

## Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций

И.В. Запорожкова, Д.И. Поликарпов, Н.П. Поликарпова, С.В. Борознин

Волгоградский государственный университет  
400062, Российская Федерация, г. Волгоград  
Университетский пр., 100

Представлены результаты теоретического исследования влияния структурных модификаций борных нанотрубок на их электронное строение и проводящие характеристики, а также результаты изучения сорбционной активности однослойных борных нанотрубок в отношении атомарного водорода. Обсуждаются особенности механизмов внешней адсорбции атома водорода на поверхности борных нанотрубок малого диаметра различной поверхностной конфигурации и вызванные этим процессом изменения проводящего и зарядового состояния гидrogenизированных нанотрубчатых систем. Расчеты выполнены с помощью моделей ионно-встроенного ковалентно-циклического и молекулярного кластеров в рамках полуэмпирической схемы MNDO.

*Ключевые слова:* борные нанотрубки, структурные модификации, проводящее состояние, электронно-энергетическое строение, адсорбция атомарного водорода.

### Введение

В последние годы появляется большое количество исследований различных топологических конфигураций борных наноструктур, таких как боран [1], борные кластеры [2], борные нанопровода и т. д. [3–7]. Борные нанотрубки являются недавним открытием; они были впервые синтезированы в 2004 г. [8] и могут быть классифицированы как новый класс топологической структуры бора. Исследования борных нанотрубок (БНТ) главным образом посвящены изучению их возможных структурных конфигураций и типов проводимости [9–21]. Например, в [12] авторы утверждают, что все БНТ, независимо от диаметра или хиральности, обладают металлической проводимостью. Однако авторы [11] полагают, что трубы маленького диаметра, полученные путем скручивания монослоя бора, вероятно, будут полупроводниками. Подобное заключение мы находим и в работе [16]. В работах [19; 20; 22] авторы изучили особенности электронно-энергетического строения борных нанотрубок типов «arm-chair» ( $n, n$ ) и «zig-zag» ( $n, 0$ ), полученных скручиванием квазипланарного гексагонального бора. Их результаты показывают, что однослойные борные нанотрубки ( $n, n$ )- и ( $n, 0$ )-типов представляют собой узкозонные полупроводники, что находится в хорошем согласии с резуль-

татами, представленными в работе [11]. Авторы работ [19; 20] также утверждают, что процессы формирования зигзагообразных гексагональных борных нанотрубок энергетически невыгодны, и эти данные не противоречат заключению, полученному в [14] для БНТ изомера (9, 0). Таким образом, до настоящего времени не существует однозначного мнения о характере проводимости борных нанотрубок различных структурных модификаций, что обуславливает необходимость продолжения исследований в этом направлении.

Другая интересная область исследований борных нанотрубок – это исследования их физических и химических свойств, включая свойства сорбции, которые до сих пор не получили значимого обсуждения в научной литературе. Тем не менее эти проблемы имеют чрезвычайное значение, так как могут обеспечить понимание перспектив возможного применения борных нанотрубок в различных областях науки и техники. Адсорбированные атомы на поверхности БНТ могут изменить тип проводимости нанотрубок, что будет иметь большое значение для применения БНТ в нанoeлектронике. Можно ожидать, что борные нанотрубчатые системы станут функциональными блоками и элементами (транзисторами, диодами и т. п.) для следующего поколения нанoeлектронных устройств.

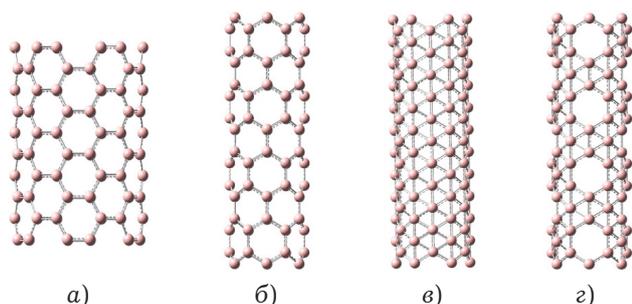


Рис. 1. РЭЯ борных нанотруб: а) гексагональная нанотрубка (6, 6); б) гексагональная нанотрубка (6, 0); в) треугольная нанотрубка (6, 0); г)  $\alpha$ -структурированная нанотрубка (6, 0)

В нашей статье мы сосредотачиваем внимание на исследованиях влияния структурных модификаций борных нанотрубок на тип их проводимости, а также на изучении процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности БНТ как способа создания внешнего носителя заряда – протона. Исследования выполнены в рамках моделей ионно-встроенного ковалентно-циклического (ИВ-КЦК) и молекулярного кластеров (МК) с использованием квантово-химического расчетного метода MNDO [21; 22].

## 1. Исследование влияния структурных модификаций борных нанотрубок на их электронное строение и проводящие характеристики

Были исследованы геометрические и электронно-энергетические характеристики чистых однослойных нанотруб на основе гексагонального бора, а также треугольных борных нанотрубок и нанотрубок, полученных путем скручивания плоского альфа-слоя бора (так называемая  $\alpha$ -структурированная нанотрубка). По аналогии с углеродными нанотрубками для обозначения видов борных нанотрубок использована терминология: «arm-chair» ( $n, n$ ) и «zig-zag» ( $n, 0$ ), где  $n$  – число борных гексагонов по периметру тубулена. На рис. 1 представлены расширенные элементарные ячейки (РЭЯ) нанотрубок различных типов. Расчеты основных геометрических и электронно-энергетических характеристик борных нанотрубок различных модификаций выполнены в рамках модели ИВ-КЦК.

Были вычислены энергии деформации  $E_{\text{деф}}$  как разность энергий квазипланарной РЭЯ из атомов бора и РЭЯ соответствующей нанотрубки, полученной в результате скручивания плоского борного слоя. Анализ значений энергий показал, что с увеличением диаметра для гексагональных БНТ энергия деформации уменьша-

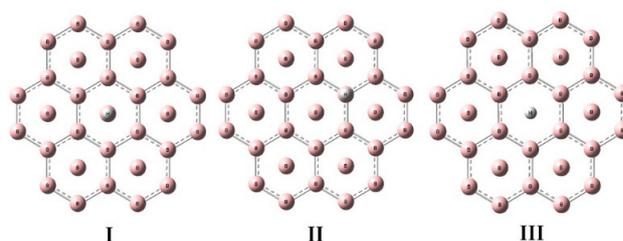


Рис. 2. Три варианта ориентации атома водорода относительно поверхности борных тубуленов: I) над атомом бора, находящегося в центре борного гексагона; II) над атомом бора гексагона; III) над свободным центром гексагона (для  $\alpha$ -структурированной нанотрубки)

ется для трубок типа ( $n, n$ ) и увеличивается для трубок типа ( $n, 0$ ). Это позволило сделать вывод, что образование нанотруб типа ( $n, 0$ ) путем скручивания квазипланарного гексагонального бора энергетически невыгодно и, соответственно, менее вероятно. В случае с треугольными и альфа-структурированными борными нанотрубками энергия деформации уменьшалась с увеличением диаметра как для трубок типа ( $n, n$ ), так и для трубок типа ( $n, 0$ ). Поэтому для дальнейшего анализа были выбраны гексагональные борные трубки типа ( $n, n$ ), треугольные и альфа-структурированные борные тубулены обоих типов. Анализ ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  БНТ всех рассмотренных структурных модификаций позволил сделать вывод, что все они являются узкозонными полупроводниками или полуметаллами. Результаты расчетов основных характеристик борных нанотруб приведены в табл. 1.

Анализ зарядового состояния борных тубуленов установил их устойчивую симметрию – заряды на атомах бора практически нулевые.

Можно рассчитать концентрацию носителей заряда в собственных полупроводниках, к которым относятся рассмотренные нами БНТ, опираясь на известный формализм теории твердого тела [23] и используя формулу:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_F - E_C)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $m_n^*$  – эффективная масса электрона;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $E_F$  – энергия уровня Ферми;  $E_C$  – энергия дна зоны проводимости. Как известно, эффективная масса определяется кривизной зависимости  $E(k)$ . В нашем расчетном методе энергетический спектр строится для точки  $k = 0$ , когда эффективная масса электрона фактически совпадает с массой свободного электрона. В результате для

Таблица 1

Основные геометрические и электронно-энергетические характеристики борных нанотрубок различных структурных модификаций и типов

Тип БНТ	$n$	Количество трансляций	Межатомное расстояние В-В, Å	Энергия деформации $E_{\text{деф}}$ , эВ	Ширина запрещенной зоны $\Delta E_g$ , эВ
<b>Гексагональные БНТ</b>					
$(n, n)$	4	4	1,40	69,01	0,07
	5	4		68,91	0,04
	6	4		68,14	0,90
	9	3		68,07	0,02
	11	2		67,34	0,35
	12	2		68,33	0,22
$(n, 0)$	4	4	1,40	67,85	0,27
	5	4		67,80	0,02
	6	4		67,88	0,20
	8	3		67,92	0,01
	12	2		69,03	0,02
<b>Триангулярные БНТ</b>					
$(n, n)$	4	4	1,76	58,24	0,02
	6	2		28,22	0,33
	8	2		31,59	0,03
	10	–		30,58	–
	12	–		18,99	–
$(n, 0)$	3	4	1,76	106,52	0,87
	6	2		70,35	0,35
	8	2		43,74	0,01
	9	1		29,52	0,02
	10	1		27,88	1,68
	12	1		27,31	0,92
<b>Альфа-структурированные БНТ</b>					
$(n, n)$	4	1	1,74	29,32	0,33
	6	1		10,03	0,03
	8	–		6,61	–
	10	–		14,14	–
	12	–		3,82	–
$(n, 0)$	3	4	1,74	60,99	1,57
	6	3		22,90	0,0
	9	2		13,41	0,0
	12	1		8,66	0,0

БНТ нами получено значение концентрации основных носителей:  $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Это значение позволяет утверждать, что БНТ малого диаметра в смысле проводимости являются системами, близкими к металлам, для которых концентрация носителей  $\sim 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

## 2. Особенности адсорбции атомарного водорода на поверхности БНТ различных модификаций

Особый интерес представляют сорбционные свойства нанотубулярных структур, определяющие многие возможные сферы их применения. Важное значение имеет проблема гидрогенизации поверхностных структур за счет адсорбции водорода. Известно также, что адсорбция

атомарного водорода является способом создания носителя заряда (протона) на поверхности углеродного [24], гексагонального борного [20; 25–27] и бороуглеродного [28; 29] тубуленов и обеспечивает появление протонной проводимости в этих системах.

Нами исследованы различные варианты ориентации адсорбирующегося атома (адатома) водорода относительно поверхности БНТ (рис. 2).

Для трубок с триангулярной структурой рассматривались варианты I и II ориентации адсорбирующегося атома H относительно поверхности борных нанотрубок, а для  $\alpha$ -структурированной БНТ – варианты I, II и III. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением атома водорода к поверхности борного тубулена в указанных выше позициях (вариантах). Ввиду

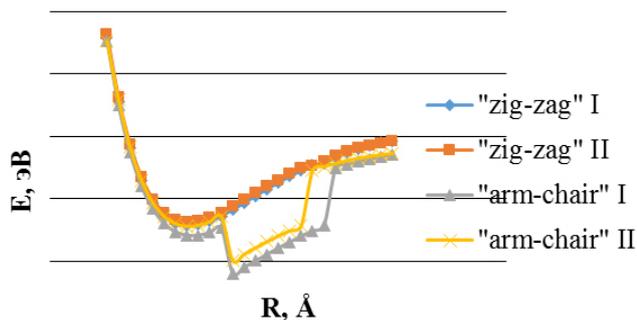


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной нанотрубки треугольной структуры типов «zig-zag»(6, 0) и «arm-chair»(6, 6) для двух вариантов расположения водорода: I) над атомом бора в центре гексагона и II) над атомом бора гексагона

локальности процесса адсорбции для расчетов целесообразно использовать метод молекулярного кластера в рамках расчетной схемы MNDO. Несмотря на то что расчеты в рамках МК дают завышенные значения ширины запрещенной зоны систем, для качественного описания поведения проводимости этот метод пригоден [22]. Атом приближался вдоль нормали, проведенной к продольной оси трубки и проходящей либо через атомы бора (положения I и II на рис. 2), либо через фиктивный атом, помещенный в центр гексагона борных кластеров  $\alpha$ -структуры (положение III, рис. 2). Исследованы (6, 0) и (6, 6) борные нанотрубки.

Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов взаимодействия БНТ и адатомов водорода, отображающие особенности протекания процесса (рис. 3, 4). Анализ энергетических кривых установил, что адсорбция атомарного водорода на поверхности треугольных и альфа-структурированных борных нанотрубок возможна для вариантов I и II ориентации атомов Н, о чем свидетельствует наличие на кривых энергетических минимумов, а также позволил определить значения энергии адсорбции и расстояние адсорбции, соответствующие этим минимумам. В табл. 2 представлены основные характеристики процесса адсорбции атомарного водорода на поверхность треугольных и альфа-структурированных нанотрубок типов «zig-zag» и «arm-chair» для описанных выше вариантов ориентации атома Н относительно поверхности трубки. Для «arm-chair» нанотрубок обеих структурных модификаций на кривых имеются два характерных минимума, разделенные потенциальным барьером  $\Delta E$  (см. табл. 2). Однако первый минимум, в который попадает атомом Н

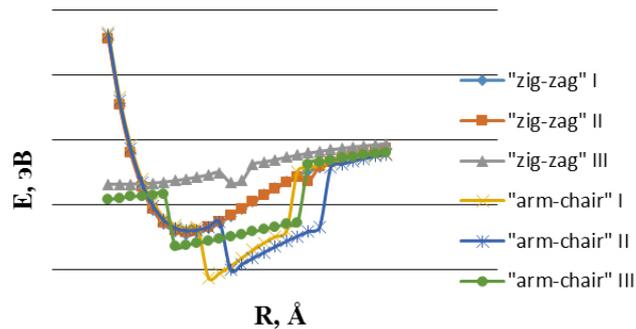


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью борной альфа-структурированной нанотрубки типов «zig-zag» (6, 0) и «arm-chair» (6, 6) для трех вариантов расположения водорода: I) над атомом бора в центре гексагона; II) над атомом бора гексагона; III) над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора

при приближении к поверхности нанотрубки, соответствует большей энергии адсорбции. Следовательно, именно это адсорбционное состояние будет энергетически более выгодным и, соответственно, более вероятным. В положении III для альфа-структурированных борных нанотрубок адсорбция происходит только для БНТ типа (6, 6), а для трубки (6, 0) энергетическая кривая взаимодействия оказывается в положительной области значений, что свидетельствует об отсутствии адсорбции атома водорода.

Анализ электронно-энергетического строения полученных комплексов «БНТ – атом Н» установил, что при адсорбции атомарного водорода на поверхность борных нанотрубок происходит изменение характера проводимости тубулена в сторону металлизации: ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  трубки с адсорбированным атомом водорода уменьшается по сравнению с чистой БНТ.

Анализ зарядового распределения в системах обнаружил, что во всех случаях реализуемой адсорбции происходит перенос электронной плотности с атома водорода на атомы бора нанотрубок, что доказывает факт образования протона при адсорбции Н на поверхность треугольной и альфа-структурированной БНТ. Это позволяет отнести борные нанотрубки рассмотренных структурных модификаций к протонпроводящим материалам.

Итак, выполненные исследования доказали, что борные нанотрубки различных структурных модификаций могут выступать в роли аккумуляторов водорода, а гидриды борных нанотрубок могут использоваться в качестве элементов наноэлектроники с переходом «узкозонный полупроводник – металл» (так называемые элементы

Таблица 2

Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхность триангулярных и  $\alpha$ -структурированных борных нанотрубок типов «zig-zag» и «arm-chair» для вариантов: I) над атомом бора в центре гексагона, II) над атомом бора гексагона, III) над свободным центром гексагона (для  $\alpha$ -структурированной нанотрубки);  $E_a$  – энергия адсорбции;  $R_a$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E$  – высота потенциального барьера;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны

Тип нанотрубки	Вариант ориентации атома Н	$E_{a1}$ , эВ	$R_{a1}$ , Å	$E_{a2}$ , эВ	$R_{a2}$ , Å	$\Delta E_g$ , эВ
«zig-zag» (6, 0) триангулярная	I	-2,17	1,2	–	–	0,82
	II	-1,90	1,2	–	–	0,82
	Чистая БНТ	–	–	–	–	1,80
«arm-chair» (6, 6) триангулярная	I	-2,92	1,2	-5,98	1,6	0,47
	II	-2,21	1,2	-4,96	1,6	0,26
	Чистая БНТ	–	–	–	–	1,66
«zig-zag» (6, 0) $\alpha$ -структурированная	I	-2,26	1,2	–	–	0,30
	II	-2,15	1,2	–	–	0,29
	III	–	–	–	–	–
	Чистая БНТ	–	–	–	–	1,26
«arm-chair» (6, 6) $\alpha$ -структурированная	I	-1,81	1,2	-5,65	1,4	0,68
	II	-2,00	1,2	-5,04	1,6	0,32
	III	-3,22	1,1	–	–	0,42
	Чистая БНТ	–	–	–	–	0,90

с барьером Шотки), если полупроводящую борную нанотрубку с одного конца насытить атомами водорода, а другой конец оставить чистым.

### Заключение

Определены основные геометрические характеристики борных нанотрубок на основе квази-планарного гексагонального бора, триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок. Установлено, что БНТ малого диаметра являются эффективными в смысле проводимости системами, близкими к металлам по типу проводимости и числу основных носителей – электронов.

Исследован механизм адсорбции атома водорода на внешней поверхности борных нанотрубок различных структурных модификаций. Выяснено, что при адсорбции происходит перенос электронной плотности с атома Н на поверхность тубулена, что фактически свидетельствует об образовании свободного носителя положительного заряда – протона  $H^+$ .

Исследованы механизмы адсорбции атома водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок и определены наиболее предпочтительные места их присоединения. Обнаружено изменение про-

водимости получившихся гидридов борных нанотрубок в сторону металлизации по сравнению с состоянием чистой БНТ, что демонстрируется уменьшением ширины запрещенной зоны получившегося композита. Это обеспечит возможность применения борных нанотрубок и композитов на их основе в качестве новых элементов наноэлектронных устройств.

### Список литературы

1. Jemmis E.D., Jayasree E.G. Analogies between Boron and Carbon // Acc. Chem. 2003. Res. 36. P. 816–824.
2. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B20 as the embryo of single-walled boron nanotubes / B. Kiran [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. № 102. P. 961–964.
3. Yoke Khim Yap. B–C–N nanotubes and related nanostructures. London: Springer, 2009. 299 p.
4. First-principles study of the stability and electronic properties of sheets and nanotubes of elemental boron / K.C. Lau [et al.] // Chem. Phys. Lett. 2006. № 418. P. 549–554.
5. Lau K.C., Orlando R., Pandey R. Structure and stability of Mg-intercalated boron nanotubes and crystalline bundles // J. Phys. Condens. Matter. 2008. № 20. P. 125202.
6. Szwacki N. Boron fullerenes: a first-principles study // Nanoscale Res. Lett. 2008. № 3. P. 49.

7. New boron based nanostructured materials / I. Boustani [et al.] // *J. Chem. Phys.* 1999. № 110. P. 3176–3185.
8. Synthesis of pure boron single-wall nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* 2004. № 108. P. 3967–3969.
9. Evans M.H., Joannopoulos J.D., Pantelides S.T. Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures // *Phys. Rev. B.* 2005. № 72. P. 045434-1–6.
10. Kunstmann J., Quandt A. Broad boron sheets and boron nanotubes: an ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties // *Phys. Rev. B.* 2006. № 74. P. 035413-1–14.
11. Yang X., Ding Y., Ni J. Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability and electronic properties // *Phys. Rev. B.* 2008. № 77. P. 041402(R)-1–4.
12. Tang H., Ismail-Beigi S. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center Bonding // *Phys. Rev. Lett.* 2007. № 99. P. 115501–115504.
13. Singh A.K., Sadrzadeh A., Yakobson B. Probing properties of boron  $\alpha$ - tubes by abinitio calculations // *Nano Letters.* 2008. Vol. 8. № 5. P. 1314–1317.
14. Kunstmann J., Quandt A. Constricted boron nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2005. № 402. P. 21–24.
15. Evans M.H., Joannopoulos J.D., Pantelides S.T. Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004. Vol. 791. № 2. P. 1–6.
16. Chernozatetskii L.A., Sorokin P.B., Yakobson B.I. New boron barrelenes and tubulenes // *JETP Letters.* 2008. Vol. 87. № 9. P. 489–493.
17. Manuel P. Computational aspects of carbon and boron nanotubes // *Molecules.* 2010. № 15 (12). P. 8709.
18. The stability and mechanical properties of boron nanotubes explored through density functional calculations / L. Pan [et al.] // *Int. J. of Multiscale Computational Engineering.* 2010. № 2. P. 245–249.
19. Zaporotskova I.V., Perevalova E.V., Zaporotskova N.P. Boron nanotubes and their properties: semiempirical investigation. URL: <http://dx.doi.org/10.1051/esomat/200902037> 2009.
20. Zaporotskova I.V., Perevalova E.V., Zaporotskov P.A. Semi-empirical investigation of boron nanotubes and some structure modification on their base // *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures.* 2010. № 18. P. 579–166.
21. Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах // *Журнал физической химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 189–192.
22. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Волгоградский государственный университет, 2009. 456 с.
23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 79 с.
24. Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Запороцков П.А. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотруб: полуэмпирические исследования // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. № 4. С. 756–760.
25. Zaporotskova I.V., Perevalova E.V., Zaporotskova N.P. Boron nanotubes: sorption properties and proton conductivity // *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* 2011. Vol. 3. № 6. P. 850–855.
26. Запороцкова И.В., Перевалова Е.В., Запороцкова Н.П. Протонная проводимость нанотруб на основе бора // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* 2011. Т. 14. № 1. С. 100–106.
27. Адсорбция легких атомов на поверхности борных нанотруб / И.В. Запороцкова [и др.] // *Технология металлов.* 2010. № 10. С. 25–29.
28. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / I.V. Zaporotskova [et al.] // *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* 2013. Vol. 5. № 11. P. 1195–1200.
29. Адсорбция атомарного водорода на поверхности бороуглеродных нанотрубок / И.В. Запороцкова [и др.] // *Журнал общей химии.* 2013. Т. 83. № 8. С. 1351–1356.

---

## Quantumchemical analysis of interaction of atomic hydrogen with boron nanotubes of various structural modifications

*I.V. Zaporotskova, D.I. Polikarpov, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin*

This article presents the results of theoretical research of the influence of structural modifications of boron nanotubes on their electronic structure and conductive characteristics as well as the results of calculations of the sorption properties of single-walled boron nanotubes to atomic hydrogen. Features of external adsorption mechanisms of H atom on the surfaces of small diameter boron nanotubes with various configuration and the changes of a carrying-out and charging condition of the hydrogenated nanotube systems caused by these process are discussed. The calculations were performed using the models of ionic-built covalent cyclic cluster and molecular cluster using semi-empirical scheme MNDO.

**Keywords:** boron nanotubes, structural modifications, conductivity state, electron-energy structure, adsorption of atomic hydrogen.

---