

А.М. Дацюк

## Вплив точкового дефекту вуглецевої нанотрубки типу (8,0) на розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в околі її порту

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна,  
E-mail: andriy-datsyuk@ukr.net*

В роботі проаналізовано вплив точкового дефекту на електронну та просторову будову модельної вуглецевої нанотрубки (8,0) в залежності від розміщення вакансії в структурі нанотрубки. На основі проведених квантовохімічних розрахунків, використовуючи напівемпіричні та неемпіричні підходи, побудовано карти розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в площині, перпендикулярній головній осі нанотрубки. Показано, що дефекти типу «вакансія», які розміщуються за межами першого гексагонального вуглецевого пояса практично не впливають на топологію розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в околі входу в вуглецеву нанотрубку, натомість хімічну активність портових атомів такої нанотрубки можуть визначати точкові дефекти вакансійного типу, що розміщуються в першому гексагональному поясі.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, молекулярний електростатичний потенціал, точковий дефект, квантовохімічні розрахунки.

*Стаття постуила до редакції 23.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.*

### Вступ

З часу відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1] вони не перестають бути об'єктами активних наукових пошуків, теоретичних та експериментальних досліджень [2]. Таке стало зацікавлення зумовлене їх унікальними механічними, оптичними, електронними та іншими властивостями [3]. Крім того, існування великого різноманіття структур ВНТ, які утворюються внаслідок їх синтезу, очищення та модифікування потребує вивчення властивостей кожної з цих структур для виявлення певних закономірностей [4]. Відомо, що згадані вище властивості ВНТ переважно залежать від діаметру ВНТ і майже не залежать від довжини нанотрубки [5]. Багато робіт в цьому напрямку присвячено вивченню просторової та електронної будови канонічних вуглецевих нанотрубок типу «zigzag» та «armchair» [2]. Зустрічаються й публікації з дослідження дефектних нанотрубок, проте вони, як правило, розглядають одиничні дефекти та їх локальні взаємодії [6-8]. Цілеспрямоване створення точкових дефектів сприяє зміні просторової та

електронної структури ВНТ, проте в літературі відсутні результати робіт з комплексного вивчення топології точкових дефектів та їх впливу на активні центри вуглецевих наноструктур. Такими активними центрами є порти ВНТ, які більш сприятливі, порівняно з звичайною поверхнею нанотрубки, для хімічного модифікування з метою надання вуглецевим матеріалам потрібних властивостей [9].

В даній роботі вперше здійснено спробу дослідити за допомогою теоретичного моделювання, зокрема використання методів квантової хімії, вплив розміщення точкового дефекту типу вакансії на формування молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) в околі портів вуглецевої нанотрубки та встановити певні закономірності щодо ролі таких дефектів. Карти розподілу МЕСП дозволяють виявити ділянки в околі ВНТ, найбільш сприятливі для взаємодії з нуклеофільними чи електрофільними реагентами [10]. Такий підхід, з нашої точки зору, повинен сприяти виявленню фундаментального зв'язку «структура-властивість» та створенню теоретичної основи селективної функціоналізації вуглецевих нанотрубок.

## I. Об'єкти та методи дослідження

Для проведення даного дослідження було вибрано структуру реально існуючої вуглецевої нанотрубки типу «zigzag» з індексами хіральності (8,0), довжиною 19,9 Å та діаметром 6,2 Å, портові атоми якої насичені атомами водню задля уникнення краєвих ефектів (рис. 1). В даній структурі уявно можна виділити 5 гексагональних вуглецевих поясів (ГВП), перший та другий з яких є симетричними п'ятому та четвертому, третій з них є центральним. На основі структури даної ВНТ було побудовано 8 дефектних структур, що моделювали ВНТ з дефектом типу вакансія, яка утворювалася шляхом виключення з структури нанотрубки атомів вуглецю, пронумерованих від 1 до 8 (рис. 1). Брутто формула таких дефектних структур – C<sub>159</sub>H<sub>16</sub>.

Оптимізацію просторової будови ВНТ з дефектом типу вакансія проводили за допомогою напівемпіричного методу РМЗ [11], який широко використовується в дослідженні вуглецевих нанотрубок. Далі, з використанням оптимальної просторової будови ВНТ, була одержана її неемпірична хвильова функція в базисному наборі 3-21G з використанням дифузійних та поляризаційних функцій [12], яка дала можливість виконати розрахунок розподілу молекулярного електростатичного потенціалу в площині входу в ВНТ (рис. 1). Такий підхід є досить виправданим,

зважаючи на розміри структур, що піддаються дослідженню. Для розрахунків використовували програмний модуль Firefly 8.1.0 [13].

Точність оптимізації геометричних параметрів становила 10<sup>-5</sup> ат. од. (26 Дж) (похідна енергії по декартовій координаті). Самоузгодження енергії виконано з точністю 10<sup>-5</sup> ат. од. (26 Дж).

## II. Результати та їх обговорення

Відомо, що не завжди атоми чи молекули перебувають в основному, синглетному стані. Як свідчать літературні дані, так і наші дослідження [14], що стабільними можуть бути вищі мультиплети. При цьому, до цих пір однозначно визначити, який з станів буде основним, неможливо. Тому розрахунок восьми дефектних структур, кожна з яких має однакову і парну кількість електронів n<sub>e</sub> = 970 було проведено для їх можливих станів з мультиплетністю Ms = 1, Ms = 3, Ms = 5, Ms = 7, Ms = 9 та Ms = 11. Результати квантовохімічного розрахунку енергії рівноважних оптимальних структур ВНТ (рис. 2) при заданих мультиплетностях наведено в таблиці 1.

Внаслідок оптимізації геометричних параметрів вуглецевих нанотрубок відбувається реконструкція вуглецевого каркасу (рис. 2). Причому, у дефектних структур, в яких відсутні атоми C1, C2, C6 спостерігається таке впорядкування, при якому лише

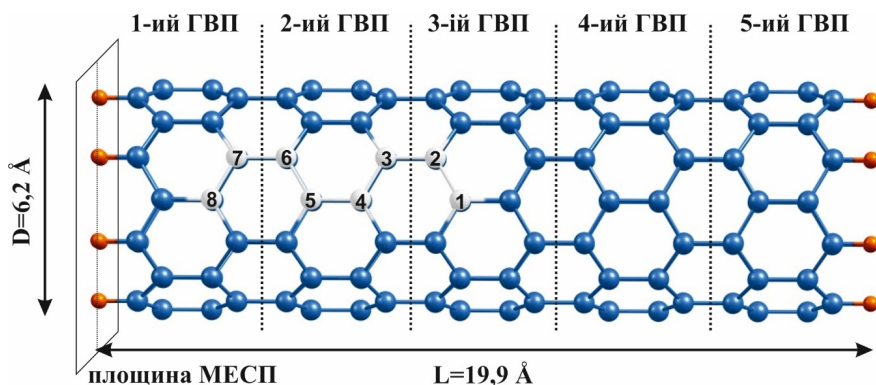


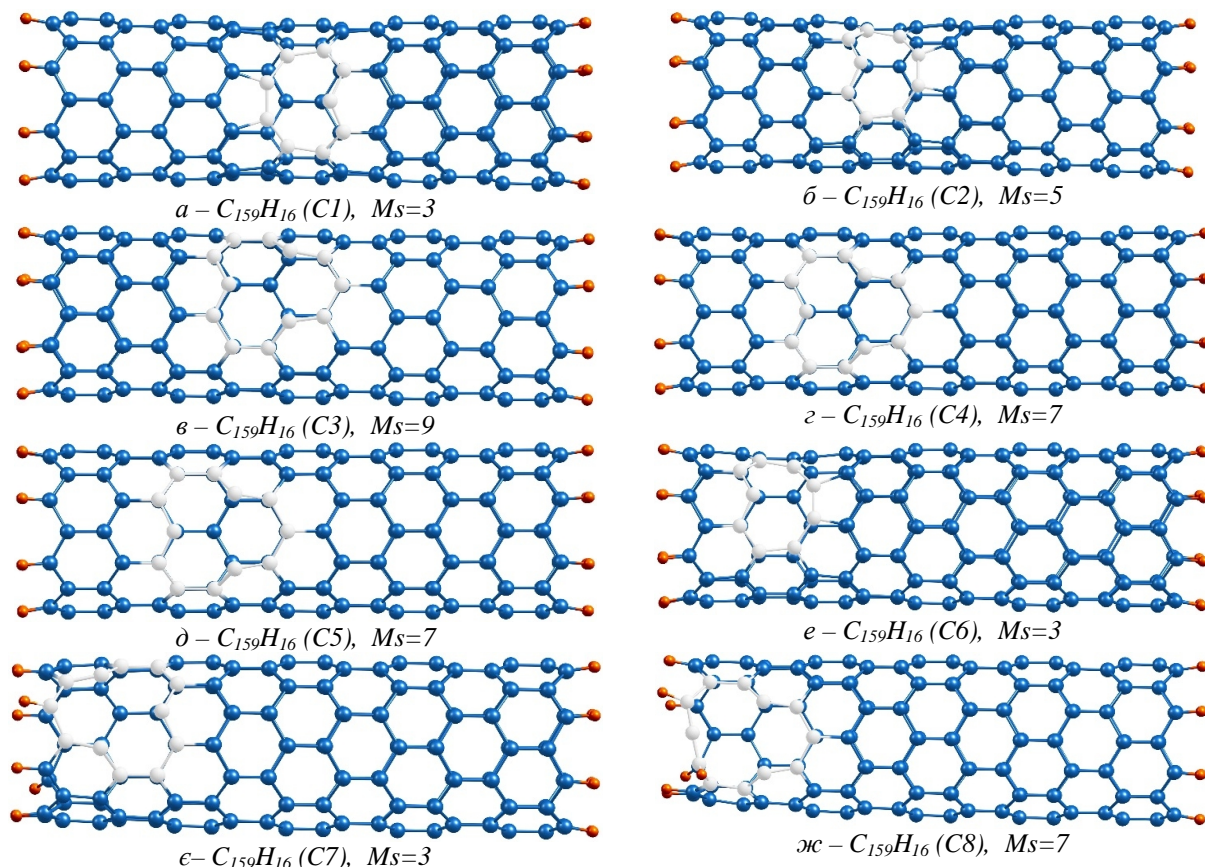
Рис. 1. Модель вуглецевої нанотрубки типу (8,0) з зазначенням гексагональних вуглецевих поясів; атомів вуглецю (1-8), які в подальшому видалялися з структури ВНТ; площини, в якій розраховували МЕСП.

Таблиця 1

Енергії рівноважних станів вуглецевих нанотрубок в різних мультиплетних станах

Вуглецева нанотрубка з дефектом типу вакансія	Енергія*, ат. од. при заданій мультиплетності Ms					
	Ms=1	Ms=3	Ms=5	Ms=7	Ms=9	Ms=11
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C1)	-699,81307	<u>-700,28035</u>	-700,23014	-700,24414	-700,23525	-700,22496
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C2)	-699,81368	-700,28000	<u>-700,29044</u>	-700,24432	-700,23536	-700,22429
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C3)	-699,81882	-700,22126	-700,23050	-700,21851	<u>-700,23531</u>	-700,22505
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C4)	-699,81548	-700,23190	-700,23208	<u>-700,24509</u>	-700,23539	-700,22298
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C5)	-699,81635	-700,22511	-700,23190	<u>-700,24480</u>	-700,23558	-700,20630
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C6)	-699,82044	<u>-700,28488</u>	-700,21010	-700,24782	-700,25717	-700,25242
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C7)	-699,84998	<u>-700,28030</u>	-700,23735	-700,24534	-700,23435	-700,18054
C <sub>159</sub> H <sub>16</sub> (C8)	-699,96081	-700,35888	-700,23393	<u>-700,35978</u>	-700,32286	-700,25204

\* – підкреслено найнижче значення енергії



**Рис. 2.** Зображення рівноважних структур дефектних ВНТ в їх основних станах (світлими кульками виділено каркас з атомів вуглецю, що оточує точковий дефект).

один атом вуглецю перебуває у стані  $sp$ -гібридизації, а у структурах з вакансіями C3-C5, C7-C8 таких атомів вуглецю є по три.

Аналізуючи значення енергії рівноважних станів ВНТ (табл. 1), можна спостерігати таку закономірність, що вуглецеві нанотрубки, які в рівноважному стані мають найменшу кількість атомів вуглецю в стані  $sp$ -гібридизації (ВНТ з точковими дефектами C1, C2, C6) є найбільш стабільними з енергетичної точки зору. Так, якщо взяти за нуль найменше значення енергії (випадок вакансії C2) і перевести інші значення в кДж/моль, то ВНТ з вакансією C1 буде мати значення рівноважної енергії 26,5 кДж/моль, C3 – 144,7 кДж/моль, C4 – 119,0 кДж/моль, C5 – 119,8 кДж/моль, C6 – 14,6 кДж/моль, C7 – 26,6 кДж/моль, C8 – 80,5 кДж/моль. Разом з тим, для них в цілому характерні нижчі значення мультиплетностей, порівняно з іншими нанотрубками.

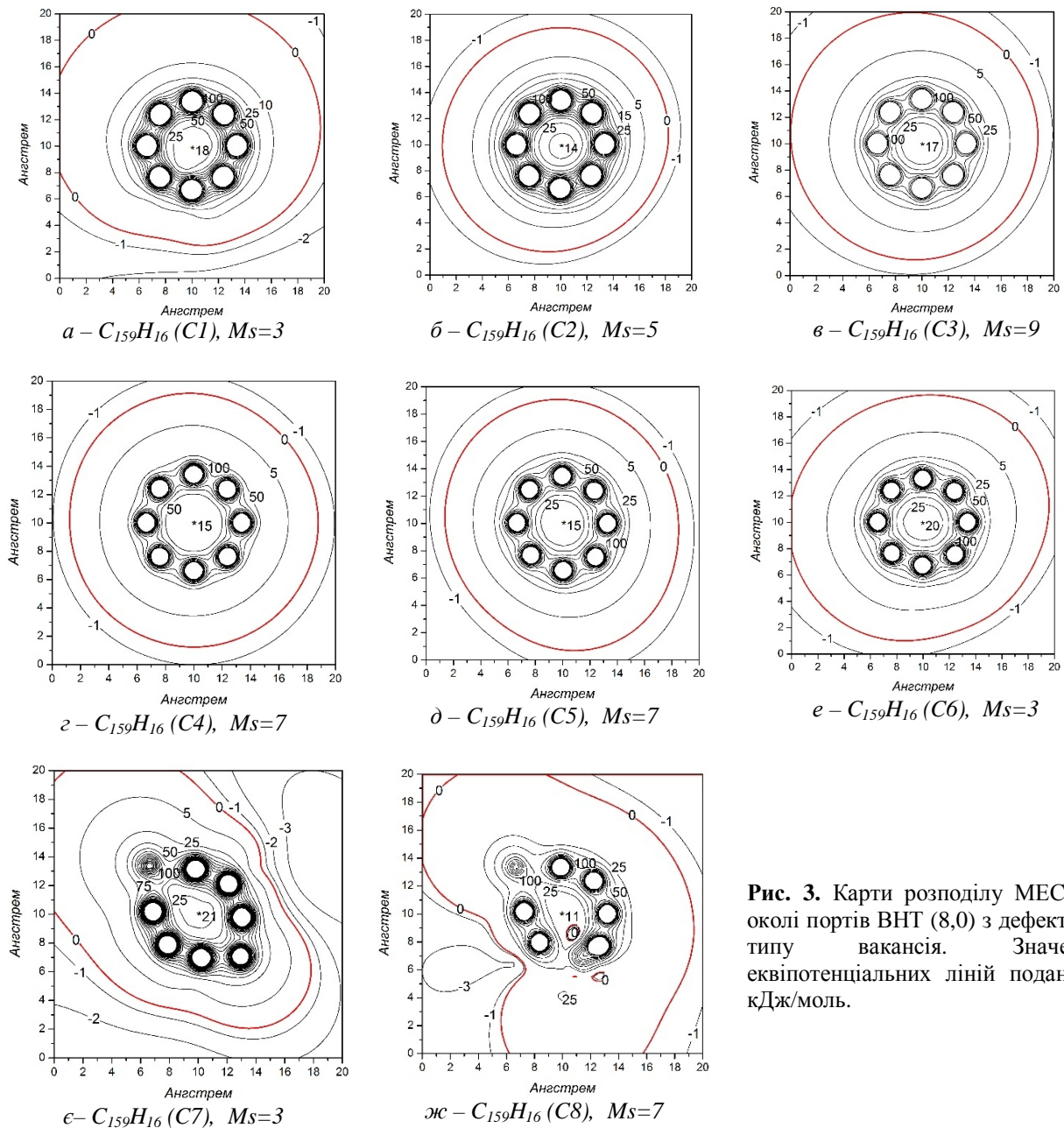
Для виявлення впливу розглянутих дефектів на потенційну реакційну здатність портів ВНТ було розраховано МЕСП в площинах розміром 0,20 нм  $\times$  0,20 нм, які проходить через атоми водню і є перпендикулярними головній осі вуглецевих нанотрубок.

Як видно з рис. 3, топологія розподілу МЕСП залишається майже незмінною у нанотрубках з дефектами C1-C6. Значні зміни в формі

еквіпотенціальних кривих МЕСП починають проявлятися у ВНТ з дефектами C7 та C8. Варто зазначити, що ці дві вакансії (C7 та C8) знаходяться в першому ГВП і, очевидно, їх геометрична близькість та вплив на електронну структуру є вагомими чинниками, які формують молекулярний електростатичний потенціал в околі портових атомів ВНТ. Усі площини з розподілом МЕСП характеризуються позитивними його значеннями в околі портових атомів ВНТ. Такі вуглецеві нанотрубки повинні проявляти електрофільні властивості і бути сприятливими для взаємодії з електронодонорними молекулами. Проте в ВНТ з точковим дефектом C8 спостерігаються локальні невеликі ділянки, в яких МЕСП має негативні значення, тобто ці ділянки проявляють нуклеофільні властивості.

## Висновки

Теоретичне моделювання рівноважних структур вуглецевих нанотрубок на основі квантово-хімічних розрахунків дало змогу показати, що у ВНТ з точковими дефектами вакансійного типу (на прикладі моделі (8,0)) спостерігається два типи реконструкції вуглецевого каркасу: коли в структурі є 1 атом вуглецю в стані  $sp$ -гібридизації і коли є 3 таких атоми. Встановлено, що у першому випадку



**Рис. 3.** Карты розподілу МЕСП в околі портів ВНТ (8,0) з дефектами типу вакансія. Значення еквіпотенціальних ліній подано в кДж/моль.

такі дефектні структури є більш стабільними, порівняно з структурами, в яких більша кількість атомів вуглецю перебуває в стані *sp*-гібридації. На основі карт розподілу МЕСП виявлено, що точкові дефекти, які розміщені поза першим гексагональним вуглецевим поясом фактично не впливають на топологію розподілу потенціалу в околі порта ВНТ, проте вакансії, які знаходяться в першому ГВП істотно спотворюють карти МЕСП. Таким чином,

одержані результати свідчать про нікчемний вплив внутрішніх дефектів вакансійного типу у ВНТ типу (8,0) на електронну будову портових атомів ВНТ, які є потенційними активними центрами ВНТ в реакціях їх модифікування.

**Дацюк А.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

- [1] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [2] K. Tanaka, S. Iijima (Ed.), Carbon Nanotubes and Graphene, Elsevier, 2014.
- [3] A.V. Eleckij, Uspehi fiz. nauk 167(9), 945 (1997).
- [4] Je.G. Rakov, Uspehi himii, 69(1), 41 (2000).
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic Press, 1996).
- [6] S. Ghosh, V. Padmanabhan, Diamond & Related Materials 59, 47 (2015).
- [7] C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, N. Nunthaboot, V. Ruangpornvisuti, B. Wannoo, J. Mol. Model 18(8), 3941 (2012).

- [8] M. Canadija, J. Brnic, *ProcediaEngineering* 100, 213 (2015).
- [9] A.M. Dacjuk, T.Ju. Gromovoj, V.V. Lobanov, *Teoret. jeksperim. himija* 40(5), 269 (2004).
- [10] V.V. Lobanov, Ju.I. Gorlov., A.A. Chujko i dr. *Rol' jelektrostaticheskikh vzaimodejstvij v adsorbicii na poverhnosti tverdyh oksidov* (VEK, Kiev, 1999).
- [11] J.J.P. Stewart, *J. Mol. Model* 10, 155 (2004).
- [12] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86(4), 681 (1986).
- [13] A.A. Granovsky, Fireflyversion 8.1.0.G, www. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [14] A.M. Dacjuk, I.G. Sidorenko, V.V. Lobanov, *Himija, fizika i tehnologija poverhnosti* 13, 239 (2007).

A.M. Datsyuk

## **Effect of Point Defect in Carbon Nanotube (8.0) on the Molecular Electrostatic Potential distribution Near it Edge**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: [andriy-datsyuk@ukr.net](mailto:andriy-datsyuk@ukr.net)*

The influence of point defect on the electronic and spatial structure of carbon nanotubes (8.0) have been studied depending on the placement vacancies in the structure of nanotubes.

On the basis of quantum-chemical calculations and using semi-empirical and *ab initio* approaches the maps of the distribution of molecular electrostatic potential were builds in the planes which are perpendicular to the main axis of the nanotubes. It is shown that defects such as vacancy, are placed outside the first hexagonal carbon belt no effect on the topology of the distribution of molecular electrostatic potential in the vicinity of the entrance to the carbon nanotube. Instead, reactivity of port's atoms such nanotubes may determinated point defects of the vacancy type to be placed in first hexagonal belt.

**Keywords:** carbon nanotubes, molecular electrostatic potential, point defect, quantum-chemical calculations.