

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНДО- И ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

С помощью моделирования из первых принципов изучается строение и динамические свойства комплексов углеродных нанотрубок (УНТ) с атомами различной химической природы, адсорбированными на их внешней и внутренней поверхностях. Рассматриваются закономерности структурообразования комплексов с атомами акцепторами (S,F) и донорами (Li) электронов в процессах последовательного заполнения поверхности УНТ атомами адорбата, а также динамика атомов Li в эндоэдральных комплексах при конечных температурах.

Руководитель проекта - член-корреспондент РАН, д.х.н. Г.П. Вяткин

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение строения и свойств эндо- и экзоэдральных комплексов углеродных нанотрубок с атомами донорами и акцепторами электронов

ПУБЛИКАЦИИ

2 научные статьи

2 научных доклада

ИНДЕКСИРОВАНИЕ

2 статьи в РИНЦ

Свойства углеродных нанотрубок можно изменить в нужном направлении за счет их взаимодействия с подходящим окружением, например, с инородными атомами, адсорбированными на поверхности. В настоящее время свойства комплексов "УНТ + адсорбированные атомы" изучены при малых концентрациях последних. Мало известно о том, как по мере роста этой концентрации изменяются строение и свойства комплексов, каковы принципы их структурообразования, когда и как происходят трансформации поверхностного слоя. В проекте ответы на эти вопросы получены методами компьютерного моделирования.

Для моделирования использовались первопринципные методы функционала электронной плотности и молекулярной динамики. С имеющимися в ЮУрГУ вычислительными ресурсами (кластер Торнадо – 473,64 Тфлоп пиковой производительности) за обозримое время счета доступны модели фрагментов комплексов, содержащие порядка сотни атомов (рис. 1). В частности, рассматривалась модель УНТ (7,7), имеющая диаметр d и длину l около 1 нм, содержащая $n^0 = 112$ атомов углерода и некоторое количество сторонних атомов (Li, S, F) вблизи поверхности. Сорбционные комплексы УНТ с литием и серой представляют большой практический интерес в связи с разработкой нового поколения литиевых электрических батарей для мобильных электронных устройств.

На начальных этапах процесса заполнения внешней поверхности УНТ (до концентрации $C \sim 2-3$ ат.%) атомы серы (акцепторы электронов) практически не взаимодействуют друг с

другом и предпочитают располагаться над серединой C-C-связи каркаса УНТ на расстоянии 0,189 нм от атомов углерода, образующих эту связь. Это заметно больше, чем длина ковалентной C-S-связи в сероуглероде CS_2 (0,155 нм) и очень близко к длине связи S-S в димерах и тримерах серы ($\approx 0,19$ нм). При $3 \leq c \leq 6$ ат.% атомы серы образуют конфигурации, аналогичные таковым в свободных плоских кластерах с числом атомов n от 4 до 6. Судя по расстояниям от атомов серы до поверхности УНТ ($0,27 \pm 0,40$ нм), в комплексах не образуется прочных химических связей с каркасом трубки. Роль последнего сводится к некоторой цилиндрической деформации плоскости свободного кластера. То есть, при формировании комплекса более важны взаимодействия между атомами серы, чем взаимодействия S-УНТ. При $n \geq 5 + 6$ ат. % начинают образовываться ленточные периодические структуры, составленные из прямоугольников S_4 со сторонами (длинами связей S-S) от 0,20 до 0,22 нм. Минимальный фрагмент такой структуры содержит $3 \times 2 = 6$ атомов серы, и его длинная ось ориентирована под некоторым углом к оси трубки. При дальнейшем увеличении концентрации серы лента удлиняется и стремится ориентироваться поперек оси УНТ.

Структура комплекса УНТ+Li важна для определения литиевой емкости батареи, а динамика атомов Li – для понимания процессов ее зарядки – разрядки. На рис. 3-5 с помощью молекулярной динамики показано, как изменяется характер движения атомов.

Образование экзоэдральных комплексов Li+УНТ энергетически выгодно в интервале концентраций



0±10 ат. % лития. В этом интервале с каждого атома Li на трубку переносится электрический заряд величиной 0,95 e, что ведет к увеличению плотности свободных носителей заряда и увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Атомы серы при концентрациях 0±6 ат. % образуют компактные конфигурации, слабо связанные с трубкой и подобные конфигурациям свободных кластеров. Начиная с 6 ат. % возникают ленточные структуры, стремящиеся с увеличением концентрации ориентироваться поперек оси трубки.

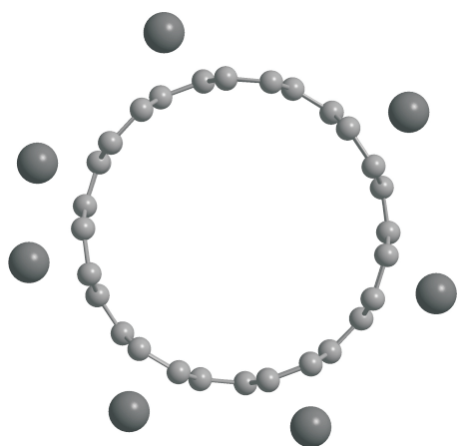


Рис. 1. Модель комплекса УНТ(7,7) + 7 атомов лития (вид с торца)

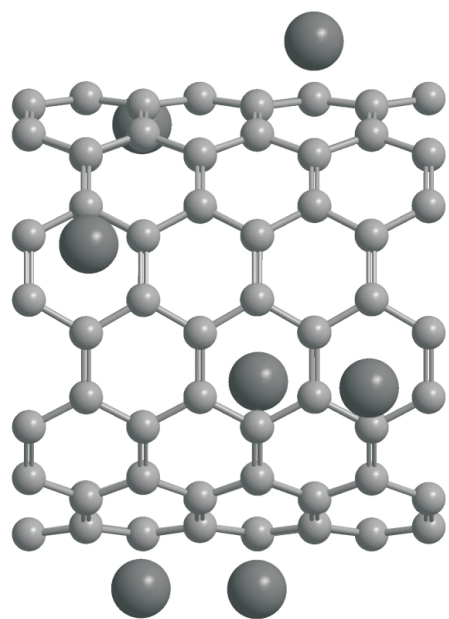


Рис. 2. Модель комплекса УНТ(7,7) + 7 атомов лития (вид сбоку)

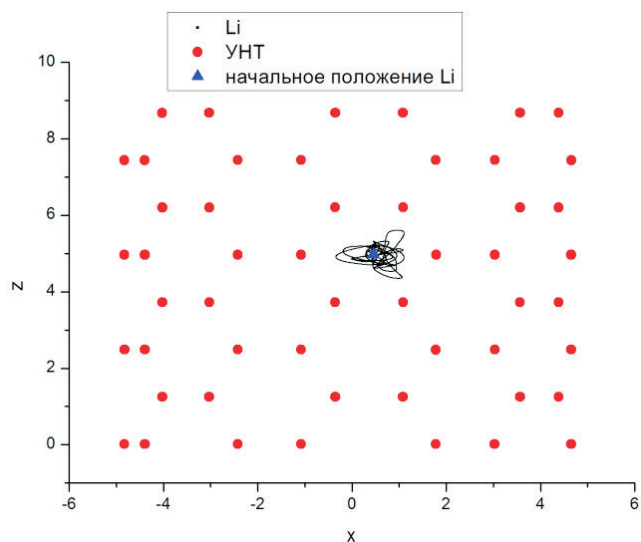


Рис. 3. Траектория одиночного атома лития при 100 К

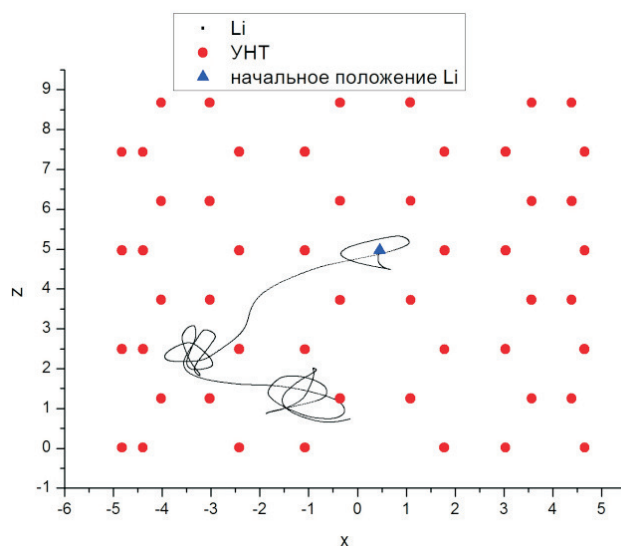


Рис. 4. Траектория одиночного атома лития при 200 К

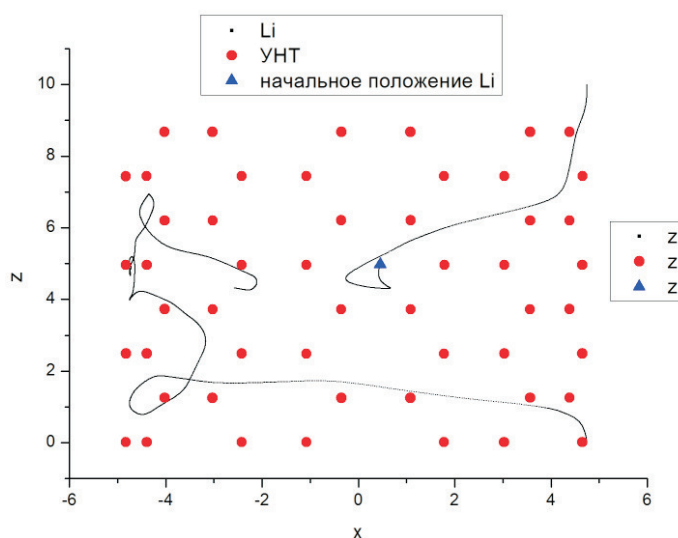


Рис. 5. Траектория одиночного атома лития при 300 К