

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В ОДНО- ТА В ДВОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТИПУ (6,0), (15,0) ТА (6,0)@(15,0)

А.М. Дацюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Напівемпіричним методом РМЗ та неемпіричним методом в базисному наборі 3-21 G розраховано хвильові функції вуглецевих нанотрубок типу (6,0), (15,0) та (6,0)@(15,0). Показано, що основним станом таких вуглецевих систем є триплетний. Побудовано карти розподілу молекулярного електростатичного потенціалу розглянутих нанотрубок в площинах, які проходять через центральну вісь нанотрубок. На основі побудованих карт проаналізовано електростатичні властивості ВНТ та зроблено висновки щодо потенційних застосувань результатів розрахунку.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) були відкриті в 1993 році [1]. З тих пір вони стали об'єктами посиленої уваги науковців, про що свідчить значна кількість як теоретичних, так і експериментальних робіт, які вийшли протягом останніх 20 років. Таке зацікавлення обумовлене насамперед можливістю використання ВНТ як в високотехнологічних галузях (нанотехнології, функціональне матеріалознавство, оптика, електроніка), так і в повсякденному житті (адсорбенти, наповнювачі, композитні матеріали) [2]. Проте успішне цілеспрямоване їх застосування, як правило, пов'язане з дослідженням їх властивостей експериментальними і теоретичними методами. Особливістю теоретичних підходів є те, що вони дозволяють вивчати об'єкти на рівні від одного атома чи молекули, в той час як експериментальному дослідженню піддається синтезований матеріал в макро-кількостях [3]. В літературі багато інформації, особливо теоретичних робіт, стосовно так званих канонічних (тип «зигзаг» та тип «крісло») одностінних нанотрубок [2, 4-5]. Проте, найчастіше в експерименті синтезуються багатостінні вуглецеві нанотрубки, або їх ще називають багатощаровими [6]. Вивчення таких багатощарових систем, а головне пошук закономірностей в їх властивостях із структурою, вже значно ускладнені, зокрема й через велике різноманіття багатощарових ВНТ (БВНТ) [7]. Актуальними завданнями сьогодення в галузі технології створення матеріалів та їх складових частин на основі ВНТ є цілеспрямоване хімічне модифікування вуглецевих нанотрубок хімічними сполуками різних класів. Успіх такого модифікування та принципова можливість його здійснення визначається перш за все просторовою та електронною будовою вуглецевих нанотрубок, яка визначає конкретні хімічні властивості індивідуальних як одностінних, так і БВНТ [2]. Просторове розміщення атомів вуглецю один відносно одного формує в околі ВНТ конкретний електростатичний потенціал, розподіл якого успішно використовується для передбачення електрофільності чи нуклеофільності різних ділянок вуглецевих нанотрубок [8].

Мета даної роботи полягала в квантовохімічному розрахунку зміни розподілу молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) при переході від одностінних вуглецевих нанотрубок та двостінних.

Об'єкти дослідження

Об'єктами даного дослідження було обрано дві одностінні вуглецеві нанотрубки типу (6,0) і (15,0) та двостінна ВНТ типу (6,0)@(15,0), яка є результатом коаксіального розміщення згаданих одностінних ВНТ. Загальні підходи до вибору об'єктів ВНТ для такого роду теоретичних розрахунків досить добре висвітлені у публікації [9].

Теоретично передбачена нижня межа діаметру ВНТ є на рівні $\approx 0,4$ нм [10], проте синтезовані ВНТ до недавнього часу мали діаметр $\approx 0,7$ нм [11-12]. Пізніше були відкриті ВНТ з діаметром $\approx 0,5$ нм [13-14], як внутрішні складові багатостінних ВНТ.

Саме такий діаметр є характерним для одностінної ВНТ типу «зигзаг» з індексами хіральності (6,0) (рис. 1). Тому цей тип трубки був використаний для моделювання внутрішньої нанотрубки як складової двостінної ВНТ. Відстань між шарами багатостінних ВНТ є еквівалентною відстані між шарами атомів вуглецю в графіті і становить 0,34 нм, що підтверджується даними спектроскопічних досліджень БВНТ [2]. Виходячи з цих даних, діаметр наступної, зовнішньої по відношенню до ВНТ типу (6,0) повинен бути в околі 1,15 нм, що найближче відповідає, беручи до уваги дані табл. 1, вуглецевій нанотрубці типу (15,0). Величини, наведені в табл. 1, отримані на основі літературних даних [11, 15], згідно з якими діаметр нанотрубки ВНТ визначається за формулою:

$$d = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{l_0 \sqrt{3}}{\pi},$$

де $l_0 = 0,142$ нм – довжина С–С зв'язку в ВНТ, n та m – індекси хіральності ВНТ.

Літературні дані свідчать, що електронні властивості ВНТ в основному визначаються їх діаметрами і практично не залежать від довжини [2, 7]. Тому довжина ВНТ вибрана з тих міркувань, що вона повинна бути більшою за діаметр зовнішньої нанотрубки ($>1,17$ нм). Таким чином, об'єктами дослідження були одностінні ВНТ типу (6,0), (15,0) та двостінна вуглецева нанотрубка типу (6,0)@(15,0), довжина яких становила 1,55 нм (рис. 1).

Таблиця 1. Структурні параметри та деякі характеристики ВНТ зигзагоподібного типу ($n, 0$)

Тип ВНТ	Діаметр ВНТ, Å	Довжина ВНТ, Å	Кількість атомів С
(5,0)	3,9	–	
(6,0)	4,7	15,5	96
(7,0)	5,5	–	
(14,0)	11,0		
(15,0)	11,7	15,5	240
(16,0)	12,5		
(6,0)@(15,0)	11,7	15,5	336

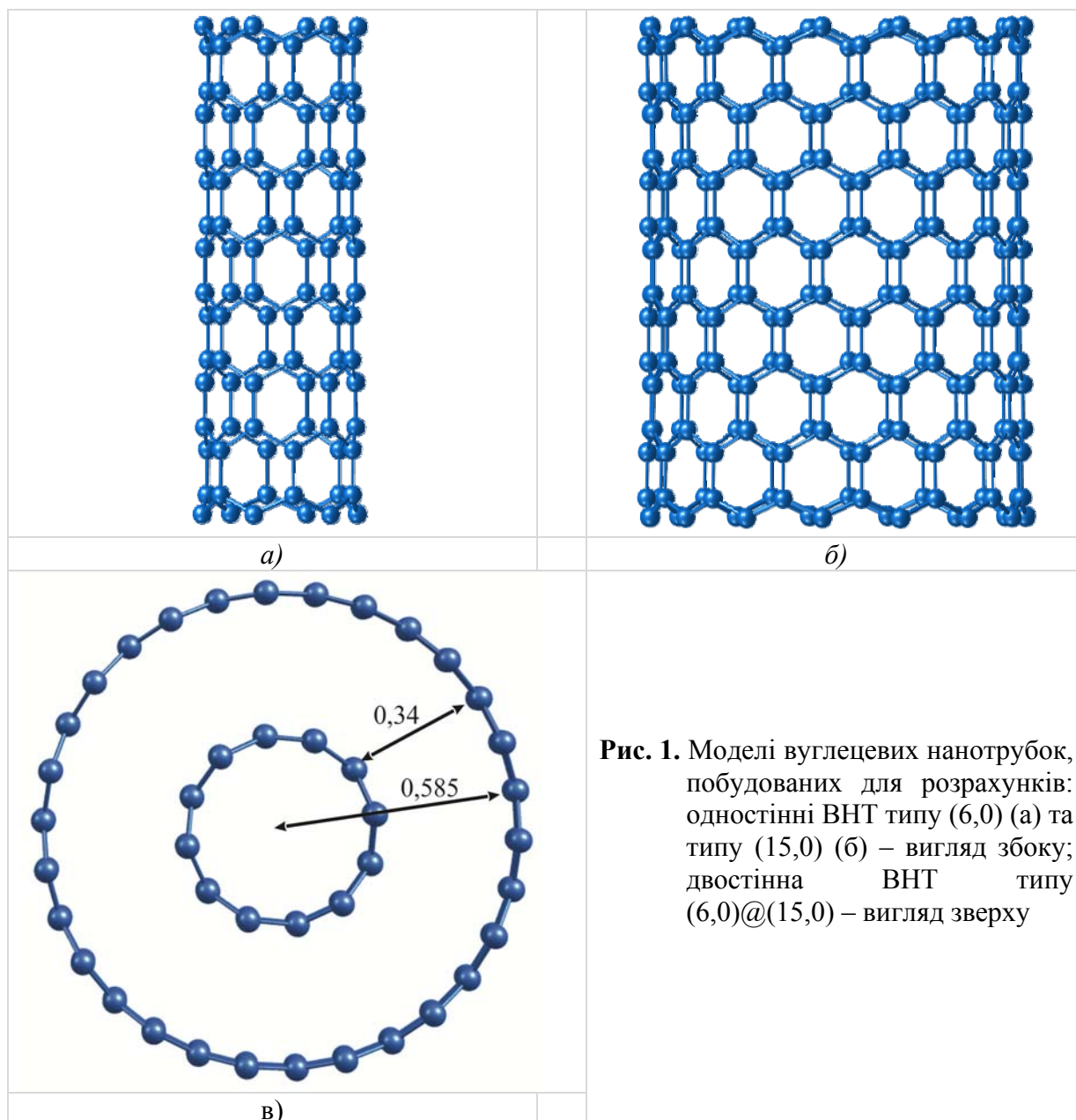


Рис. 1. Моделі вуглецевих нанотрубок, побудованих для розрахунків: одностінні ВНТ типу (6,0) (а) та типу (15,0) (б) – вигляд збоку; двостінна ВНТ типу (6,0)@(15,0) – вигляд зверху

Методи дослідження

Сучасні квантово-хімічні методи моделювання, розрахунку структури та властивостей ВНТ є досить перспективними, оскільки дозволяють не лише пояснювати одержані експериментальні результати, але й передбачати на підставі одержаних даних відносно змодельованих структур їх властивості. Ці методи реалізовані та включені в пакети квантово-хімічних програм. Для розрахунку оптимальної рівноважної структури було використано напівемпіричний метод РМЗ [16] та неемпіричний підхід з базисним валентно-розчепленим набором 3-21G [17]. Такий підхід є досить виправданим, зважаючи на розміри структур, що піддаються дослідженню. Оптимізацію просторової будови спочатку проводили за допомогою РМЗ методу, а остаточну оптимізацію та розрахунок електронної будови за участю базисного набору 3-21 G. Для розрахунків використовували програмний модуль Firefly 8.0 [18].

Точність оптимізації геометричних параметрів становила 10^{-5} ат. од. (26 Дж) (похідна енергії по декартовій координаті). Самоузгодження енергії виконано з точністю 10^{-5} ат. од. (26 Дж).

Результати та їх обговорення

Пошук рівноважної будови вуглецевих нанотрубок здійснено для їх можливих спінових станів з мультиплетністю $M_s=1, 3, 5$. Як видно з результатів, наведених в табл. 2, енергетично вигідним станом для таких ВНТ є триплетний стан.

Таблиця 2. Значення повної енергії вуглецевих нанотрубок, розраховані для синглетного, триплетного та квінтетного станів

Тип ВНТ	Повна енергія ВНТ, ат.од.		
	M=1	M=3	M=5
(6,0)	-415,48236	-415,97982	-415,87489
(15,0)	-1040,97307	-1042,33479	-1042,30319
(6,0)@(15,0)	-1456,18527	-1458,22459	-1458,20323

Таким чином остаточно оптимізація та розрахунок МЕСП об'єктів, вибраних для дослідження проведено для триплетного стану.

На рис. 2 подані карти розподілу МЕСП для індивідуальних ВНТ типу (6,0) (а) і (15,0) (б) та двостінної ВНТ типу (6,0)@(15,0) (в).

Як видно з рис. 2 а, у внутрішній порожнині ВНТ (6,0) спостерігається майже однорідне електростатичне поле зі значеннями потенціалу в межах 100 кДж/моль, яке стрімко зменшується практично до нульового значення вже на відстані 5 Å від кінцевих, або ж як їх називають портових, атомів вуглецю. Така різка зміна потенціалу на відносно невеликій відстані породжує екстремуми в напруженості електростатичного поля в ділянках, які знаходяться перед «входом» у внутрішню порожнину ВНТ типу (6,0).

Що стосується зовнішньої бічної поверхні, то в її околі теж сформований позитивний МЕСП, проте він характеризується незначними величинами (в межах 3-5 кДж/моль). Крім того, зважаючи на щільність і значення еквіпотенціальних ліній, можна зробити висновок про відносну однорідність напруження електростатичного поля на поверхні ВНТ типу (6,0), що може свідчити про значно меншу її малу активність поверхні ВНТ в хімічних реакціях.

Загалом, МЕСП в околі всієї вуглецевої трубки є позитивним, тому даний, тип ВНТ, як очікується, проявлятиме електрофільні властивості і може бути придатним для модифікування електрофільними молекулами.

Вуглецеві нанотрубки (15,0) і (6,0) належить до типу «зигзаг», проте характеризується більшим діаметром (див. табл. 1). Збільшення діаметра ВНТ супроводжується зменшенням кривизни нанотрубки, а отже це повинно зумовлювати вже інший розподіл електронної густини на орбіталях атомів вуглецю, що формують ВНТ. Крім того, зі збільшенням діаметру ВНТ повинна зменшуватися відмінність в хімічних властивостях внутрішньої та зовнішньої поверхонь ВНТ. Розподіл МЕСП для ВНТ типу (15,0) (рис. 2 б) чітко підтверджує дані припущення.

Так, внутрішня порожнина нанотрубки (15,0) також характеризується практично однорідним електростатичним полем, величиною порядку 5-7 кДж/моль. Крім цього, така однорідність виходить і за межі внутрішньої порожнини та не спричиняє екстремальних значень напруженості електростатичного поля, як це було у випадку структури (6,0). Однак зі сторони зовнішньої поверхні ВНТ спостерігаються ділянки з від'ємними значеннями потенціалу. Наявність в околі ВНТ типу (15,0) ділянок з позитивними і негативними значеннями МЕСП створює передумови для модифікування таких нанотрубок нуклеофільними та електрофільними реагентами. Причому внутрішня порожнина ВНТ сприятлива до взаємодії з частинками чи молекулами, що несуть негативний заряд.

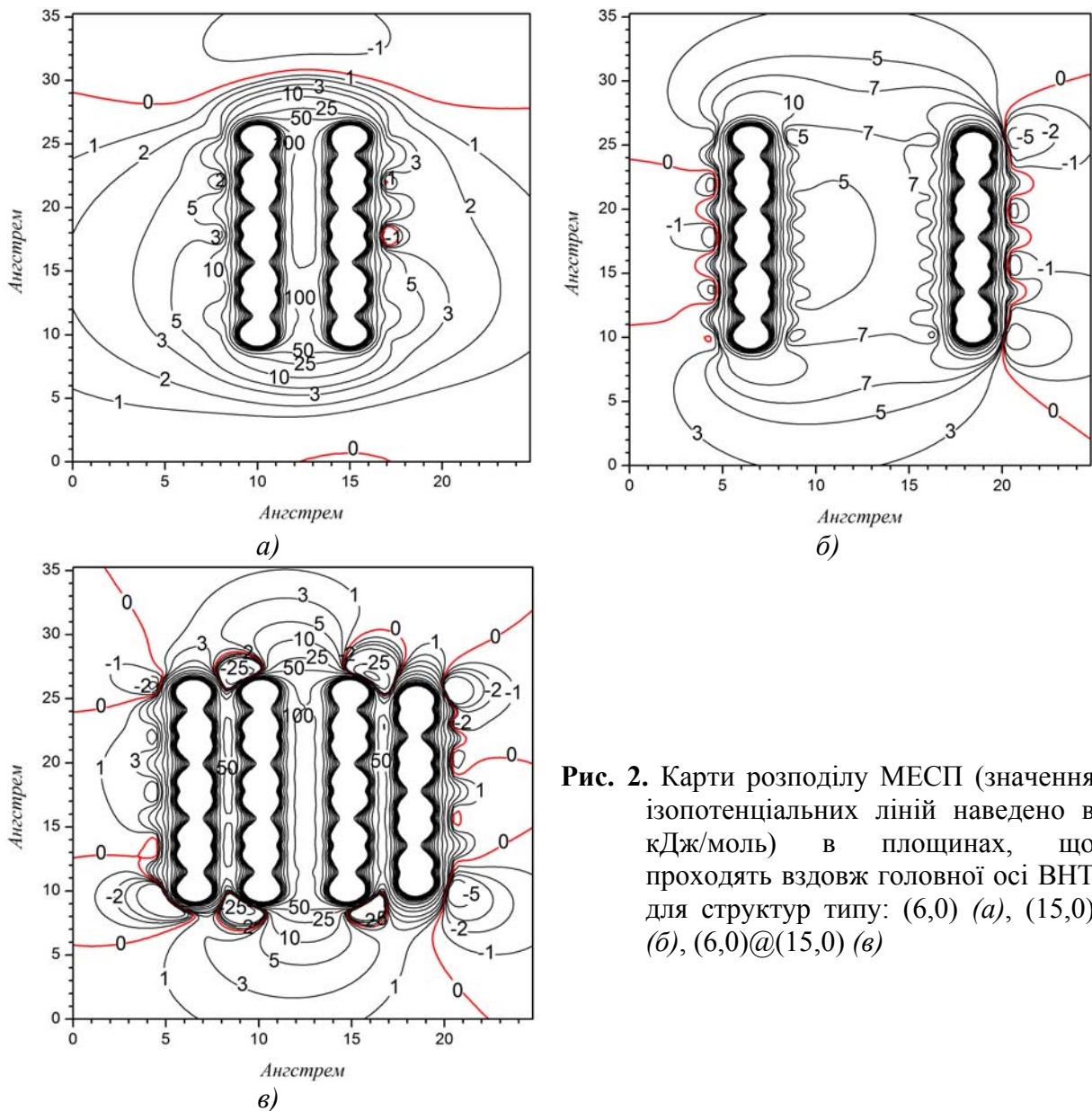


Рис. 2. Карти розподілу МЕСП (значення ізопотенціальних ліній наведено в кДж/моль) в площинах, що проходять вздовж головної осі ВНТ для структур типу: (6,0) (а), (15,0) (б), (6,0)@(15,0) (в)

На рис. 2 в подані екіпотенціальні криві в площині, перпендикулярній діаметральній площині ВНТ для двостінної вуглецевої нанотрубки типу (6,0)@(15,0). Даний розподіл інформативний в тому сенсі, що дозволяє виявити електростатичний вплив індивідуальних одностінних ВНТ одна на одну та на загальний результат розподілу МЕСП в двостінній ВНТ.

Так, в двостінній ВНТ типу (6,0)@(15,0) топологія розподілу МЕСП в внутрішній порожнині ВНТ є тотожною як і для ВНТ типу (6,0). Також спостерігається стрімке зменшення потенціалу на «виході» з нанотрубки, що створює значну напруженість електростатичного поля.

В такій двостінній нанотрубці з'являється вже міжстінковий простір і в рівновіддалених точках від стінок двох нанотрубок (0,17 нм) простягаються області з позитивним МЕСП зі значенням близько 45-50 кДж/моль. В той же час в розглянутих одностінних ізольованих ВНТ в аналогічних ділянках (віддалених від поверхні нанотрубки на 0,17 нм. значення МЕСП є в інтервалі 15-20 кДж/моль. Отже, внутрішня міжшарова область характеризується в два рази вищим значенням МЕСП.

В двостінній ВНТ також змінюється характер розподілу МЕСП на її поверхні. В околі портових атомів вуглецю зовнішньої ВНТ формується чітко виражена область негативних значень МЕСП, а середні ділянки на поверхні ВНТ характеризуються дуже низьким (близько 0,5-1,0 кДж/моль), але позитивним потенціалом. Варто зазначити, що достатньо компактні ділянки з від'ємними значеннями потенціалу локалізуються на «вході» в міжстінковий простір двостінної ВНТ, створюючи електростатичні «пробки». Причиною утворення таких від'ємних областей потенціалу може бути локалізація надлишкової електронної густини на портових атомах вуглецю саме внутрішньої ВНТ. Такий висновок випливає з того, що в рівноважній конфігурації двостінної ВНТ електронна густина, згідно з розрахунковими даними, зміщена на остов внутрішньої нанотрубки, а саме заряд в такій системі є таким: $(6,0)^{\delta=-0,042}@ (15,0)^{\delta=+0,042}$.

На практиці формування таких «пробок» може бути використане для пояснення можливості утримання малих молекул в міжстінковому просторі, зокрема молекул водню. Це створює передумови використання багатостінних ВНТ як контейнерів для зберігання водню.

Таким чином, проведені в роботі квантово-хімічні розрахунки ізольованих вуглецевих нанотрубок та двостінної ВНТ і побудовані на їх основі карти розподілу МЕСП дозволили проаналізувати електростатичні властивості вуглецевих нанотрубок типу (6,0), (15,0) та (6,0)@(15,0). На основі зробленого аналізу висловлені припущення щодо можливостей модифікування ВНТ та зміни їх властивостей при переході від простих ВНТ (одностінні нанотрубки) до складних (двостінна ВНТ).

Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
2. Carbon Nanotubes and Graphene / *Edited by: K. Tanaka and S. Iijim*, – Elsevier – 2014. – 458 p.
3. Кларк Т. Компьютерная химия. М., Мир, 1990. – 383 с.
4. Yuan N., Bai H., Maa Yu., Ji Y. First principle simulations on silicon-doped armchair single walled carbon nanotubes of various diameters / *Physica E*. – 2014. – V. 64. – P. 195–203.
5. Rafiee R., Moghadam R.M. On the modeling of carbon nanotubes: A critical review / *Composites: Part B*. – 2014. – V. 56. – P. 435–449.
6. Shen C, Brozena AH, Wang YH. Double-walled carbon nanotubes: challenges and opportunities / *Nanoscale*. – 2011. – V. 3. – P. 503–518.
7. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications / *Editors: Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P.* – Springer, 2001. – 425 p.
8. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. К.: БЕК+, 1999. – 240 с.
9. Дацюк А.М. Квантовохімічне дослідження особливостей взаємодії різних типів вуглецевих нанотрубок з амінокислотами / *Поверхность*, – 2012. – Вип. 4(19). – С. 82-90.
10. Sawada S., Hamada N. Energetics of carbon nano-tubes // *Solid State Commun.* – 1992. – V. 83, № 11. – P. 917-919.
11. Iijima, S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. – 1993. – V. 363, № 6430. – P. 603-605.
12. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. – 1993. – V. 363, № 6430. – P. 605.
13. Sun L.F., Xie S.S., Liu W., Zhou W.Y., Liu Z.Q., Tang D.S., Wang G., Qian L.X. Creating the narrowest carbon nanotubes // *Nature*. – 2000. – V. 403, № 6768. – P. 384.

14. Qin L.C., Zhao X., Hirahara K., Miyamoto Y., Ando Y., Iijima S. The smallest carbon nanotube // Nature. – 2000. – V. 408, № 6808. – P. 50.
15. Saito S., Sawada S., Hamada N. Electronic and geometric structures of C-76 and C-84 // Phys. Rev. B. Condensed Matter. – 1992. – V. 45, № 23. – P. 3845-3848.
16. Stewart J.J.P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more Main Group Elements // J. Mol. Model. – 2004. – V. 10. – P. 155-164.
17. Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculation // Chem. Rev. – 1986. – V. 86, № 4. – P.681-696.
18. A.A. Granovsky Firefly version 8.0.G,
www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ОДНО И ДВУХСТЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ТИПА (6,0), (15,0) И (6,0)@(15,0)**

А.М. Дацюк

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

В работе квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим методом с использованием базисного набора 3-21 G рассчитаны волновые функции углеродных нанотрубок типа (6,0), (15,0) и (6,0)@(15,0). Показано, что основным состоянием таких углеродных систем есть триплетное состояние. Построены карты распределения молекулярного электростатического потенциала в плоскостях углеродных нанотрубок, которые перпендикулярны диаметральным плоскостям и проходят вдоль центральной оси углеродной нанотрубки. На основании построенных карт проанализированы электростатические свойства рассмотренных углеродных нанотрубок и сделаны соответствующие выводы о перспективах использования результатов расчета

**THE FEATURES OF MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIAL
DISTRIBUTION IN SINGLE-WALL AND DOUBLE-WALL
CARBON NANOTUBES (6,0), (15,0) AND (6,0) @ (15,0)**

A.M. Datsyuk

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

In this paper the wave functions of carbon nanotubes of type (6,0), (15,0) and (6,0) @ (15,0) were calculated with quantum-chemical semiempirical method PM3 and nonempirical method using the basis set 3-21 G. It is shown that the ground state of these carbon systems is a triplet state. The maps of molecular electrostatic potential in the plane of carbon nanotubes, which are perpendicular to the center plane and extend along the central axis of the carbon nanotube were constructed. The electrostatic properties of carbon nanotubes were analyzed and conclusions about the prospects for the use of the calculation results were made.