

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATIONS OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBE HYDROGENATION PROCESSES

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

Already in the first hypotheses about possible technological applications of nanotubes (SWNT) [1, 2] the use of the last connected to their high specific surface, which meaning for SWNT reaches $600 \text{ m}^2/\text{g}$. It has defined the increased attention to surfer (adsorption etc.) properties of nanotubes, which can be effectively used as catalysts or substrates for catalysts, to serve a material of electrodes of electrochemical condensers. High adsorption ability of SWNT [3, 4] allows to apply them as accumulators of gases (for example, hydrogen).

Results and discussion

A) In the given paper the chemisorption processes of atomic hydrogen on SWNT surface of two structural types ("arm-chair" (6,6) and "zig-zag" (10,0)), close on a diameter (8.1 and 7.9 Å accordingly) (fig. 1) are investigated.

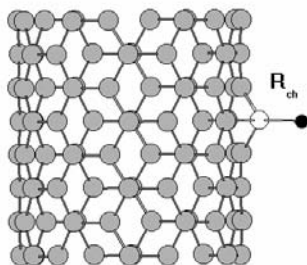


Fig. 1. (6,6) SWNT fragment with adsorbed atom H.

On the basis of квантово-chemical accounts the structures of potential energy of interaction of atom of hydrogen with carbon нанотрубками (fig. 2a, б) were constructed. The mechanisms of reactions of connection of atom H to (6,6) and (10,0) HT are investigated.

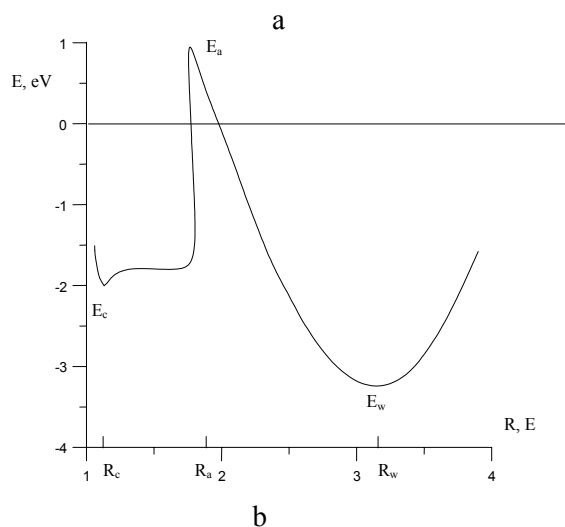
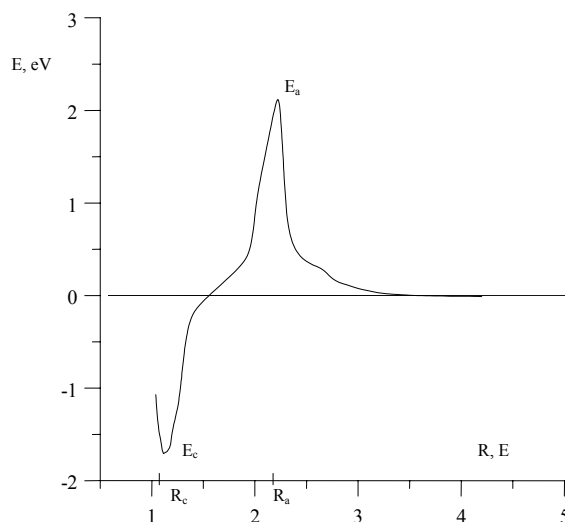


Fig. 2. A Curve of a surface of potential energy of interaction of H atom and (6,6) (a) and (10,0) (б) SWNT surfaces: a difference of total energy of "nanotubular cluster- hydrogen atom" system as a function of R_{C-H} distance and energy meaning at $R=\infty$, $E=E(R_{C-H}) - E(\infty)$.

It has appeared that there is a principal difference in mechanisms of these reactions, which consists with existing of Wan-der-Waals's energy minimum for interaction (10,0)-H. That is there is

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

a possibility of physical adsorption of atomic hydrogen on given tube surface. Besides the height of a potential barrier (activation energy) in the mentioned case appears in 2 times less, than for interaction (6,6)-H. More effective quantum exit of hydrogen tunnel transfer reaction is a consequence of last fact.

The principal difference of atomic hydrogen sorption mechanisms on two structural type SWNTs, on our sight, correlates with distinction of physical properties of tubes: (6,6) SWNT shows metal conducting properties, and (10,0) - semi-conductor. For confirmation of the revealed correlation it is necessary to carry out calculations of a lot of tubes both structural types having various conducting properties that is a subject of the further research.

B) Besides we have carried out calculations of processes, when adsorbing atom H binds to an internal SWNT surface. The total energy of the complex as a function of the distance between adsorbing atom H and tube surface has been constructed. Optimum distance, on which hydrogen adsorbs (1.4 Å), has been established, and the adsorption energy (2.3 eV) has been found.

It has been found out that H atom causes deformation of tube surface: the carbon atom "is involved" inside tube, and C-C bonds are elongated approximately on 10 %.

The carried researches of various variants of multiple adsorptions of H atoms on neighbor 2-8 carbon atoms have proved a possibility of unobstructed binding of hydrogen to next C atoms, and the energy analysis of consecutive and simultaneous adsorptions has revealed energy benefit of consecutive variant.

The researches of complete internal hydrogenation of (6, 6) SWNT have carried out with the use of MNDO scheme modified on a cyclic cluster case, since such model allows to describe a structure and properties of extended objects in the best way, which being SWNT. The ionic-

embedded covalent-cyclic cluster method has been used [5]. The extended elementary cell of SWNT contained four layers with six carbon hexagons in everyone and included 96 carbon atoms and 24 hydrogen atoms, adsorbing on C atoms of tube surface. C-C bond lengths remained equal 1.4 Å, and the adsorption complex geometry was optimized.

The calculations of two variants possible complete internal hydrogenation of SWNT have been carried out: rectangular and rhombic superlattices of hydrogen atoms. The most possible variant of complete internal hydrogenation (rhombic hydrogen lattice) is determined and optimum distance of binding of adsorbing H atoms to carbon atoms of an internal surface is found. The increase of this distance from 1.4 Å (for single adsorption) up to 1.6 Å is revealed.

The possibility of simultaneous internal and external hydrogenation of (6,6) SWNT is investigated and proved at adsorption on its surface (both outside, and inside) 48 hydrogen atoms. The sum adsorption energy is determined and the analysis of redistribution of electronic density of obtained complex is carried out.

References

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996, 965 P.
2. Ivanovskii A.L. Kvantovaya himia v materialovedenii. Nanotubularnie formy veshstva. Ekaterinburg, 1999, 176 p.
3. Dillon A.C., Jones K.M., Beccedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.G. // Nature. V.386, p. 377, 1997.
4. Zaporotskova I.V., Litinskii A.O., Chernozatonskii L.A. // JETP Letter. 1997. v.66. p 799-804.
5. Litinskii A.O., Lebedev N.G., Zaporotskova I.V. // Jurnal Fizicheskoi Himii. 1995, v. 69, № 1, p. 215.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Уже в первых гипотезах о возможных технологических применениях нанотрубок (НТ) [1, 2], использование последних связывали с их высокой удельной поверхностью, значение которой для одиночных нанотрубок достигает $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Это определило повышенное внимание к поверхностным (адсорбционным и др.) свойствам НТ, которые могут быть эффективно использованы в качестве катализаторов или подложек для катализаторов, служить материалом электродов электрохимических конденсаторов. Высокая адсорбционная способность НТ [3, 4] позволяет применять их в качестве аккумуляторов газов (например, водорода).

Результаты и обсуждение

А) В данной работе исследованы процессы хемосорбции атомарного водорода на поверхности углеродных нанотрубок двух структурных типов («arm-chair» (6,6) и «zig-zag» (10,0)), близких по диаметру (8.1 и 7.9 Å соответственно) (рис 1).

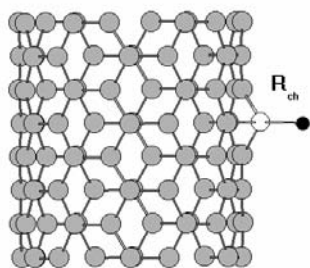


Рис. 1. Фрагмент (6,6) НТ с адсорбированным атомом Н.

На основе квантово-химических расчетов были построены профили потенциальной энергии взаимодействия атома водорода с углеродными нанотрубками (рис. 2а, б). Исследованы механизмы реакций присоединения атома Н к (6,6) и (10,0) НТ.

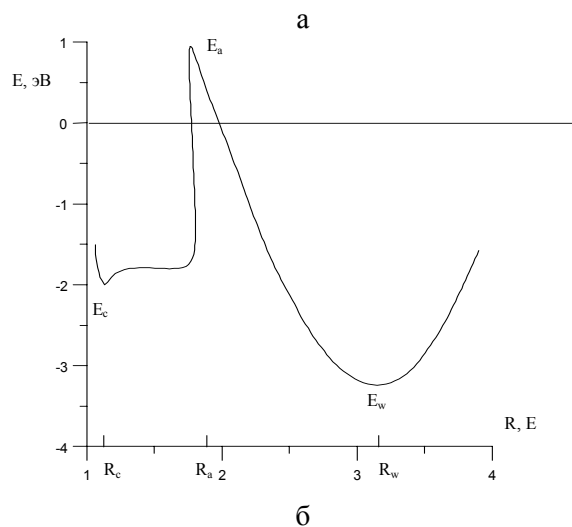
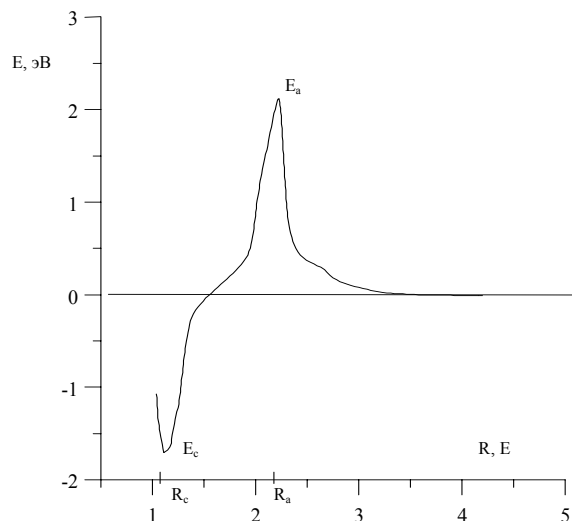


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома водорода и поверхности (6,6) (а) и (10,0) (б) трубок: зависимость разности полной энергии системы «нанотубулярный кластер-атом водорода» на расстоянии R_{C-H} и значения энергии при $R=\infty$, $E=E(R_{C-H}) - E(\infty)$.

Оказалось, что существует принципиальное отличие в механизмах этих реакций, которое заключается в наличии Ван-дер-Ваальсового минимума энергии для взаимодействия

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

(10,0) - Н. То есть существует возможность физической адсорбции атомарного водорода на поверхность данной трубки. Кроме того, высота потенциального барьера (энергия активации) в упомянутом случае оказывается в 2 раза меньше, чем для взаимодействия (6,6) - Н. Следствием последнего факта является более эффективный квантовый выход реакции туннельного переноса водорода.

Принципиальное различие механизмов хемосорбции атомарного водорода на углеродные нанотрубки двух структурных типов, на наш взгляд, коррелирует с различием физических свойств самих трубок: нанотрубка (6,6) типа проявляет металлические проводящие свойства, а (10,0) – полупроводниковые. Для подтверждения выявленной корреляции необходимо провести расчеты целого ряда трубок обоих структурных типов, имеющих различные проводящие свойства, что является предметом дальнейшего исследования.

В) Кроме того мы провели расчеты процессов, когда адсорбирующийся атом Н присоединялся к внутренней поверхности НТ. Построена зависимость полной энергии получающегося комплекса от расстояния адсорбирующегося атома Н до поверхности нанотрубки. Установлено оптимальное расстояние, на котором адсорбируется водород (1.4 Å), и найдена энергия адсорбции (2.3 эВ).

Выяснено, что адатом вызывает деформацию поверхности тубулена: атом углерода "втягивается" внутрь трубки, а связи С - С удлиняются примерно на 10%.

Выполненные исследования различных вариантов множественной адсорбции атомов Н на соседних 2-8 атомах углерода доказали возможность беспрепятственного присоединения адатомов к соседним по гексагону атомам С, а анализ энергий последовательной и одновременной адсорбции выявил энергетическую выгоду последовательного варианта.

Исследования полной внутренней гидрогенизации углеродной нанотрубки типа (6, 6) выполнены с помощью схемы MNDO, модифицированной на случай циклического кластера, т.к. такая модель позволяет наилучшим образом описать строение и свойства протяженных объ-

ектов, к которым относятся и нанотрубки. Использован метод ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера [5]. Расширенная элементарная ячейка нанотрубки содержала четыре слоя по шесть углеродных гексагонов в каждом и включала 96 атомов углерода и 24 атома водорода, адсорбирующихся над атомами С поверхности нанотрубки. Длины связи С - С оставались равными 1.4 Å, а геометрия адсорбционного комплекса оптимизировалась.

Выполнены расчеты двух вариантов возможной полной внутренней гидрогенизации НТ: прямоугольная и ромбическая сверхрешетки атомов водорода. Определен наиболее вероятный вариант возможной полной внутренней гидрогенизации (ромбическая водородная решетка) и найдено оптимальное расстояние присоединения адсорбирующихся атомов Н к атомам углерода внутренней поверхности. Обнаружено увеличение этого расстояния от 1.4 Å (для одиночной адсорбции) до 1.6 Å.

Исследована и доказана возможность одновременной внутренней и внешней гидрогенизации нанотрубки типа (6, 6) при адсорбции на ее поверхности (как снаружи, так и изнутри) 48 атомов водорода. Определена суммарная энергия адсорбции, и проведен анализ перераспределения электронной плотности полученного адсорбционного комплекса.

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: УрОРАН, 1999. – 172 с.
3. Dillon A.C., Jones K.M., Beccedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.G. // Nature. V.386, p. 377, 1997.
4. Запороцкова И.В., Литинский А.О., Чернозатонский Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т.66. С.799–804.
5. Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. // Журнал физической химии 1995, т. 69, № 1, с.215.