

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ СКАНДИЯ И ТИТАНА С УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПЯТИЧЛЕННЫЕ И СЕМИЧЛЕННЫЕ КОЛЬЦА

П. О. Краснов^{a,b,}, Н. С. Елисеева^c, А. А. Кузубов^{a,b,c,**}*

*^a Сибирский государственный технологический университет
660049, Красноярск, Россия*

*^b Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

*^c Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 4 февраля 2011 г.

Использование углеродных нанотрубок, покрытых атомами переходных металлов, для хранения молекулярного водорода связано с проблемой агрегации данных атомов, приводящей к образованию металлических кластеров. В работе представлены результаты квантово-химического моделирования кластерных моделей углеродной поверхности типа графена с атомами скандия и титана. Показано, что наличие пяти- и семи-членных колец, помимо шестичленных, в данных структурах позволяет значительно снизить процессы миграции металлических атомов вдоль поверхности, предотвращая их кластеризацию.

1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении практически 20 лет пристальным вниманием исследователей пользовались поиск и разработка материалов, способных эффективно удерживать молекулярный водород с целью его дальнейшего использования в качестве топлива. Долгое время в качестве потенциальных объектов для решения данной задачи рассматривались углеродные нанотрубки (УНТ) [1–3]. В настоящее время общепринятым является факт, что эти структуры не способны прочно связывать молекулы водорода ввиду малой энергии физической сорбции, что не позволяет хранить в них требуемые количества водорода [4].

В качестве одного из способов увеличения энергии сорбции было предложено использовать УНТ, покрытые атомами переходных металлов [5–7]. Суть такого подхода заключалась в том, что молекулы водорода могут образовывать с данными атомами устойчивые комплексы Кубаса (Kubas) [8, 9], в которых не происходит диссоциации водорода, а энер-

гия образования комплекса ниже значений энергии, характерных для химических связей, но выше значений энергии межмолекулярного взаимодействия. Данные факторы являются весьма благоприятными, поскольку эффективность удержания требуемых количеств молекул водорода увеличивается, при этом процесс их обратного извлечения вследствие десорбции должен проходить при нежестких условиях. Для образования подобных соединений на поверхности УНТ необходимо, чтобы атомы металла создавали равномерное покрытие, когда на каждое шестиугольное углеродное кольцо приходится один атом металла, находящийся над центром. Такие соединения могут представлять интерес не только для хранения водорода, но и в качестве материалов, используемых в виде проводящих ток нитей в молекулярной электронике. Так, например, в работе [10] было показано, что фуллерен C₆₀ с одним или двумя атомами титана на поверхности может выступать в качестве катализатора при разложении молекул воды и удерживать выделяющийся в результате данного процесса водород.

Ряд проведенных нами ранее исследований [11, 12] показал, что образование равномерного ме-

*E-mail: kpo1980@gmail.com

**E-mail: alex_xx@rambler.ru

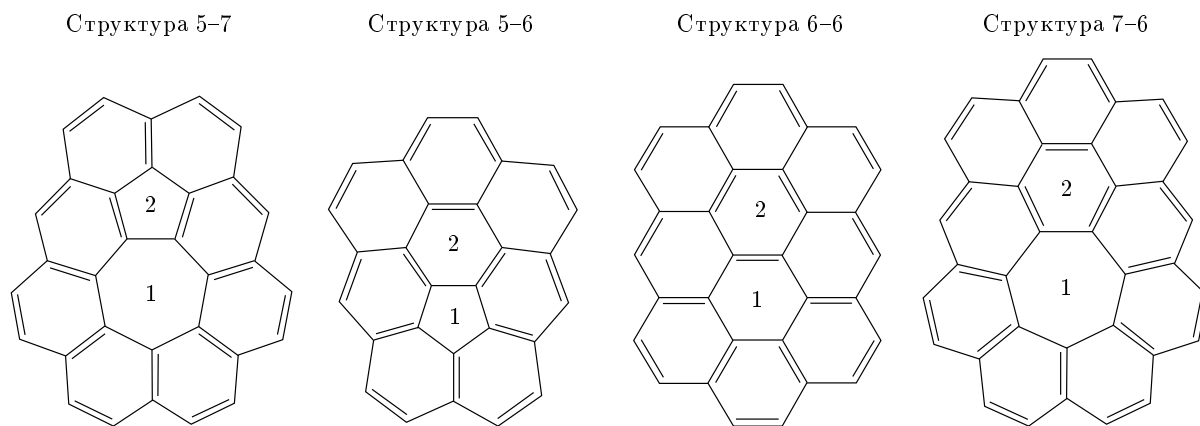


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых объектов. Цифрами отмечены очередность местоположения атомов металлов

таллического покрытия УНТ из атомов переходных элементов является сложно выполнимой задачей. Основной проблемой здесь является их агрегация с образованием металлических кластеров. Это связано с высокой энергией взаимодействия данных атомов между собой и малыми потенциальными барьерами их перемещения вдоль поверхности. При этом диаметр УНТ влияет на указанные параметры в незначительной степени. Это приводит к выводу о невозможности создания равномерного металлического слоя ни на графене, ни на нанотрубках маленького сечения, т.е. на объектах, состоящих из шестиугольных углеродных колец (гексагонов). С другой стороны, в ряде работ были представлены устойчивые соединения фуллерена C_{60} с переходными металлами, располагающимися как над пятичленными углеродными кольцами (пентагонами) [13], так и над связями между атомами углерода [10, 14]. Вероятно, это связано как с особенностью кривизны поверхности, так и с особенностью электронного строения подобных объектов. Следовательно, справедливо ожидать, что и углеродные наноструктуры, содержащие помимо гексагонов семичленные кольца (гептагоны), будут взаимодействовать с атомами переходных элементов иначе, нежели графен и углеродные нанотрубки. И данное взаимодействие, возможно, будет более эффективным в плане образования равномерного металлического покрытия. Примером подобных углеродных объектов являются аналоги фуллеренов с отрицательной кривизной поверхности (Buckygum) [15, 16].

В представляемой работе приведены результаты квантово-химического моделирования взаимо-

действия небольших углеродных кластеров, имеющих в своем составе гексагоны и пентагоны, гексагоны и гептагоны, гептагоны и пентагоны с атомами скандия и титана. Расчеты были направлены на вычисление энергий взаимодействия в данных объектах, значений потенциальных барьеров перескоков атомов металлов между соседними углеродными кольцами и кинетических параметров данных перескоков. Основная цель заключалась в определении потенциальной эффективности использования углеродных наноструктур, имеющих в своем составе чередующиеся пятичленные и шестичленные кольца, семичленные и шестичленные кольца, для сорбции атомов переходных металлов без их агрегации на поверхности.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны четыре небольших углеродных кластера. Их строение можно описать следующим образом. В качестве ключевой части выступала пара сопряженных углеродных колец, где в одном случае в паре были два гексагона (структура 6-6), во втором случае — пентагон и гексагон (структура 5-6), в третьем случае — гептагон и гексагон (структура 7-6), в четвертом случае — пентагон и гептагон (структура 5-7) (рис. 1). Последняя пара представляет собой топологический дефект Стоуна–Уэлса (Stone–Wales) графеновой структуры [17]. Атомы скандия (Sc) и титана (Ti) по отдельности располагались как над одним, так и над другим кольцом, и рассматривался переход каждого из этих атомов именно между данной парой колец. Выбор такого расположения ато-

мов металла обусловлен результатами проведенного ранее исследования [12], где было показано, что связывание атомов Sc и Ti над центрами гексагонов является энергетически предпочтительнее, чем над связями углерод-углерод. Поскольку основной целью было исследование углеродных поверхностей, а работа проводилась с их кластерными моделями, каждая из указанных пар колец была дополнительно окружена одним поясом из атомов углерода, чтобы учесть влияние соседних атомов на ключевую часть, с которой рассматривалось взаимодействие атомов Sc и Ti. Ненасыщенные химические связи углеродных атомов данного пояса были закрыты атомами водорода.

Моделирование геометрического строения и электронной структуры указанных объектов в равновесных и переходных состояниях (соответственно ES и TS) проводилось в квантово-химическом пакете VASP [18–20] в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) [21, 22] с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля (Vanderbilt) [23] и обменно-корреляционного потенциала PW91 [24]. В расчетах проводилось разложение волновой функции по базису плоских волн, энергия обрезания которых составляла 286 эВ. Поскольку в работе проводились исследования только кластерных моделей, при вычислениях использовалась только Г-точка первой зоны Бриллюэна.

Используемый программный пакет рассчитан на моделирование периодических структур, когда в качестве объекта рассматривается элементарная ячейка с заданными векторами трансляции. Поскольку в данной работе исследуются молекулярные кластеры, возникла необходимость исключить периодические условия, чтобы не возникало взаимодействия между объектами из соседних ячеек. Для этого исследуемые кластеры помещались в центре кубических суперячеек с вектором трансляции равным 15 Å. На подобных расстояниях силами межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь и тогда речь идет о моделировании лишь отдельных молекул.

Энергии связи (E_b) атомов Sc и Ti с углеродными кластерами рассчитывались, как

$$E_b = E_{surf} + E_{Me} - E_{surf-Me},$$

где E_{surf} , E_{Me} , $E_{surf-Me}$ — полученные в результате расчетов полные энергии углеродного кластера в ES соответственно без атома металла, самого атома металла и кластера с атомом металла на поверхности.

Определение геометрического строения TS исследуемых объектов при перескоках Sc и Ti по поверхности из одного углеродного кольца в другое осуществлялось методом упругой ленты (Nudged Elastic Band) [25]. Для вычисления констант скоростей (k) данных перескоков проводились расчеты колебательных спектров. Частоты колебаний атомов металлов на поверхностях определялись, исходя из численно полученных динамических матриц смещений этих атомов и ближайших к ним атомов соответствующего углеродного кластера. При этом k вычислялись с опорой на теорию переходного состояния по формуле

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3N-7} [1 - \exp(h\nu_i^\# / k_B T)]}{\prod_{i=1}^{3N-6} [1 - \exp(h\nu_i / k_B T)]}.$$

Здесь T — температура; ν , $\nu^\#$ — частоты колебаний, рассчитанные для исследуемых объектов соответственно в ES и TS. Энергия активации E_a перескоков атомов металлов из равновесных в переходные состояния определялась как разница полных энергий данных состояний с учетом энергий нулевых колебаний системы в них, соответственно

$$E_0^{ES} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \approx \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2},$$

$$E_0^{TS} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-7} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i^\# \approx \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i^\#}{2},$$

где n — колебательное квантовое число. Оправданием приближения ($n = 0$), указанного в последних двух формулах, служит результат предварительного расчета на основе распределения Гиббса, который показал, что даже при температуре 600 К заселенность возбужденных колебательных уровней не превышает 3%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе моделирования геометрического строения исследуемых объектов в ES без атомов металлов структуры 6–6 и 5–7 остались плоскими, поверхность структуры 5–6 приобрела положительную гауссову кривизну (как и в случае фуллеренов)

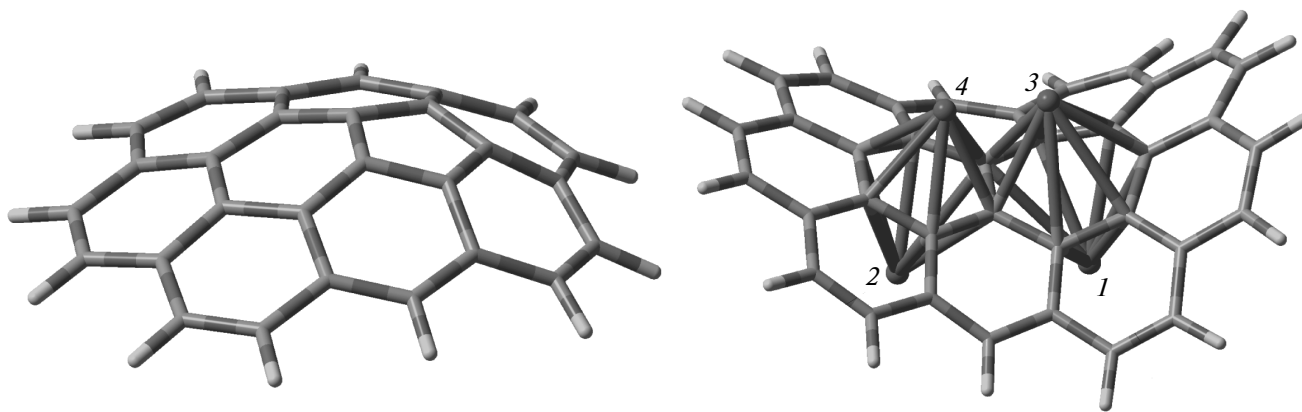


Рис. 2. Оптимизированная структура 5–6 (слева) и структура 7–6 с указанием положений размещения атомов металлов (справа)

(рис. 2, слева), поверхность структуры 7–6 — отрицательную. Данный факт повлиял на выбор размещения атомов металлов над соответствующими углеродными кольцами. В случае структур 6–6 и 5–7 обе стороны каждого кластера одинаковы, поэтому выбор любой из них не имел значения. В структуре 5–6 Sc и Ti размещались над выпуклой стороной, аналогично взаимодействию с фуллеренами. В структуре 7–6 рассматривались оба случая размещения атомов металлов с двух сторон (рис. 2, справа). При этом по сравнению с рис. 1 ввелось два новых положения: 3 и 4, аналогичных положениям 1 и 2 с противоположной стороны кластера. В последнем случае учет двух сторон связан с тем, что в трехмерной периодической структуре с отрицательной кривизной поверхности возможны взаимодействия атомов металлов как с одной, так и с другой стороной углеродной поверхности. Следует отметить, что дополнительно проводилось моделирование структуры 5–6, где атомы металлов располагались на вогнутой стороне поверхности (аналогично внутренней поверхности фуллеренов). При этом независимо от того, где было начальное положение Sc или Ti — над пентагоном или гексагоном — в результате оптимизации геометрии получалась структура, в которой атом металла располагался над связью углерод–углерод между обоими рассматриваемыми кольцами. При этом E_b в случае со скандием составила 1.05 эВ, в случае с титаном — 1.09 эВ. Полученная структура в дальнейшем не рассматривалась, поскольку целью работы явилось изучение миграции атомов металлов между сопряженными кольцами, которая в данной структуре не наблюдается.

Результаты расчета E_b скандия и титана с углеродными кластерами показали (таблица), что наи-

более прочное связывание атомов металлов происходит с пяти- и семичленными углеродными кольцами. При этом E_a переходных состояний во всех случаях больше, когда рассматривается переход атома металла с пентагона или гексагона (из положений 1 и 3), нежели с гексагона (из положений 2 и 4). Это свидетельствует о большей термодинамической устойчивости соединений, в которых скандий или титан располагаются над пяти- и семичленными углеродными кольцами. Непосредственно в структуре 5–7 переход Sc или Ti с гексагона на пентагон имеет большее значение E_a , чем в обратном направлении. При этом E_b атома металла с гексагоном больше, чем с пентагоном. Аналогичная ситуация наблюдается при сравнении структур 5–6 и 7–6. Сравнивая энергии связывания Ti в структуре 5–6 с результатами, представленными в работе [10], где рассматривался фуллерен C_{60} , следует отметить, что они меньше примерно на 0.2–0.3 эВ. Это связано, в первую очередь, с тем, что в указанной работе атом титана располагался над связью углерод–углерод, а это, по-видимому, является наиболее выгодным энергетически, так как поверхность фуллерена имеет большее искривление, чем структура 5–6. Таким образом, величина искривления углеродной поверхности влияет на выбор более предпочтительного места локализации атома металла, что и было получено при попытке оптимизации геометрии, когда Sc и Ti были расположены с вогнутой стороны структуры 5–6 и присоединялись к ней над связью углерод–углерод между рассматриваемыми сопряженными кольцами.

Если сравнивать энергии связывания атомов металлов только лишь с шестичленными кольцами во всех трех структурах, то очевидно, что в случае

Таблица. Значения энергий E_b , E_a и перескоков k атомов скандия и титана на поверхностях исследуемых объектов

| Структура | Положение атома металла | E_b , эВ | | E_a , эВ | | k , с ⁻¹ | |
|-----------|-------------------------|------------|------|------------|------|-----------------------|----------------------|
| | | Sc | Ti | Sc | Ti | Sc | Ti |
| 5-6 | 1 | 1.61 | 1.69 | 0.42 | 0.34 | $8.34 \cdot 10^5$ | $6.61 \cdot 10^{11}$ |
| | 2 | 1.25 | 1.64 | 0.06 | 0.28 | $3.56 \cdot 10^{10}$ | $3.65 \cdot 10^{11}$ |
| 5-7 | 1 | 2.27 | 2.45 | 0.44 | 0.69 | $1.72 \cdot 10^5$ | $1.41 \cdot 10^1$ |
| | 2 | 1.95 | 1.90 | 0.12 | 0.14 | $9.78 \cdot 10^9$ | $6.80 \cdot 10^9$ |
| 6-6 | 1 | 0.93 | 1.44 | 0.03 | 0.46 | $1.27 \cdot 10^8$ | $4.43 \cdot 10^5$ |
| | 2 | 0.93 | 1.44 | 0.03 | 0.46 | $1.27 \cdot 10^8$ | $4.43 \cdot 10^5$ |
| 7-6 | 1 | 1.92 | 2.00 | 0.51 | 0.52 | $9.20 \cdot 10^3$ | $9.67 \cdot 10^3$ |
| | 2 | 1.47 | 1.71 | 0.05 | 0.24 | $4.98 \cdot 10^{11}$ | $5.15 \cdot 10^8$ |
| | 3 | 1.97 | 2.22 | 0.88 | 0.93 | $1.87 \cdot 10^{-2}$ | $1.15 \cdot 10^{-2}$ |
| | 4 | 1.36 | 1.72 | 0.27 | 0.42 | $9.61 \cdot 10^6$ | $5.16 \cdot 10^5$ |

структур 5-6 и 7-6 она больше, чем непосредственно в структуре 6-6. Это обусловлено искажением углеродных поверхностей при замене гексагона пентагоном или гептагоном. В результате данного искажения происходит нарушение сопряжения электронной π -системы, вследствие чего реакционная способность данных структур увеличивается. Таким образом, особенность кривизны углеродной поверхности влияет на прочность связывания Sc и Ti, но, учитывая, что энергии связи данных атомов с пяти- и семичленными кольцами больше, стоит отметить, что это не единственный фактор. Вероятно, здесь еще одним фактором выступают особенности геометрического и электронного строения пентагона и гептагона.

Говоря о кинетических аспектах, отметим, что k на пять-восемь порядков меньше в случае переходов 1-2 и 3-4, чем в обратном направлении (таблица). Исключение составляет переход атома титана в структуре 5-6, где константы в том и в другом случаях примерно совпадают. Следовательно, и с кинетической точки зрения при взаимодействии Sc и Ti с углеродной поверхностью, содержащей пяти- и семичленные кольца, атомы металла предпочтительнее будут связываться с ними, чем с шестичленными кольцами. Это обусловлено тем, что диффузия Sc и Ti по поверхности при одинаковых термодинамических условиях происходит наиболее вероятно соответственно в направлениях 1-2 и 3-4, чем в направлениях 2-1 и 4-3. В структуре 5-7 в зависимости от атома металла k при его переходе с гепта-

гона на пентагон на четыре-восемь порядков больше, чем в обратном направлении. Таким образом, при наличии дефекта Стоуна-Уэлса на углеродной поверхности диффузия атомов переходного металла будут предпочтительнее осуществляться с пятичленных на семичленные кольца, нежели в обратном направлении.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные квантово-химические вычисления подтвердили высказанную выше идею о том, что взаимодействие атомов переходных элементов с углеродной поверхностью, содержащей пяти- и семичленные углеродные кольца, более сильное, чем с поверхностью, содержащей только шестичленные кольца. При этом увеличение прочности связывания атомов металлов обусловлено как искривлением углеродной поверхности, так и, вероятно, особенностями геометрического и электронного строения пяти- и семичленных колец. Взаимодействие скандия и титана с последними сильнее, чем с шестичленными, поэтому следует ожидать, что в таких структурах как аналоги фуллеренов с отрицательной кривизной поверхности не будет происходить агрегации атомов металлов, располагающихся над семичленными кольцами. Это позволит исключить диссоциацию молекул водорода, поскольку будет происходить их взаимодействие не с металлическим кластером, а с отдельными атомами переходных элементов, приводящее к образованию описанных ранее комплексов Кубаса.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление возможности использования кластерного компьютера, на котором были проведены квантово-химические расчеты.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl et al., *Nature* **386**, 377 (1997).
2. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu et al., *Science* **286**, 1127 (1999).
3. Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2307 (1999).
4. G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim et al., *Surf. Sci. Rep.* **12**, 135 (1991).
5. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 175501 (2005).
6. E. Durgun, S. Ciraci, W. Zhou et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226102 (2006).
7. S. S. Han and W. A. Goddard III, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 8422 (2007).
8. G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 451 (1984).
9. G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **21**, 120 (1988).
10. L. Huang, Y.-Ch. Liu, K. E. Gubbins, and M. B. Nardelli, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 063111 (2010).
11. P. O. Krasnov, F. Ding, A. K. Singh et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 17977 (2007).
12. A. A. Kuzubov, P. O. Krasnov, T. A. Kozhevnikova et al., *Rus. J. Phys. Chem. B* **5**, 163 (2011).
13. Y. Zhao, Y.-H. Kim, A. C. Dillon et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 155504 (2005).
14. W. H. Shin, S. H. Yang, W. A. Goddard III et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 053111 (2006).
15. D. Vanderbilt and J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 511 (1992).
16. N. Park, M. Yoon, S. Berber et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237204 (2003).
17. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
18. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
19. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
21. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
22. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
23. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
24. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
25. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jönsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).