

# POSITRON SPECTROSCOPY OF NANOPOROUS CARBON-CONTAINING MATERIALS

\*Nishchenko M. M., Likhatorovich S. P., Svechnikov V. L.,  
(<sup>1</sup>)Schur D. V., (<sup>1</sup>)Dubovoy A. G., (<sup>2</sup>)Rashevskaya T. A.

G. V. Kurdiymov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Vernadsky blvd. 36, Kiev-142, 03680, Ukraine

(<sup>1</sup>)Institute for Materials Science Problems, N.A.S.U., 3 Krzhyzhnivskogo Str., Kiev-03142, Ukraine

(<sup>2</sup>)Ukrainian State University of Food Technologies, 69 Vladimirskaya Str., Kiev, 01033, Ukraine

## Introduction

Nanostructured carbon materials and their derivatives exhibit unique electronic properties. Carbon nanotubes (CNTs), for example, can be used as effective hydrogen sorbents or the autoelectron emission electrodes [1]. Impotent peculiarities of CNT's internal structure can not be seen by means of the high-resolution electron microscopy. So, in this study the non-destructive and locally sensitive positron annihilation technique was applied to investigate structural features of the CNTs.

## Results and discussion

The multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) were studied by means of the angular distributions of annihilation photons (ADAP),  $I = f(\theta)$ , which are related to the electron momentum distribution,  $I = f(P)$ , through  $P = \theta m c$  ( $m$  is the electron rest mass,  $c$  is the light velocity,  $\theta$  is correlation angle). ADAP spectra are well approximated by the sum of two Gaussians: one is due to the positrons annihilating with electrons in van der Waals interspaces (90 % probability) between carbon layers of MWNT and another is attributed to annihilations within carbon layers, at covalent bonds (10 % probability). The uncertainties relation [2] for the gaussian electron wave-functions is written as  $\Delta P \cdot \Delta X = \hbar/2$ . The halfwidth of the curve  $I(\theta)$  is related to the electron momentum uncertainty,  $\Delta P$ , in other words, it characterizes , deviation from the mean momentum value ( $\langle P \rangle = 0$ ). Then the degree the electron wave-function localization (uncertainty of its co-ordinates) can be found from the uncertainties relation.

The narrow and broad gaussian components of ADAP spectra were calibrated using known distances between the fullerene molecules in f.c.c  $C_{60}$  fullerite lattice, the interlayer spacing in graphite, interionic distances

in perovskite  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting crystals, and correlation dependence of the positron annihilation parameters on anion radii in alkali-halide crystals. [3].

The Gaussians' parameters calculated from ADAP spectra were used to calculate the mean layer thickness and the interlayer period of MWNTs, equal to 0,120 and 0,364 nm, respectively. The model of open MWNT was built (Fig. 1), according to which the van der Waals spacings between the carbon walls are the most effective positron-trapping regions. They are also the potential wells for any other positively charged particles. It means that the positron is a probe which may be used to locate the proton ( $H^+$ ) localization sites in materials. An important moment is that the very narrow component of the ADAP spectrum attributed to the self-annihilation of positronium (Ps) atoms is not observed. This is indicative of the fact that the hydrogen-like Ps atom does not form within nanotubes, and, therefore, an atomic state of the hydrogen atom is energetically unfavourable.

Qualitatively different situation occurs in fatty-acid tryglicerides. Their ADAP spectra show the narrow component indicative of the Ps annihilation in nanovoids [4]. Its appearance is due to the already present hydrogen saturation of the hydrocarbon chains  $(CH_2)_n-CH_3$ , that ensures thermodynamic stability of the hydrogen-like atom within nanovoids.

Therefore, the carbon nanotubes are an effective hydrogen ( $H^+$ ) accumulators. Their hydrogen accumulation capacity depends, first of all on the height of the potential barrier at the carbon-hydrogen interface. The higher hydrogen accumulation, the larger is the potential barrier at the interface that hampers further hydrogen sorbtion and the electron-proton system disintegration.

---

\* E-mail: pozit@imp.kiev.ua

$$\Delta P \cdot \Delta X \geq \hbar/2 \quad (\text{Uncertainties relation})$$

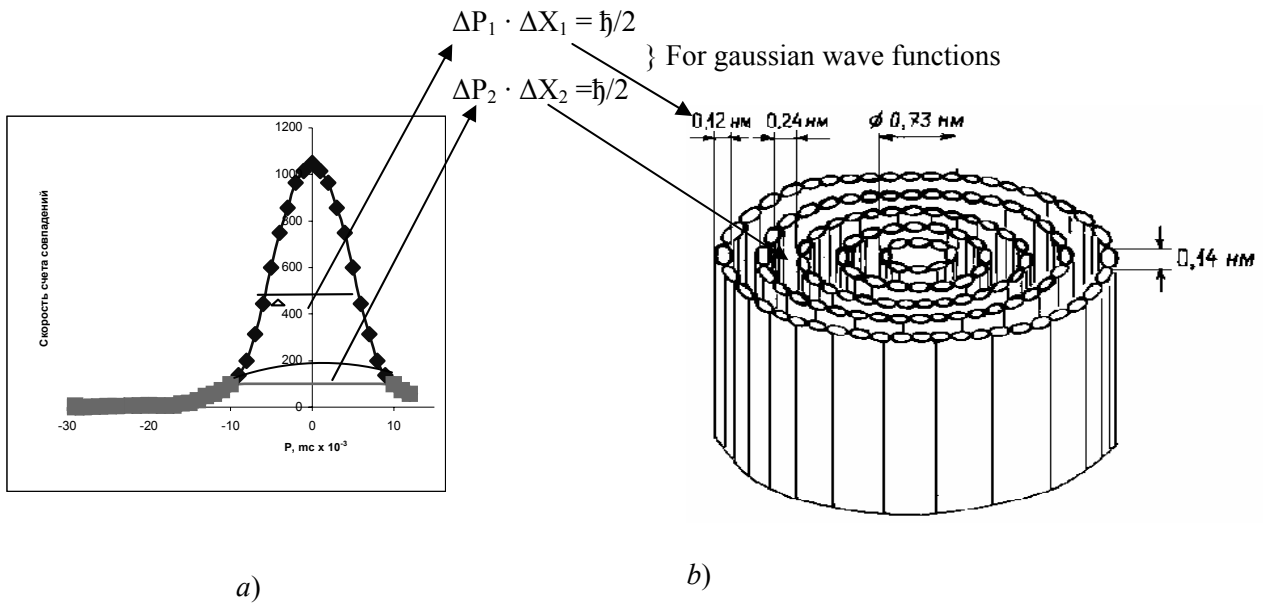


Fig. 1. Two-gaussian decomposition of ADAP spectrum for MWNTs (a) and the nanotube model derived from the positron annihilation data (b)

### Conclusions

1. Internal structure of the MWNTs was studied using the non-destructive positron-annihilation technique.
2. The model of MWNT was built, according to which the van der Waals spacings between carbon layers are potential wells for  $H^+$  and  $Li^+$ .
3. The carbon layer period (0,364 nm) and their thickness (0,120 nm) in carbon nanotubes are determined.

### References

1. Shpak A. P., Kunitskii Yu. A., Karbovskii V. L. Clustered and Nanostructured Materials (Кластерные и наноструктурные материалы). Kiev; "Akadempriodika": 2001.
2. Bohm D. Quantum Theory. New York, Prentice Hall: 1952.
3. Nishchenko M. M., Likhtorovich S. P., Gerasimov A. Yu. On the measurement of the oxygen-ion radii  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  using positrons. Metal Physics and Advanced Technologies. 1998; 20 (7): 3 – 10 (in Russian).
4. Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Schur D.V., Dubovoy A. G., Rashevskaya T.A. Positron annihilation in  $C_{60}$  fullerenes and fullerene-like nanovoids. Carbon. – 2003. – V. 41, No. 7. – P. 1381 – 1385.

# ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Нищенко М.М.<sup>\*</sup>, Лихторович С.П., Свечников В.Л.,  
Щур Д.В.<sup>1</sup>, Дубовой А.Г.<sup>1</sup>, Рашевская Т.А.<sup>2</sup>

<sup>\*</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36, Киев-142, 03680, Украина

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67,  
ул. Кржижановского 3, Киев 03142, Украина

<sup>2</sup> Украинский государственный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская 69, Киев, 01033, Украина

## Введение

Углеродные наноструктурные материалы и их производные обладают уникальными электронными свойствами. Например, нанотрубки можно использовать в качестве эффективных сорбентов водорода, электродных материалов, особенно, для работы в режиме автоэлектронной эмиссии [[1]. При этом принципиально важным является знание внутренней структуры нанотрубок. Последняя является недоступной даже для электронной микроскопии атомного разрешения. Поэтому для рассмотрения такой задачи в работе был применён неразрушающий локально-чувствительный метод электронно-позитронной аннигиляции.

## Результаты и обсуждение

Исследованы многостенные углеродные нанотрубки методом углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ)  $I=f(\theta)$  и получена информация о распределении электронов по импульсам  $I=f(P)$ , где  $P = \theta m c$  ( $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света). Показано, что спектр УРАФ удовлетворительно аппроксимируется двумя гауссианами, вклад в которые дают позитроны, аннигилирующие с электронами: 1) в ван-дер-ваальсовых промежутках (с вероятностью 90 %), расположенных между углеродными слоями многостенных нанотрубок, 2) в углеродных слоях (с вероятностью 10%) в области ковалентных связей. Для гауссовых волновых функций электронов соотношение неопределённости записывается в виде  $\Delta P \cdot \Delta X = \hbar/2$ . Полуширина кривой  $I(\theta)$  связана с импульсом электрона и характеризует неопределённость его импульса  $\Delta P$ , другими словами, отклонение его от среднего значения  $P_{cp} = 0$ . Из соотношения неопределённостей находим степень локализации волновой

функции электрона  $\Delta X$ , (неопределённость его координат).

Калибровка узкой и широкой гауссиан спектра УРАФ осуществлялось по известным расстояниям между фуллеренами в ГЦК решётке, по межслоевым расстояниям в графите, межионным расстояниям в кристаллах со структурой перовскита ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) и корреляционным зависимостям параметров позитронной аннигиляции от известных радиусов анионов в щёлочно-галлоидных кристаллах. [2].

По данным параметров гауссиан спектров УРАФ многослойных углеродных нанотрубок средняя толщина слоёв и период их расположения равны 0,12 нм и 0,364 нм соответственно. Построена модель открытой углеродной многостенной нанотрубки (рис.1), согласно которой ван-дер-ваальсовы промежутки между углеродными стенками наиболее эффективно захватывают положительные частицы – позитроны. Они являются также потенциальной ямой для любых других положительно заряженных частиц. Это означает, что позитрон является зондом, который может быть использован для определения областей локализации и накопления протонов ( $H^+$ ). При этом важным является тот факт, что узкая компонента в спектре УРАФ не наблюдается. Это указывает на то, что водородоподобный атом позитрония ( $e^+e^-$ ), имеющий размер атома водорода, в нанотрубках не образуется, а следовательно, атомарное состояние водорода в нанотрубках является энергетически невыгодным.

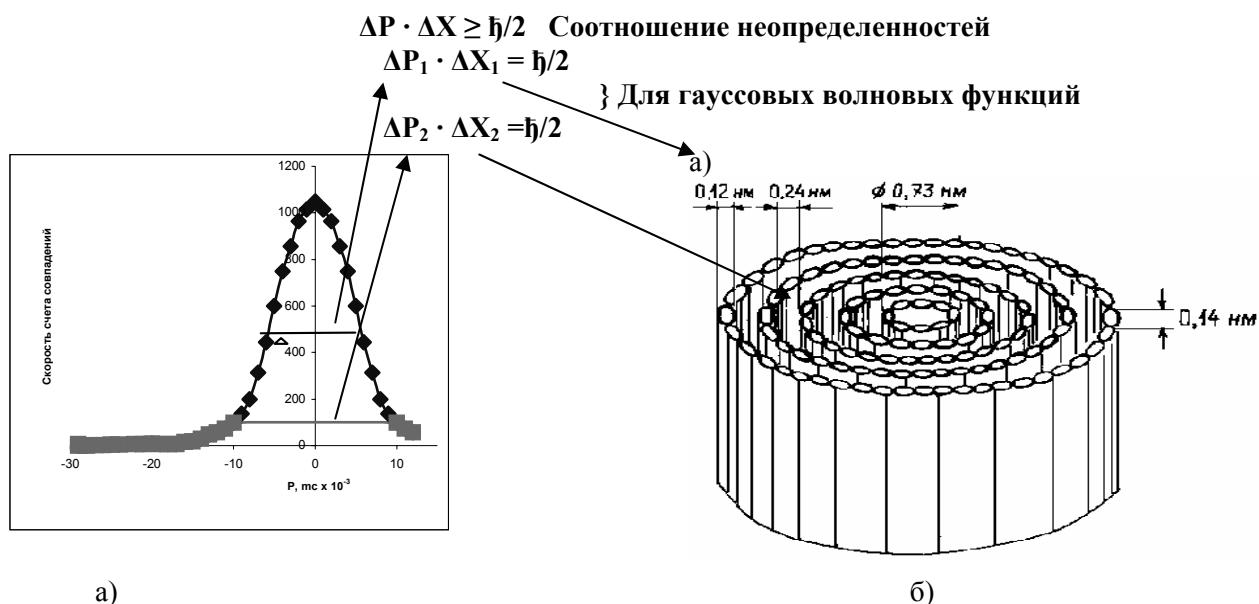


Рис. 1. Разложение спектров УРАФ на две гауссианы (а) и модель многостенной углеродной нанотрубки, построенная по данным позитронной аннигиляции (б)

Качественно иная ситуация имеет место в кристаллических и аморфных триглицеридах жирных кислот. В центре их спектра УРАФ обнаружена узкая компонента, указывающая на образование водородоподобного атома позитрония ( $e^+ e^-$ ) в нанопорах. Его появление, очевидно, связано с уже имеющейся высокой насыщенностью углеводородных цепей  $(CH_2)_n-CH_3$  водородом, что обеспечивает термодинамическую устойчивость водородоподобного атома в нанопоре.

Таким образом, потенциально нанотрубки являются резервуаром большой ёмкости для накопления протонов ( $H^+$ ). Ёмкость по водороду, в первую очередь, будет определяться потенциальным барьером, который возникает на границе углерод/водород. Чем больше нанотрубка насыщена водородом, тем больше скачок потенциала на границе раздела, препятствующий дальнейшей сорбции водорода и разделению заряда атома на протон и электрон.

## ВЫВОДЫ

1. Неразрушающим методом электронно-позитронной аннигиляции изучено внутреннее

строение многостенных углеродных нанотрубок.

2. Построена модель углеродной многостенной нанотрубки, согласно которой ван-дер-ваальсовы промежутки между углеродными слоями являются потенциальной ямой для  $H^+$  и  $Li^+$ , определён период расположения углеродных слоёв (0,364 нм) и их толщина (0,12 нм).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Киев "Академперіодика" 2001.
2. Bohm D. Quantum Theory. New York, Prentice Hall: 1952.
3. Нищенко М. М., Лихторович С. П., Герасимов А. Ю. Об измерении радиусов ионов кислорода в  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с помощью позитронов. Металлофизика и новейшие технологии. 1998; 20 (7): 3 – 10.
4. Nishchenko M.M., Likhtorovich S.P., Schur D.V., Dubovoy A. G., Rashevskaya T.A. Positron annihilation in  $C_{60}$  fullerenes and fullerene-like nanovoids. Carbon. – 2003. – V. 41, No. 7. – P. 1381 – 1385.