

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE GROWTH MODELS OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES ON POLYHEN RINGS, FULLERENES AND DIAMOND SURFACE

Lebedev N.G.*, Zaporotskova I.V., Chernozatonskii L.A. ⁽¹⁾

Volgograd State University, ul. 2-ya Prodolnaya, 30, Volgograd, 400062, Russia

⁽¹⁾ Biochemical physics Institute of RAS, ul. Kosygina, 4, Moscow, 117334, Russia

Introduction

Since 1991, nanotubular form of carbon represent a subject of intensive theoretical and experimental researches in view of prospective broadest application them in many areas as various devices and constructional elements for nanotechnology of the near future, which list constantly grows [1, 2].

One of major tasks of the theory describing properties of nanotubular structures is the development the correct models of their formation and growth. A lot of the factors influencing process of nanotube formation, and a variety received of tubular structures has resulted in occurrence of a wide set of models describing the mechanism of nanotube growth. All these models take for a basis the certain attribute of nanotube structure. A row of the models is in detail enough described in the reviews [1, 2].

Results and discussion

A) Some models of single wall carbon nanotube (SWNT) growth on various bases - growth precursors - are considered in the paper. Within the framework of MNDO method the absorption energy of atomic carbon (C), dimmers (C_2) or trimmers (C_3) on polyhen rings of cis- and trans-types were calculated. The comparisons of absorption total energies of nC_3 , nC_2 and $2(C_3 + 4C_2 + C)$ for cis- and trans-types rings have allowed to make the following conclusions [3]:

1) Consecutive connection of $12C_2$ is energetically more favorably for the formation of first two hexagon layers of (6,6) and (6,0) SWNTs than $8C_3$ or complex set $2(C_3 + 4C_2 + C)$.

2) It is energetically more favorable to complete the cis-deformed polyhen ring. As a result of it so-called prismatic SWNT will grow.

3) From all above ways the 24 carbon atom connections are energetically more favorable actually.

4) The comparisons of absorption energies have shown that it is energetically more favorable to complete SWNT of some height than the polyhen

ring, as SWNT will attract carbon atom more strongly than a polyhen ring.

B) We have also carried out MNDO-calculations of the energy characteristics of (6, 6) SWNT growth on open border of fullerene hemisphere C_{60} . All basic structure (cluster), being the growth precursor, contained 72 carbon atoms and consisted of a fullerene hemisphere and two hexagon carbon layers, last of which included 12 boundary carbon atoms with the unsaturated bonds. The open border, on which carbon particles adsorption took place, tested strong enough influence from spherical "cap". The geometrical parameters of basic system were optimized during calculations. The inter-atomic distances r_{C-C} of open border of a hemisphere have appeared equal 1.42 Å.

The following variants of SWNT origin on fullerene basis were investigated:

3) consecutive absorption of 8 carbon trimmers (nC_3 , $n = 8$) on open border of cluster;

4) consecutive absorption of 12 carbon dimmers (nC_{12} , $n = 12$) on open border of cluster.

From the calculation result analysis it is found out that a real way of absorption variant 2 is the parallel binding of C_2 particles. It has appeared also that for (6, 6) SWNT growth on the fullerene hemisphere basis the carbon dimmer ($12C_2$) consecutive binding is energetically more favorably. This result is important enough because the fact of dimmer formation during graphite evaporation is more probable in comparison with formation of more complex structures, which are trimmers C_3 , and these structural units are more stable.

As it has appeared most probable (favorable) is triplet state of initial system. In this case not coupled electrons are located in single atom of carbon, therefore carrying of electronic density on fullerene cup occurs without preliminary process of electron unpairing, that obviously is energetically more favorable. On the other words the paramagnetic state of carbon dimmers, depositing on tube germ, increases efficiency of process of the further growth of carbon nanotubes.

* E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

The carried out comparison of adsorption energy E_{ad} at a choice of various SWNT growth precursor - carbon ring or fullerene hemisphere - found out, that the last is more preferable with the energy point of view.

We also have carried out comparative researches of processes of (6, 6) SWNT growth both at the presence of the catalyst and without it. We investigated a row of catalysts influencing on of SWNT growth kinetics: Si, K, Mg, Na, Li, Zn, Ca, Al, Ga. The priorities in the chosen row of elements are determined. As the catalyst the silicon was chosen as most effective element on the abilities. By consecutive absorption of $12C_2$ first two hexagon layers of growing nanotube were built.

As it has appeared the catalyst essentially accelerates SWNT growth that is reflected in a difference of sum absorption energies of dimmers on fullerene hemisphere at the presence of the catalyst (181 eV) and without it (160 eV). It has made $\Delta E_{ad} = 20.6$ eV.

C) To study the energy characteristics of carbon NT origin process we have considered the elementary act of atomic carbon adsorption on (111) diamond surface. As diamond surface model the crystal fragment consisting of 3 surface layers of carbon atoms and containing 72 carbon atoms - $C_{36}C_{36}^*$ cluster, where C^* - boundary carbon atoms with one or two sp^3 localized hybrid orbits (LHO), has been chosen. If C^* atom was boundary surface atom, 2 LHO directed to the cluster neighbour atoms were included in orbital basis from it. If C^* atom was closed the cluster border in crystal volume, it brought in to basis only one LHO. C-C bond length is equal 1.54 \AA . Diamond surface has not been optimised in the process of calculation, i.e. the rigid lattice approximation has been applied to the surface. The surface fragment is evidently represented in a fig. 1.

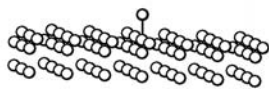


Fig. 1. (111) diamond surface cluster with sorbed carbon atom.

From the obtained results it is well seen that energetically more favourable is the adsorption process of carbon monomers on a pure diamond surface.

The basic energy characteristics of the given processes, from which follows that most effective adsorption process takes place on diamond surface quantum dots modelled by adsorbed hydrogen, lithium, sodium, potassium, beryllium atoms, are obtained. For the adsorption of the considered carbon particles in a vicinity of alkaline metal atoms (Li, Na, K) the process occurs without barrier (fig. 3a, 8a, 11a), in a vicinity of hydrogen atom the activation energy is of 0.1 - 0.2 eV (fig. 3b, 8b, 11b) that is relatively small value.

Conclusions

So, carried out quantum-mechanical molecular calculations in the framework of semiempirical MNDO scheme the mechanisms of SWNT growth on polyhene rings, fullerene hemispheres and (111) diamond surfaces have shown that the given structures can act as synthesis precursor of ahiral (n, n) and (n, 0) SWNT in process of more probable binding of dimmers C_2 .

References

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes // AcademicPress.-1996.-965 P.
2. Ivanovskii A.L. Kvantovaya himia v materialovedenii. Nanotubularnie formy veshstva. Ekaterinburg, 1999, 176 p.
3. Lebedev N.G., Zaporotskova I.V., Chernozatonskii L.A. // Jurnal Fizicheskoi Himii. 2003. v. 77. № 3. p. 509.
4. Zaporotskova I.V., Lebedev N.G., Chernozatonskii L.A. // Jurnal Fizicheskoi Himii. 2003. (accepted in press).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЕЙ РОСТА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОЛИЕНОВЫХ КОЛЬЦАХ, ПОЛУСФЕРЕ ФУЛЛЕРЕНА И ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

Лебедев Н.Г.*, Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.⁽¹⁾

Волгоградский государственный университет,
ул. 2-я Продольная, 30, г. Волгоград, 400062, Россия

⁽¹⁾Институт Биохимической физики РАН, 117334, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Введение

Начиная с 1991 года, нанотубулярные формы углерода представляют предмет интенсивных теоретических и практических исследований ввиду предполагаемого широчайшего применения их во многих областях в качестве разнообразных устройств и конструктивных элементов для нанотехнологий недалекого будущего, перечень которых постоянно растет [1, 2].

Одной из важнейших задач теории, описывающей свойства нанотубулярных структур, является разработка корректных моделей их образования и роста. Большое количество факторов, влияющих на процесс формирования нанотрубок, и разнообразие получаемых тубулярных структур привело к возникновению широкого набора моделей, описывающих механизм роста нанотрубок (тубуленов). Все предлагаемые модели берут за основу определенный признак получающейся нанотубулярной структуры. Ряд моделей достаточно подробно описан в обзорах [1, 2].

Результаты и обсуждение

А) В работе рассмотрены несколько моделей роста однослойных углеродных нанотрубок (НТ) на различных основаниях - прекурсорах роста. В рамках метода MNDO были рассчитаны энергии абсорбции атомов углерода (C_1), димеров (C_2) или тримеров углерода (C_3) на полиеновых кольцах цис- и транс-типов. Сравнения суммарных энергий абсорбции nC_3 , nC_2 и $2(C_3 + 4C_2 + C_1)$ для колец цис- и транс-типов позволили сделать следующие выводы [3]:

1) Для образования первых двух слоев гексагонов нанотрубок типа (6,6) и (6,0) энергетически выгоднее последовательное присоединение 12-ти C_2 , чем 8-и C_3 или сложного набора $2(C_3 + 4C_2 + C_1)$.

2) Энергетически более выгодно достраивать цис-искаженное полиеновое кольцо. В результате этого будет расти так называемый призматический тубулен.

3) Из всех вышеперечисленных способов на самом деле энергетически более выгодным является способ присоединения 24-х атомов углерода.

4) Сравнения энергий абсорбции показали, что энергетически выгоднее достраивать тубулен некоторой высоты, чем полиеновое кольцо, так как тубулен будет сильнее притягивать к себе атом углерода, чем полиеновое кольцо.

В) Нами также были выполнены MNDO-расчеты энергетических характеристик роста (6,6) НТ на открытой границе полусферы фуллерена C_{60} . Вся базисная структура (кластер), являющаяся прекурсором роста нанотрубок, содержала 72 атома углерода и состояла из полусферы фуллерена и двух гексагоновых углеродных слоев, последний из которых включал 12 краевых атомов углерода с ненасыщенными связями. Открытая граница, на которую происходила адсорбция соединений углерода, испытывала достаточно сильное влияние со стороны сферической «шапки». Геометрические параметры базисной системы оптимизировались в процессе расчета. Межатомные расстояния r_{C-C} открытой границы полусферы оказались равными 1.42 Å.

Исследовались следующие варианты зарождения НТ на фуллереновой основе:

- 1) последовательная абсорбция на открытой границе кластера восьми тримеров углерода (nC_3 , $n = 8$);
- 2) последовательная абсорбция на открытой границе кластера двенадцати димеров углерода (nC_2 , $n = 12$).

Из анализа результатов расчетов выяснено, что реальным способом абсорбции варианта 2 является параллельное присоединение структур C_2 . Оказалось также, что для роста (6,6) НТ на основе полусферы фуллерена энергетически выгоднее последовательное присоединение углеродных димеров (12 C_2). Этот результат достаточно важен, т. к. факт образования димеров C_2 в процессе испарения графита более вероятен.

* E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

тен по сравнению с образованием более сложных структур, какими являются тримеры C_3 , а сами эти структурные единицы более стабильны.

Как оказалось, наиболее вероятным (выгодным) является триплетное состояние исходной системы. В этом случае неспаренные электроны локализованы в области отдельного атома углерода, поэтому перенос электронной плотности на фуллереновую крышку происходит без предварительного процесса распаривания электронов, что, очевидно, является энергетически более выгодным. Т.е. парамагнитное состояние димеров углерода, оседающих на зародыше трубки, увеличивает эффективность процесса дальнейшего роста углеродных нанотрубок.

Проведенное сравнение E_{ab} при выборе различных прекурсоров роста тубуленов – углеродное кольцо или полусфера фуллерена – обнаружило, что последнее является более предпочтительным с энергетической точки зрения.

Нами также были выполнены сравнительные исследования процессов роста нанотрубки (6, 6) как в присутствии катализатора, так и без него. Нами был исследован ряд катализаторов, влияющих на кинетику роста нанотрубок: Si, K, Mg, Na, Li, Zn, Ca, Al, Ga. Определены приоритеты в выбранном ряду элементов. В качестве катализатора был выбран кремний, как наиболее эффективный по своим способностям элемент. Путем последовательной абсорбции 12-ти димеров C_2 были выстроены первые два гексагональных слоя растущего тубулена.

Как оказалось, катализатор существенно ускоряет рост тубулена, что отражается в разности суммарных энергий абсорбции димеров на полусфере фуллерена в присутствии катализатора (181 эВ) и без него (160 эВ). Она составила $\Delta E_{ab} = 20.6$ эВ.

С) Для изучения энергетических характеристик процесса зарождения углеродной НТ мы также рассмотрели элементарный акт адсорбции атомарного углерода на (111) поверхности алмаза. В качестве модели поверхности алмаза был выбран кристаллический фрагмент, состоящий из 3-х поверхностных слоев атомов углерода и содержащий 72 атома углерода – кластер $C_{36}C_{36}^*$, где C^* - граничные атомы углерода с одной или двумя sp^3 -гибридными атомными орбиталями. Если атом C^* являлся граничным поверхностным атомом, то от него в атомный базис кластера включались 2 локализованные гибридные орбитали (ЛГО), направленные к соседним внутрикластерным атомам. Если же

атом C^* замыкал границу кластера в объеме кристалла, то он вносил в базис только одну ЛГО. Длина C-C связи в кластере полагалась равной 1.54 Å. Поверхность алмаза в процессе расчета не оптимизировалась, для нее использовалось приближение жесткой решетки. Фрагмент поверхности наглядно изображен на рис. 1.

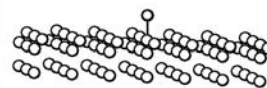


Рис. 1. Модель (111) поверхности алмаза с хемосорбированным атомом углерода.

Из приведенных результатов хорошо видно, что энергетически более выгодным является процесс адсорбции на чистой поверхности алмаза мономера углерода.

Получены основные энергетические характеристики данных процессов, из которых следует, что наиболее эффективно процесс адсорбции протекает на квантовых точках поверхности алмаза – атомах водорода, лития, натрия, калия, бериллия. Для адсорбции рассмотренных углеродных частиц в окрестности атомов щелочных металлов (лития, натрия, калия) процесс происходит безбарьерным способом, для атома водорода величина энергии активации составляет 0.1 – 0.2 эВ, что является относительно малой величиной.

Выводы

Итак, проведенные квантовомеханические молекулярные расчеты в рамках полуэмпирической схемы MNDO механизмов роста углеродных нанотрубок на полиеновых кольцах, полусферах фуллерена и поверхности алмаза показали, что данные структуры могут выступать прекурсорами получения нехиральных (n,n) и (n,0)-тубуленов в процессе более вероятного присоединения (абсорбции) димеров C_2 .

Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes // Academic Press.–1996.–965 P.
2. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества.- Екатеринбург, 1999, 176с.
3. Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А. // Журн. физич. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 509.
4. Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Чернозатонский Л.А. // Журн. физич. химии. 2003. (принято в печать).