

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

Изучение атомного строения и физических свойств димеров углеродных наноторов

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 242 группы

направления 03.04.03 «Радиофизика»
код и наименование направления (специальности)

физического факультета
наименование факультета, института, колледжа

Куприянова Ильи Александровича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
доцент кафедры, к.ф.-м. н.

Слепченков М.М.
должность, ученая степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Консультант

должность, ученая степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Зав.кафедрой

д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е.
должность, ученая степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Введение. В настоящее время, углеродные наноторы являются одними из наиболее распространенных углеродных наноматериалов, успешно получаемых в реальном эксперименте. Интерес к наноторам обусловлен широкими перспективами их использования в качестве наноразмерных структурных элементов в современных наноэлектромеханических системах. В частности, на основе наноторов предложены модели резонаторов и регистраторов магнитного поля.

Актуальность данной работы обусловлена широкими перспективами применения тороидальных нанообъектов в различных областях науки и техники. Интерес к исследованию наноторов обусловлен широкими перспективами их потенциального применения в различных научно-технологических сферах. Одним из таких применений является использование углеродных наноторов в качестве новых форм хранения водорода. Данная проблема является актуальной, поскольку водород является источником чистой энергии и будет играть важную роль для снижения мирового потребления углеводов.

Целью исследования являлось прогностическое моделирование димеризации углеродных наноторов и изучение физических свойств полученной структуры.

Изучение закономерностей димеризации углеродных наноторов осуществлялось путем решения следующих научных задач с помощью методов компьютерного моделирования:

- 1) Определение условий, необходимых для образование стабильного димера из углеродных наноторов;
- 2) Выявление топологических типов углеродных наноторов, способных образовывать стабильный димер;
- 3) Изучение электронных свойств образованного димера.

Объектами исследования в работе являлись представители группы

точечной симметрии D_{5d} углеродных наноторов - C_{120} , C_{340} и C_{460} .

Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка используемых источников. Во введении обосновывается актуальность работы и формулируется научная новизна. В главе «Аналитический обзор технологий синтеза и способов управления свойствами углеродных наноторов» рассматриваются особенности атомного строения и физико-химические свойства углеродных наноторов, геометрические характеристики и топология новых форм углерода, тороидальных углеродных наноструктур. На данный момент известно несколько различных вариантов получения углеродных наноторов, среди которых в первую очередь выделяют способ, заключающийся в непосредственном выращивании кольцевой структуры, и способ, в котором сначала происходит выращивание углеродных нанотрубок, а затем последующая их модификация в наноторы. В этой же главе представлено описание экспериментальных методов получения углеродных наноторов (методы химической модификации, электроискровой метод модификации, метод синтеза углеродных колец с помощью электроискрового разряда в парах углеродсодержащего газа, метод синтеза углеродных наноторов электрическим разрядом в жидкости). В следующей главе «Методы исследования углеродных наноторов» описываются методы исследования для решения поставленных задач в работе:

- Метод молекулярной динамики, для моделирования условий образования димера,
- Метод сильной связи, для изучения электронной структуры димера,
- Анализ заселённости атомных орбиталей по Малликену, для изучения распределения заряда по атомам структуры.

В заключение обобщаются закономерности и выводы по результатам исследования.

Основное содержание работы. Объектами исследования в работе являлись представители группы точечной симметрии D_{5d} углеродных наноторов - C_{120} , C_{340} и C_{460} .

Инструментом исследований являлся программный пакет квазар.

В исходном состоянии наноторы располагались на расстоянии 9 \AA далее к каждому из них прикладывалась внешняя сила величиной 2 нН оказывающая давление на объекты 5 ГПа

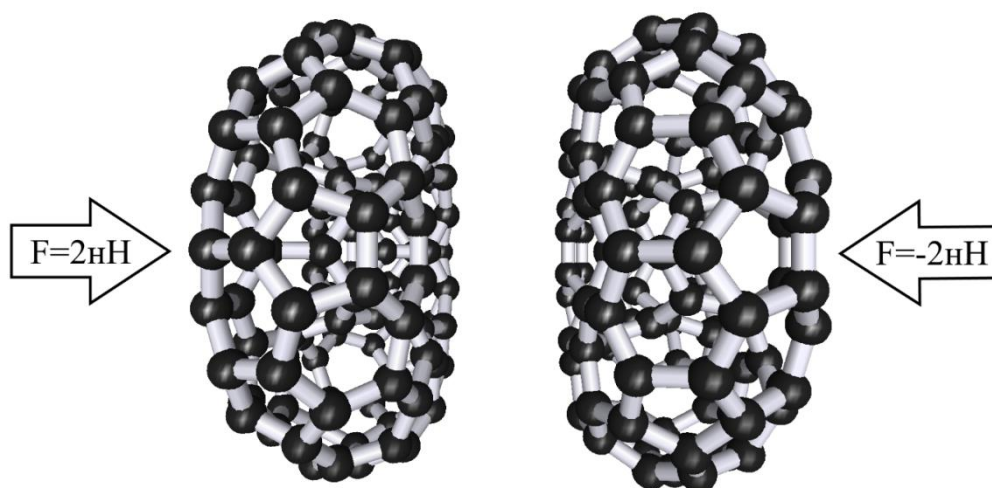


Рис. 1 Процесс образования димера.

Под действием оказываемым давлением торы начинали сближаться друг к другу. При сближении их на расстояние 1.5 \AA наблюдалось формирование химических связей между объектами. После чего действие внешней силы прекращалось. Участие в образовании химических связей принимали по 10 атомов с каждой стороны и эти связи образовывали пятиугольники, это может быть обусловлено высокой химической активностью этих атомов.

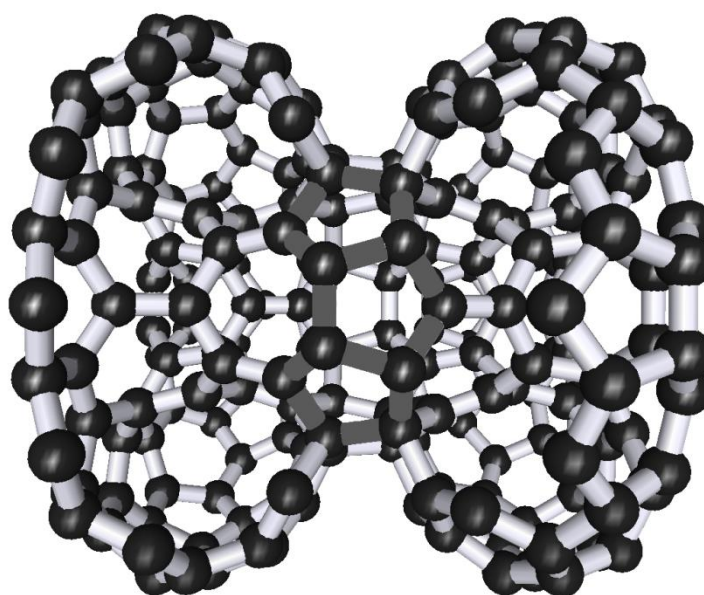


Рис. 2 Стабильный димер $(C_{120})_2[10+10]$

Для того, чтобы оценить стабильность полученного димера было найдено изменение внутренней энергии, приходящейся на один атом рассматриваемой структуры, в процессе формирования димера.

Внутренняя энергия рассчитывалась с помощью потенциала Бреннера. Согласно результатам расчёта, эта величина составила -0.04 эВ/атом, следовательно, в процессе формирования выделялась энергия, а значит, он является энергетически выгодным и может быть реализован на практике.

Далее исследовались свойства полученного димера. Для этого было рассчитано распределение плотности электронных состояний.

Таблица 1. Некоторые энергетические характеристики нанотора C_{120} и димера $(C_{120})_2[10+10]$

Тип объекта	Энергетическая щель, эВ	Потенциал ионизации, эВ
C_{120}	0,69	4,93
$(C_{120})_2[10+10]$	0,87	4,95

Результат расчёта димера предоставлен на графике

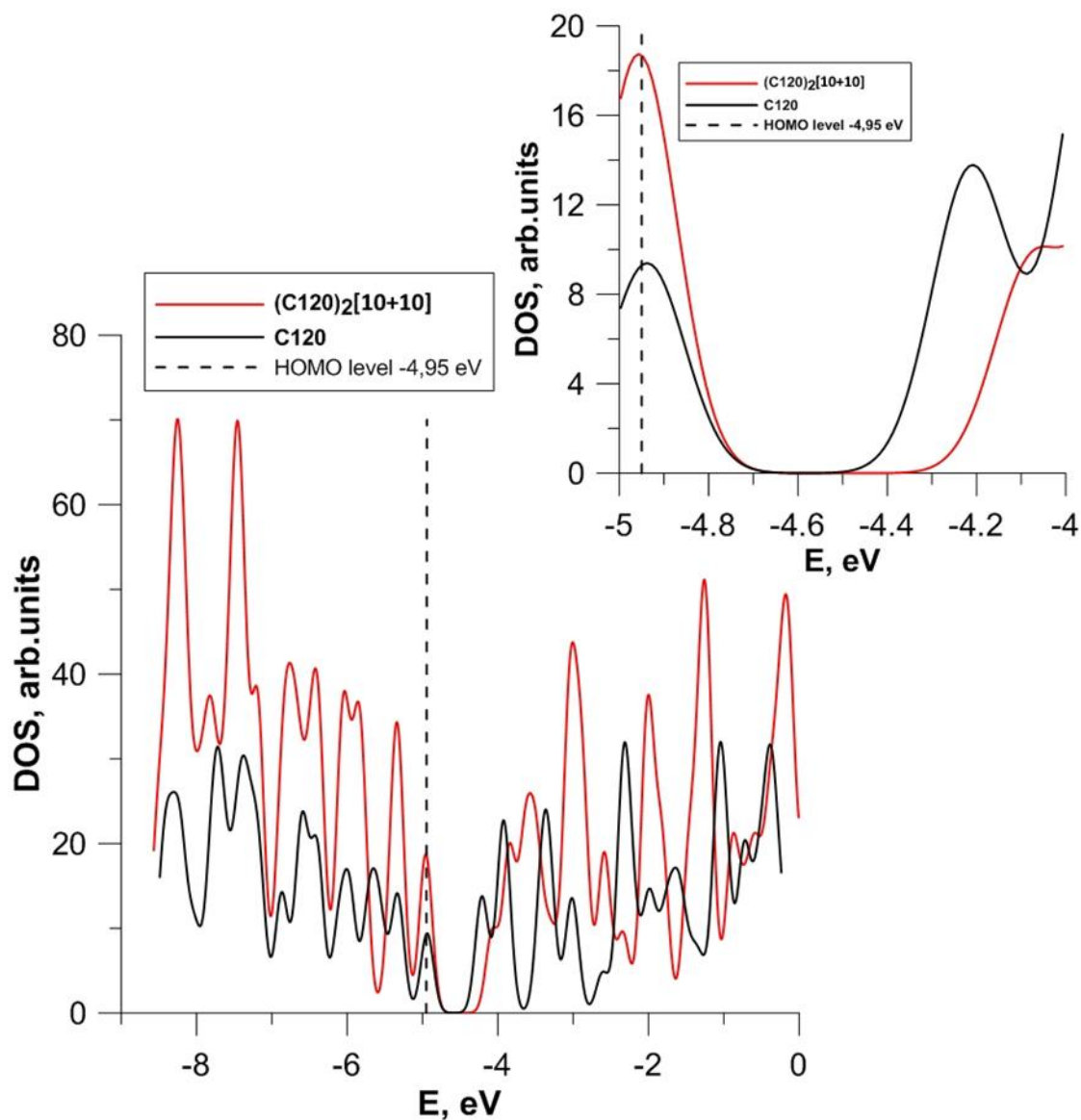


Рис. 3 Распределение DOS для димера $(C_{120})_2[10+10]$ и тора C120

Так же на графике приведена характеристика для отдельного тора C120, пунктирной линией отмечен последний заполненный энергетический уровень определяющий границу между валентной зоной и зоной проводимости. Из приведённого графика видно, что наибольшее изменение характеристики наблюдается в близи уровня НОМО, эта область крупно изображена в правом верхнем углу рисунка. Как можно увидеть у димера по сравнению с тором расширилась энергетическая щель, в следствии чего

можно говорить об усилении полупроводниковых свойств димера, при этом потенциал ионизации остался практически неизменным.

Далее для обоснования механизма образования димера из торов C120 с точки зрения электронного взаимодействия было рассчитано распределение заряда валентных электронов на атомах полученного димера с помощью анализа электронной заселённости по Малликену. Согласно приближению Малликена электронный заряд структуры распределяется по всем атомам, из которых она состоит, т.е. речь идёт о распределении плотности по всей структуре.

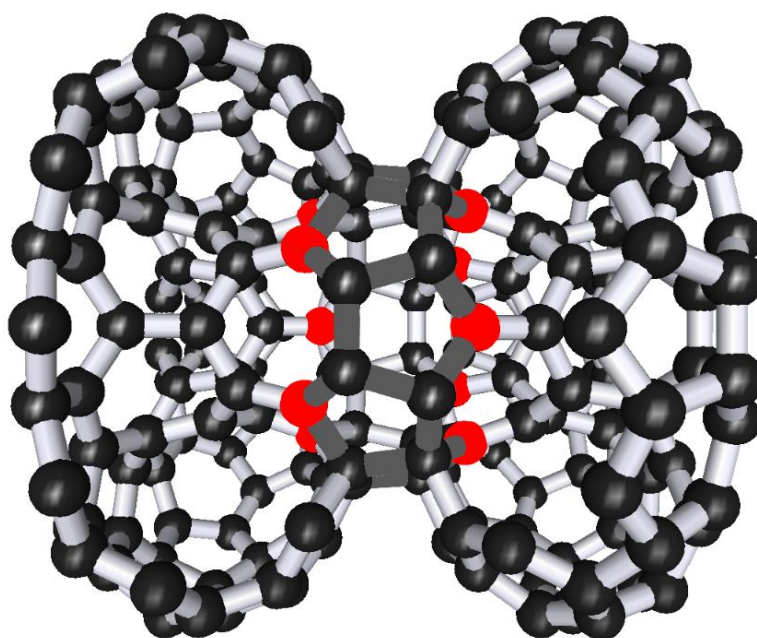


Рис.4 Распределение заряда валентных электронов на атомах димера $(C_{120})_2[10+10]$.

Из полученного распределения видно, что формирование химических связей, приводящих к формированию димера происходит между теми атомами, где наблюдается большее перераспределение электронной плотности. Эти атомы отмечены на рисунке цветом. Следовательно, атомы, участвующие в формировании связей, являются наиболее химически активными.

Поскольку одним из основных применений наноторов является использование их для хранения водорода в работе было проведено исследование влияния водорода на электронные свойства димера с целью установления закономерностей управления его свойствами.

В работе рассматривается ковалентное присоединение атомов водорода к атомам димера. Места посадки выбирались на основании данных по распределению заряда валентных электронов на атомах димера, а именно водород присоединялся к наиболее химически активным атомам. Такими атомами являются атомы в вершинах пятиугольников, которые были образованы химическими связями, участвовавшими в формировании димера. Всего для посадки было выбрано 10 атомов водорода.

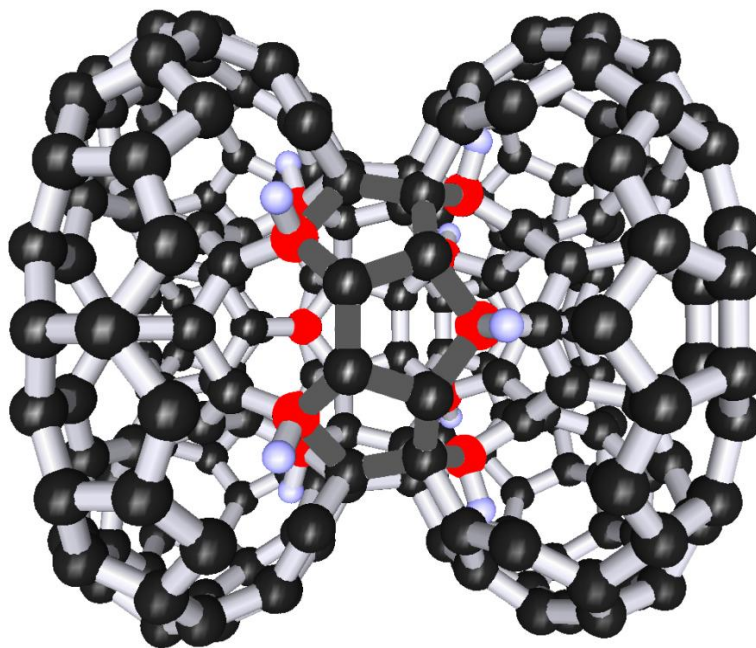


Рис.5 Димер(C120)₂[10+10] с 10 присоединёнными атомами водорода.

Влияние водорода на электронные свойства димера оценивалось по изменению распределения электронной плотности состояний и электронно энергетических характеристик потенциала ионизации и энергетической щели. Распределение энергетической плотности состояний димера с присоединением атомов водорода показано на рисунке, для сравнения на нем приведена характеристика для димера без атомов водорода. Изменения

происходят вблизи уровня НОМО. Эта область представлена на рисунке отдельно.

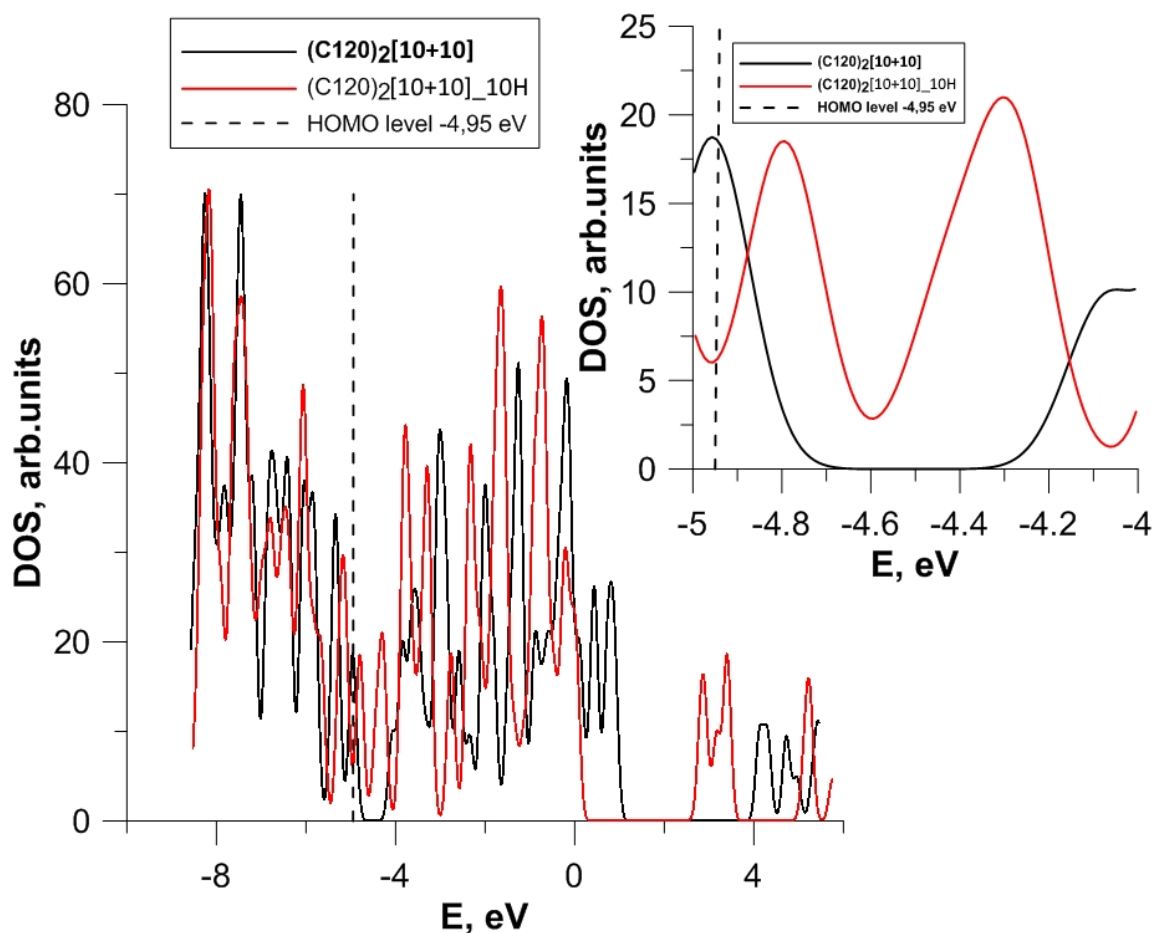


Рис. 6 Распределение DOS для димера (C120)₂[10+10] до и после присоединения атомов водорода.

Из рисунка видно, что при добавлении атомов водорода в электронном спектре димера исчезает энергетическая щель, в результате чего димер становится проводником. Потенциал ионизации так же существенно меняется, а именно снижается почти на 0.7 эВ. Из этого следует, путём гидрирования можно управлять типом проводимости димера углеродных наноторов C120 и его эмиссионными способностями.

Таблица 2. Некоторые энергетические характеристики димера $(C_{120})_2[10+10]$ до и после присоединения водорода

Объект	Энергетическая щель, эВ	Потенциал ионизации, эВ
$(C_{120})_2[10+10]$	0,87	4,95
$(C_{120})_2[10+10]_{10H}$	0,016	4,29

В ходе исследования были установлены следующие закономерности:

Стабильный по энергии димер $(C_{120})_2[10+10]$ углеродных наноторов C_{120} образуется при сближении тороидальных объектов на расстояние $1,5\text{Å}$ под действием давления величиной 5ГПа . В образовании химических связей принимают участие по 10 атомов от каждого тора, между которым наблюдается наибольшее перераспределение заряда валентных электронов. Для формирования димера подходят именно наноторы C_{120} по причине их особой топологии, а именно расположением пятиугольников по внутреннему ободу атомной сетки.

По проводящим свойствам образованный димер $(C_{120})_2[10+10]$ можно отнести к классу широкозонных полупроводниковых материалов с энергетической щелью порядка $0,87\text{ эВ}$. Потенциал ионизации димера по сравнению с углеродным нанотором C_{120} , из которого он образован, практически не меняется;

Путем гидрирования димера $(C_{120})_2[10+10]$ можно управлять его электронно-энергетическими характеристиками. В частности, добавление уже 10 атомов водорода приводит к снижению потенциала ионизации димера на $0,66\text{ эВ}$ и к практически полному отсутствию энергетической щели спектра. Следовательно, гидрирование позволяет управлять типом проводимости димера и его эмиссионной способностью.

Список библиографической литературы

1. Sano, M., Kamino, A., Okamura, J., & Shinkai, S. (2001). Ring Closure of Carbon Nanotubes. *Science*, 293(5533), 1299-1301.
2. Geng, J., Ko, Y. K., Youn, S. C., Kim, Y. H., Kim, S. A., Jung, D. H., & Jung, H. T. (2008). Synthesis of SWNT Rings by Noncovalent Hybridization of Porphyrins and Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(32), 12264-12271.
3. Zhou, Z., Wan, D., Bai, Y., Dou, X., Song, L., Zhou, W., Mo, Y., & Xie, S. (2006). Ring formation from the direct floating catalytic chemical vapor deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(1), 24-27.
4. Latil, S., Roche, S., & Rubio, A. (2003). Persistent currents in carbon nanotube based rings. *Physical Review B*, 67(16), 165420.
5. Shyu, F. L., Tsai, C. C., Chang, C. P., Chen, R. B., & Lin, M. F. (2004). Magnetoelectronic states of carbon toroids. *Carbon*, 42(14), 2879-2885.
6. Margańska, M., Szopa, M., & Zipper, E. (2005). Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes and tori. *Physica Status Solidi (b)*, 242(2), 285-290.
7. Zhang, Z. H., Yuan, J. H., Qiu, M., Peng, J. C., & Xiao, F. L. (2006). Persistent currents in carbon nanotori: Effects of structure deformations and chirality. *Journal of Applied Physics*, 99(10), 104311.
8. A. Cruz-Torres, F. DE L. Castillo-Alvarado, J. Ortiz-López, J. S. Arellano Hydrogen Storage Inside a Toroidal Carbon Nanostructure C120: Density Functional Theory Computer Simulation // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2010. Vol 110. 2495–2508.
9. L. Liu, G. Y. Guo, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu Colossal Paramagnetic Moments in Metallic Carbon Nanotori // *Physical Review Letters* 2002. 88(21). 217206.
10. Tsai, C. C., Shyu, F. L., Chiu, C. W., Chang, C. P., Chen, R. B., & Lin, M. F. (2004). Magnetization of armchair carbon tori // *Physical Review B*, 70(7), 075411.

11. Hilder, T. A., & Hill, J. M. (2007). Orbiting atoms and C60 fullerenes inside carbon nanotubes // *Journal of Applied Physics*, 101(6), 64319.

12. D. W. Brenner Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B* 1990. Vol. 42. P 9458

13. Федоров Э.Г., Янюшкина Н.Н., Белоненко М.Б. Терагерцевое излучение углеродных нанокольцев во внешних коллинеарных постоянном и переменном электрических полях // *Журнал технической физики*, 2013, том 83, вып. 4, С. 118-122.

14. В. Кондрашов, В. Неволин Углеродные нанокольца. Лабораторный метод получения // *Наноиндустрия*. 2012. Вып.8. №38. С.28-31.

15. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. Вып. 7. с.1329-1335.

16. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2009. Т.12. № 1. с.69-75.

17. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Слепченков М.М., Савостьянов Г.В. Влияние топологии на механические свойства углеродных нанотрубок: прогностическое моделирование // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика*. 2014. Т. 14. № 4-1. С. 448-455

18. Глухова О. Е., Салий И. Н., Мещанов В. П. Наноавтоклав на основе гибридного углеродного соединения // *Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника"*, № 10, - 2007.- С.47-52

19. Глухова О.Е., Кондрашов В.А., Неволин В.К., Бобринецкий И.И., Савостьянов Г.В, Слепченков М.М. Прогнозирование стабильности и электронных свойств углеродных нанотрубок, синтезируемых при

высоковольтном импульсном разряде в парах этанола // Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 4, С.509-514

20. Глухова О.Е., Слепченков М.М., Бобринецкий И.И., Кондрашов В.А., Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности // Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", № 3, - 2015.- С.42-51