-62.

208. Barth, U. Basic Density-Functional Theory - an Overview / U. von Barth// Phys. Scr. - 2004. - Vol. 9. - P. T109. 209. Seifert, G. An Approximation Variant of LCAO-X-Alpha Methods/ G.Seifert, H. Eschrig, W.Bieger// Z. Phys. Chem. (Leipzig). - 1986. - Vol. 267. - P. 529.

210. Harris, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments/ J. Harris// Phys. Rev. B. – 1985. - Vol.31. - P.1770.

211. Foulkes, W. Tight-binding models and density-functional theory/ W. Foulkes, R. Haydock// Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. - P.12520.

212. Seifert, D. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified
LCAO-DFT-LDA scheme/ G. Seifert, D. Porezag, T. Frauneheim// Int. J. Quant. Chem.
– 1996. - Vol.58. - P. 185.

213. Zheng, G. Parameter calibration of transition-metal elements for the spinpolarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (DFTB) method: Sc, Ti, Fe, Co and Ni/ G. Zheng, H. A. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma // J. Chem. Theory and Comput. - 2007. – Vol. 3. - P. 1349-67.

214. Vietze, K. Endohedral rare earth fullerenes – electronic and dynamic properties/ K. Vietze, G. Seifert, P.W. Fowler//AIP Conf. Proc. – 1999. – Vol. 486. – P. 128-131.

215. Fabian, J. Calculation of excitation energies of organic chromophores: a critical evaluation/ J. Fabian, L. A. Diaz, G. Seifert, T. Niehaus// Mol.Struct.-THEOCHEM. – 2002. – Vol. 594. - P. 41.

216. Joswig, J. O Optical Properties of Cadmium Sulfide Clusters/ J. O. Joswig,G. Seifert, T. Niehaus, M. Sprinborg// J. Phys. Chem. B. – 2003. - Vol. 107. - P. 2897.

217. Попов, А. М. Моделирование наносистем и наноэлектроника/ А. М. Попов// Вычислительные нанотехнологии. – 2014. - №1. – С. 6-10.

218. Car, R. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory / R. Car, M. Parinello // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55. – P. 2471.

219. Аврамов, П.В. Квантово-химическое и молекулярнодинамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных / П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. – СО РАН: Новосибирск, 2000.

220. Payne, M.C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. // Rev.Mod.Phys. – 1992. – V. 64. – P. 1045.

221. Henkelman, G. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 9901.

222. Song, J.Migration of O vacancies in α-quartz: The effect of excitons and electron holes / J. Song, L.R. Corrales, G. Kresse, H. Jo´nsson // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 1341021-1341025

223. Windl, W. First-Principles Study of Boron Diffusion in Silicon / W. Windl,
M.M. Bunea, R. Stumpf S.T. Dunham, M.P. Masquelier // Phys. Rev. Lett. – 1999. –
Vol. 83. – P. 4345-4348.

224. Stumpf, R. Retardation of O diffusion through polycrystalline Pt by Be doping / R. Stumpf, C. L. Liu, C. Tracy // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – 16047-16052.

225. Shen, T.C. Electron-stimulated bond rearrangements on the H/Si(100)-3×1 surface / T. C. Shen, J. A. Steckel, K. D. Jordan // Surf. Sci. – 2000. – Vol. 446. – P. 211-218.

226. Villarba, M. Diffusion mechanisms relevant to metal crystal growth: Pt/Pt(111) / M. Villarba, H. Jo´nsson // Surf. Sci. – 1994. – Vol. 317. –15-36.

227. Villarba, M. Atomic exchange processes in sputter deposition of Pt on Pt(111) / M. Villarba, H. Jo´nsson // Surf. Sci. – 1995. – Vol. 324. – P. 35-46.

228. Sørensen, M.R.Thermal diffusion processes in metal-tip-surface interactions: Contact formation and adatom mobility / M.R. Sørensen, K.W. Jacobsen, H. Jo'nsson // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 5067-5070.

229. Rasmussen, T. Atomistic determination of cross-slip pathway and energetics / T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, T. Leffers, O.B. Pedersen, S.G. Srinivasan, H. Jónsson // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79. – P. 3676-3679.

121

230. Akasaka, T. Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters / T. Akasaka, S. Nagase. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

231. Churilov, G.N. Formation of C60 fullerene in the partly ionized carbon vapor / A. S. Fedorov and P. V. Novikov // JETPH Lett. - 2002. - v 76, N.8 - P.604-608.

232. Churilov, G.N. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma / Fedorov A.S., Novikov P.V. // Carbon - 2003 - v.41, No.1 - P.173-178.

233. Fedorov, A. S. Influence of buffer gas and vibration temperature of carbon clusters on fullerene formation in a carbon plasma / A. S. Fedorov, P. V. Novikov, Y. S. Martinez, G. N. Churilov // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007. – Vol. 7. – P. 1315-1320.

234. Fedorov, A. S. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene Me@C84 formation in a carbon plasma / P. V. Novikov and G. N. Churilov // Chemical Physics -2003 - V. 293, Is. 2 - P. 253-261.

235. Berendsen, H. J. C. Molecular dynamics with coupling to an external bath /
H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak // J.
Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81. – P. 3684-3690.

236. Irle, S. From C2 Molecules to Self-Assembled Fullerenes in Quantum Chemical Molecular Dynamics / S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, K. Morokuma // Nano Letters. – 2003. – Vol. 3. – P. 1657-1664.

237. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н.Дьячков. – Москва. – 2006. – 293 с.

238. Елисеева, Н.С. Моделирование поверхностного покрытия графена ванадием / Н.С. Елисеева, А.А. Кузубов, П.О. Краснов // Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – С. 42-44.

239. Krasnov, P.O. Clustering of Sc on SWNT and Reduction of Hydrogen Uptake: Ab-Initio All-Electron Calculations / P.O. Krasnov, F. Ding, A.K. Singh, B.I. Yakobson // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P.17977-17980.

122

240. Yazyev, O.V. Metal adatoms on graphene and hexagonal boron nitride: Towards the rational design of self-assembly templates / O.V. Yazyev, A. Pasquarello // Phys Rev B. -2010. - V. 82. - P. 045407.