

MODELING OF H₂ ADSORPTION INSIDE CARBON NANOTUBES AT DIFFERENT PRESSURES AND TEMPERATURES

A.S.Fedorov^{*1}, S.G.Ovchinnikov^{1,2}.

¹Kirenski Institute of Physics of Siberian Branch of Russian Academy of Science - Krasnoyarsk, 660036, Russia

²UNESCO department "New materials and technologies", Krasnoyarsk State Technical University, Krasnoyarsk ,660074 , Russia

One of interesting properties of carbon nanotubes (CNT) is the possibility to adsorb different atoms or molecules. Ability to adsorb more than 3-5%(weight) H₂ molecules inside CNT had been experimentally confirmed in many works, see e.g. [1]. This fact is very promising in the development of the hydrogen accumulators for power engineering including motor-car construction. For optimization purpose and the better understanding of adsorption phenomenon in nanostructures like CNT it is necessary to carry out theoretical modeling of this process.

Unfortunately, because of the problem complexity, such theoretical investigations are typically restricted by lattice gas model, molecular dynamics or Monte-Carlo calculations. At that adsorbate molecules are treated as classical particles without any quantum effects consideration. Moreover, these calculations usually demand of different empirical parameters using. At the same time quantum Monte-Carlo calculations are very time consuming and they are used usually for very simple system investigations only.

This work aim is to develop a new method of Gibbs free energy G and density of adsorbed inside CNT molecules calculations. At that it is taken into consideration the both interaction of interstitial molecules (in the framework of mean field approach) and molecule-wall of CNT interaction. This method does not utilize any empirical parameters and takes into account quantum effects which may be important for light molecule adsorption. The quantum effects lead to discontinuity of molecule energy levels and to overlapping of adsorbate molecule positions between their neighbors.

Excited adsorbate molecule energy levels and phonon contribution in the Gibbs free energy G at nonzero temperatures are taken into consideration.

The method is applied for calculation of the hydrogen density and its free energy G inside single wall CNT (3,3) и (6,0).

This model is based on the Schrödinger equation for the particle (H₂ molecule) movement inside nanotube. The particle feel potential ($V(r - R_{neighbour})$) from its neighbors and potential $V_{tube}(r)$ produced by nanotube atoms:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} + V(r)\right)\Psi_i(r) = \varepsilon^i \Psi_i(r);$$

$$V(r) = \sum_{neighbour} V(r - R_{neighbour}) + V_{tube}(r)$$

The both interaction potentials have been calculated by the ab-initio pseudopotential method [2] (program VASP 4.4.3) by calculation of the changes of the total energy $\Delta E_{total}(r)$. The total energy of the system included H₂ molecules inside nanotube is varied at H₂ molecule displacement between its neighbor molecules. Using mean field approximation positions of the neighbors are considered as fixed and coincided with mean neighbor positions. A containment probability of the particle position is defined by the value of $\Psi_i^2(r)$.

At nonzero temperatures H₂ molecule may jump to excited energy levels, so the average molecule energy $\langle U \rangle$ is calculated with help of Gibbs distribution:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon^i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right); Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right);$$

As a system equilibrium at parameters $\{p, T\} \neq 0$ is defined by the minimum of Gibbs thermodynamic potential

$$\Phi = \langle U \rangle - T \cdot S + PV = G + PV \quad (G \text{ is the free$$

* Fax: (3912)494448

E-mail: alex99@akadem.ru

energy), it is necessary to take into account, besides intrinsic energy $\langle U \rangle$, the contribution of entropy S and volume dependent energy PV .

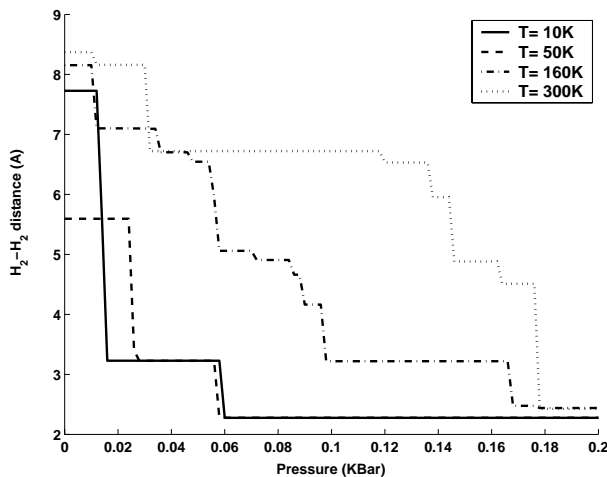
Free energy G contain two contributions- free energy G_1 , connected with intrinsic energy $\langle U \rangle$ and the entropy S_1 of particle distribution among excited levels and free energy G_{phon} , connected with phonon vibrations having frequencies ω_i :

$$G = G_1 + G_{phon}; \quad G_1 = \langle U \rangle - TS_1$$

$$S_1 = -k_B \sum_i P_i \ln P_i; \quad P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right)$$

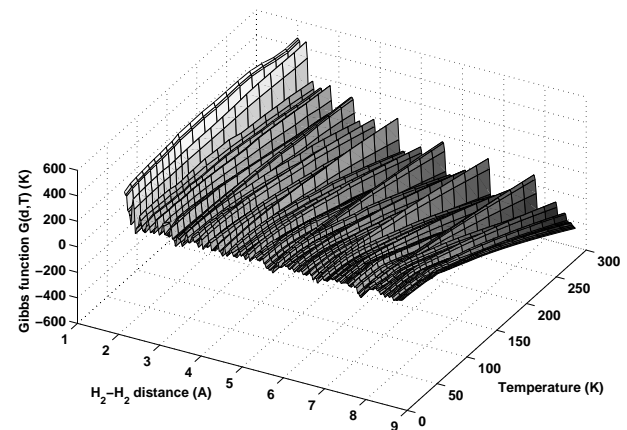
$$G_{phon} = \sum_i \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + k_B T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)\right) \right]$$

Force constants f_i and phonon frequencies ω_i have been calculated from second derivative of the total energy $\Delta E_{total}(r)$ at change of the intermolecular H_2 - H_2 distance r . Dependence of mean intermolecular distance $d(P,T)$ between H_2 molecules inside CNT (6,0) from the external pressure P and the temperature T is shown in Fig 1:



Analyzing the uneven behavior of the distance changes $d(P,T)$, we have determined their reason is jumps between minima of Gibbs free energy $G(d,T)$. The dependence of the $G(d,T)$ surface from the temperature T and mean intermolecular

distance d between H_2 molecules is shown in Fig.2:



Existence of the free energy $G(d,T)$ minima is connected with influence of nanotube potential $V_{tube}(r)$ to H_2 molecules. The minima are realized when interparticle H_2 - H_2 distance d become equal multiple of oscillation period of the potential $V_{tube}(r)$.

If the volume dependent contribution PV to the Gibbs potential $\Phi=G+PV$ exceed the change of Gibbs free energy G in successive minima under the external pressure P influence, it would be realized uneven jump from one stable system state to another one. This jump would be accompanied by uneven change of adsorbed hydrogen density.

Conclusions

In that way the new method of calculation of the adsorbed inside nanotube molecule density is proposed. The method is applied to the description of the molecular hydrogen adsorbed inside single wall CNT (3,3) and (6,0). It is shown under external pressure or temperature changes the sequence of phase transitions, which lead to uneven change of adsorbed hydrogen density, is realized. The reason of these phase transitions is discussed.

References

- [1] H. Zhu, A. Cao, X. Li et al. Applied Surface Science **178**, 50 (2001).
- [2] G. Kresse, J. Hafner, Phys.,Rev. **B49**, 14251 (1994)

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Федоров А.С.^{*1}, Овчинников С.Г.^{1,2}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

²Кафедра ЮНЕСКО "Новые материалы и технологии", Красноярский Государственный Технический Университет, 660074 Красноярск, Россия

Одним из интересных свойств углеродных нанотрубок (УНТ) является возможность адсорбирования в них различных атомов или молекул. Экспериментально установлено [1], что УНТ могут поглощать более 3.5%(вес.) водорода, что делает их перспективными аккумуляторами водорода в энергетике, включая применение в автомобилестроении. Для лучшего понимания процессов адсорбции в таких структурах с целью их оптимизации для нужд технологии необходимо проведение теоретических исследований. К сожалению, теоретические исследования в этой области ограничиваются в основном расчетами с использованием модели решеточного газа, методами молекулярной динамики или Монте-Карло. При этом молекулы адсорбата трактуются классически, с применением эмпирических параметров и без учета квантовых эффектов. Расчеты же квантовым методом Монте-Карло очень трудоемки и применяются для очень простых систем. Целью данной работы являлось разработка и применение метода расчета термодинамики адсорбированных внутри УНТ молекул водорода с учетом квантовых эффектов и без подгоночных параметров. Метод применен для расчета свободной энергии Гиббса и равновесной плотности водорода, адсорбированного внутри УНТ. При этом модель учитывает как взаимодействие внедренных молекул H_2 между собой (в рамках приближения среднего поля), так и их взаимодействие со стенками нанотрубы. При этом учитываются квантово-механические эффекты, приводящие к дискретным уровням энергии молекул H_2 в нанотрубке и к размазанности их положения между соседями. Для вычисления свободной энергии при ненулевой температуре учитываются переходы молекул H_2 на возбужденные уровни, а также вклад их фононных колебаний. Модель применена для расчета свободной энергии адсорбированных молекул

водорода внутри одностеночных УНТ вида (3,3) и (6,0).

Основой данной модели является решение уравнения Шредингера для частицы (молекулы H_2), движущейся внутри нанотрубки в суммарном потенциале, создаваемом ее соседями ($V(r - R_{neighbour})$) (такими же молекулами), а также потенциалом, создаваемым атомами нанотрубки $V_{tube}(r)$:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} + V(r)\right)\Psi_i(r) = \varepsilon^i \Psi_i(r);$$

$$V(r) = \sum_{neighbour} V(r - R_{neighbour}) + V_{tube}(r)$$

Оба потенциала взаимодействия рассчитывались ab-initio методом псевдопотенциала [2] (программа VASP 4.4.3) путем нахождения изменения общей энергии $\Delta E_{total}(r)$ системы, состоящей из нанотрубки и находящихся вдоль ее оси молекул H_2 , при изменении положения молекул H_2 . В расчетах позиции соседей частицы считаются фиксированными (приближение среднего поля), совпадающими с их средними значениями. При этом вероятность распределения положения самой частицы определялась, исходя из величины $\Psi_i^2(r)$. При рассмотрении свойств системы при $T \neq 0$ благодаря тому, что частица может переходить на возбужденные уровни энергии ε^i , средняя энергия частицы $\langle U \rangle$ рассчитывалась из распределения Гиббса:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon^i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right); Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right);$$

Так как при внешних параметрах $\{p, T\} \neq 0$ равновесие системы определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса $\Phi = \langle U \rangle - T \cdot S + PV = G + PV$ (здесь

** Факс: (3912)494448

E-mail: alex99@akadem.ru

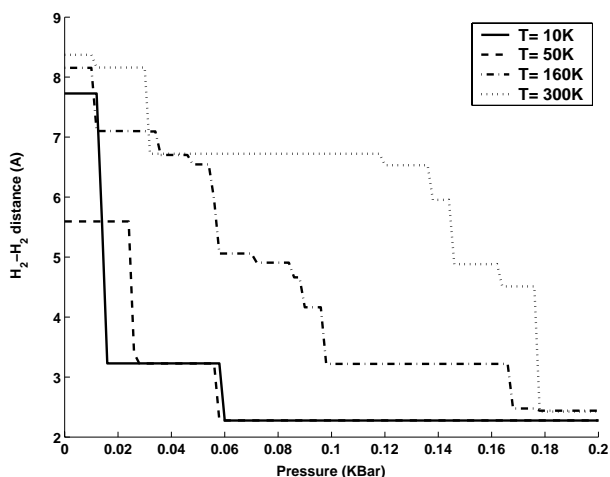
G-свободная энергия), для его вычисления необходимо учитывать, кроме внутренней энергии $\langle U \rangle$, еще вклад энтропии S и объемной энергии PV . В свободной энергии G учитывались два вклада - свободная энергия G_1 , связанная со средней энергией частиц $\langle U \rangle$ и энтропией S_1 их распределения по энергетическим уровням, а также свободная энергия G_{phon} , связанная с вкладом фононов (с частотами ω_i):

$$G = G_1 + G_{phon}; \quad G_1 = \langle U \rangle - TS_1$$

$$S_1 = -k_B \sum_i P_i \ln P_i; \quad P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon^i}{k_B T}\right)$$

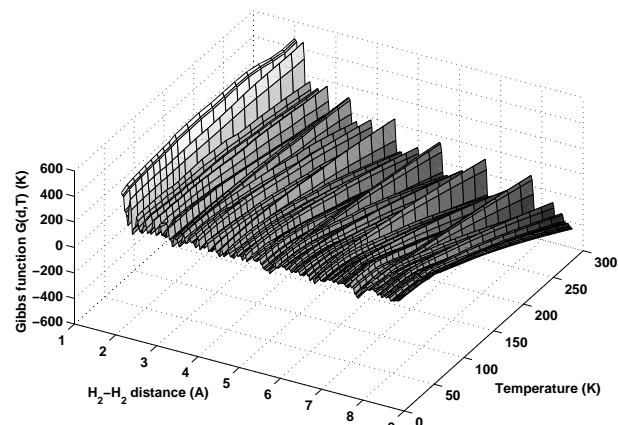
$$G_{phon} = \sum_i \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + k_B T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)\right) \right]$$

Силловые константы f_i и, следовательно, частоты фононов ω_i рассчитывались из второй производной полной энергии системы $\Delta E_{total}(r)$ при изменении расстояний r между молекулами H_2 . Насчитанная из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса Φ зависимость средних межмолекулярных расстояний $d(P, T)$ между молекулами H_2 внутри УНТ (6,0) от внешнего давления P и температуры T показана на рис 1:



При анализе скачкообразного изменений $d(P, T)$ установлено, что их причиной являются переходы между минимумами поверхности свободной энергии Гиббса $G(d, T)$. Данная зависимость свободной энергии молекул H_2 от

температуры T и межчастичного расстояния d внутри УНТ (6,0) показана на рис.2:



Наличие минимумов свободной энергии G от межчастичного H_2-H_2 расстояния d связано с действием на молекулы H_2 потенциала нанотрубки $V_{tube}(r)$. Когда расстояние d становится кратным периоду осцилляций $V_{tube}(r)$, наблюдаются минимумы свободной энергии. Под действием приложения внешнего давления P , когда изменение объемного вклада PV в термодинамическом потенциале Гиббса Φ превышает изменение величины G в последовательных минимумах, будет наблюдаться скачкообразный переход системы из одного устойчивого состояния в другое с соответствующим изменением плотности адсорбированного водорода.

Выводы

Таким образом, в работе предложен новый метод расчета равновесной плотности адсорбированного внутри УНТ молекулярного водорода и на примере расчетов показано, что под действием изменения внешнего давления или температуры для водорода внутри УНТ (3,3) и (6,0) наблюдается последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к скачкообразному изменению плотности адсорбированных молекул H_2 .

Литература

- [1] H. Zhu, A. Cao, X. Li et al. Applied Surface Science **178**, 50 (2001).
- [2] G. Kresse, J. Hafner, Phys.,Rev. **B49**, 14251 (1994)