

Протонная проводимость борных нанотубулярных систем*И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова, Д.И. Поликарпов*

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

В работе исследована возможность использования однослойных борных триангулярных и альфа-структурированных нанотрубок в качестве веществ, обладающих протонной проводимостью. Предложены и изучены различные способы миграции протона по поверхности однослойных нанотрубок при реализации двух возможных механизмов миграции – прыжкового и эстафетного. Проведены полуэмпирические квантовомеханические расчеты процесса переноса протона на внешней поверхности борных нанотрубок и построены профили поверхности потенциальной энергии, которые позволили рассчитать энергию активации перескока протона с одного атома бора поверхности на другой. Данная характеристика может быть использована для получения зависимости величины относительной проводимости нанотрубки от температуры.

Ключевые слова: борные триангулярные и альфа-структурированные нанотрубки, миграция протона, эстафетный и прыжковый механизмы, протонная проводимость, энергия активации.

Введение

Несмотря на то, что в настоящее время определился круг материалов, которые могут быть использованы в качестве твердых электролитов, обладающих специальными электрическими свойствами, по-прежнему продолжают поиски новых веществ, которые могут обладать протонной проводимостью. Эта задача является одним из приоритетных направлений развития современной физики и химии ввиду перспективности практического применения твердых протонпроводящих материалов.

К числу наиболее интересных и востребованных материалов в настоящее время относятся вещества в нанотубулярной форме. Текущий этап исследований нанотубулярных форм неорганических соединений и родственных наноматериалов определяется работами по поиску методов их получения, совершенствованию отдельных схем синтеза, усилиями по дальнейшему расширению числа веществ в нанотубулярной форме, изучению их свойств, а также попытками технологического применения этих наноматериалов.

Углеродные нанотрубки интенсивно изучались с момента их открытия [1–4]. В настоящее время определены основные сферы их практического применения. Достаточно хорошо изучены особенности их строения, электронно-энергетического состояния, исследованы композиты на их

основе [4]. Изучены особенности миграции протона по их поверхности [5]. К классу одномерных нанобъектов, помимо углеродных нанотрубок, относятся и нанотрубки на основе бора [6–15]. Установлено, что борные нанотрубки (БНТ) обладают более стабильными проводящими свойствами по сравнению с углеродными тубуленами, причем тип проводимости БНТ практически не зависит от их диаметра и хиральности. Теоретически доказана возможность существования борных нанотрубок трех модификаций. Это гексагональные, триангулярные и альфа-структурированные тубулены, различающиеся атомным упорядочением их поверхности [16]. К настоящему времени исследован процесс миграции протона по поверхности гексагональных борных нанотрубок [17; 18]. Исследования опирались на наиболее распространенное представление о том, что протон в твердом теле может перемещаться «эстафетно» путем перескоков от одного атома к другому. Можно предположить, что борные нанотрубки других типов атомного упорядочения и их гидраты также могут являться материалами, обладающими протонной проводимостью. В ходе выполнения расчетов в данной работе мы опирались на полученные ранее результаты исследований процессов адсорбционного взаимодействия атомарного водорода с однослойными борными нанотубуленами (БНТ), доказавшими факт образования протона в результате пере-

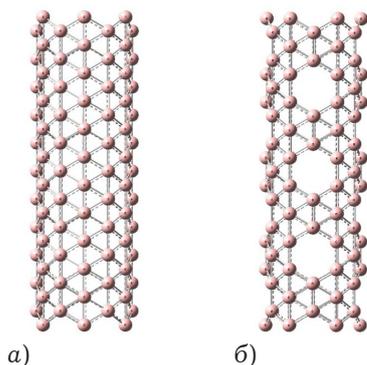


Рис. 1. Кластеры борных нанотрубок: а) борная треугольная (6, 0); б) борная альфа-структурированная (6, 6)

распределения электронной плотности при адсорбции Н [19].

В статье представлены результаты исследования продольной протонной проводимости однослойных борных треугольных и альфа-структурированных нанотрубок. В качестве объекта исследований были выбраны БНТ типа (6, 0). Расчеты выполнены полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием) [20] с использованием модели молекулярного кластера. Выбор метода расчета обусловлен достаточно хорошо согласующимися с экспериментом результатами изучения многих высокомолекулярных твердотельных структур.

Как указывалось в работах [5; 17; 18], возможны два механизма перемещения протона по поверхности нанотрубки: «прыжковый» и «эстафетный». «Прыжковый» механизм подразумевает такое движение протона, при котором он перемещается от одного атома наноструктуры к другому над двумя следующими друг за другом гексагонами. «Эстафетный» механизм представляет собой перемещение H^+ по поверхности нанотрубки от одного ее образующего атома до другого вдоль соединяющей их связи. Данные схемы движения удобно применять в случае для нанотубулярных структур, поверхность которых образована простыми гексагонами, поскольку в них возможно только два названных варианта миграции. Для треугольных и альфа-структурированных борных нанотрубок, структура которых усложняется присутствием дополнительных атомов в центрах гексагонов, количество возможных способов движения протона в рамках существующих механизмов возрастает.

В результате выполненных исследований были построены профили поверхности потенциаль-

ной энергии процессов миграции протона вдоль поверхности борных треугольных и альфа-структурированных тубуленов и проанализированы экстремумы этих кривых, что позволило определить энергии активации, необходимые для вычисления величины протонной проводимости нанотрубок.

1 Исследование процесса миграции протона по поверхности борных треугольных нанотрубок типа (6, 0)

Как уже упоминалось, более сложная геометрия поверхности треугольных и альфа-структурированных борных нанотрубок (примеры кластеров таких БНТ представлены на рис. 1) приводит к увеличению числа возможных способов миграции протона H^+ поверхности БНТ в рамках известных механизмов («прыжкового» и «эстафетного»). Нами рассмотрены десять способов перемещения H^+ , представленные на рис. 2. Варианты миграции I–VIII можно отнести к «эстафетному» механизму, поскольку перемещение протона происходит вдоль линий связи между атомами бора. Варианты миграции IX и X можно отнести к «прыжковому» механизму.

Процесс миграции моделировался пошаговым перемещением протона между двумя рассматриваемыми координатами – атомами бора поверхности кластера нанотрубки – с шагом, равным 0,1 Å. Расстояние между протоном и поверхностью выбиралось равным 1,2 Å, что соответствует расстоянию адсорбции атома водорода над атомами бора для случая треугольных и альфа-структурированных борных тубуленов (6, 0) [19]. Для всех рассмотренных вариантов были построены кривые потенциальной энергии процессов миграции протона по внешней поверхности борных тубуленов.

Анализ полученных в результате расчетов энергетических кривых процесса для всех способов миграции протона установил, что во всех случаях на кривых поверхностей потенциальной энергии (рис. 3) имеются потенциальные барьеры, которые отождествляется с энергией активации ($E_{акт}$). При миграции протона по пути I (рис. 2) на кривой наблюдаются 5 энергетических минимумов и 3 потенциальных барьера (рис. 3, а). Первая и последняя координаты на графике соответствуют атому бора, от которого начинается движение протона, и атому бора, на котором движение H^+ заканчивается. В на-

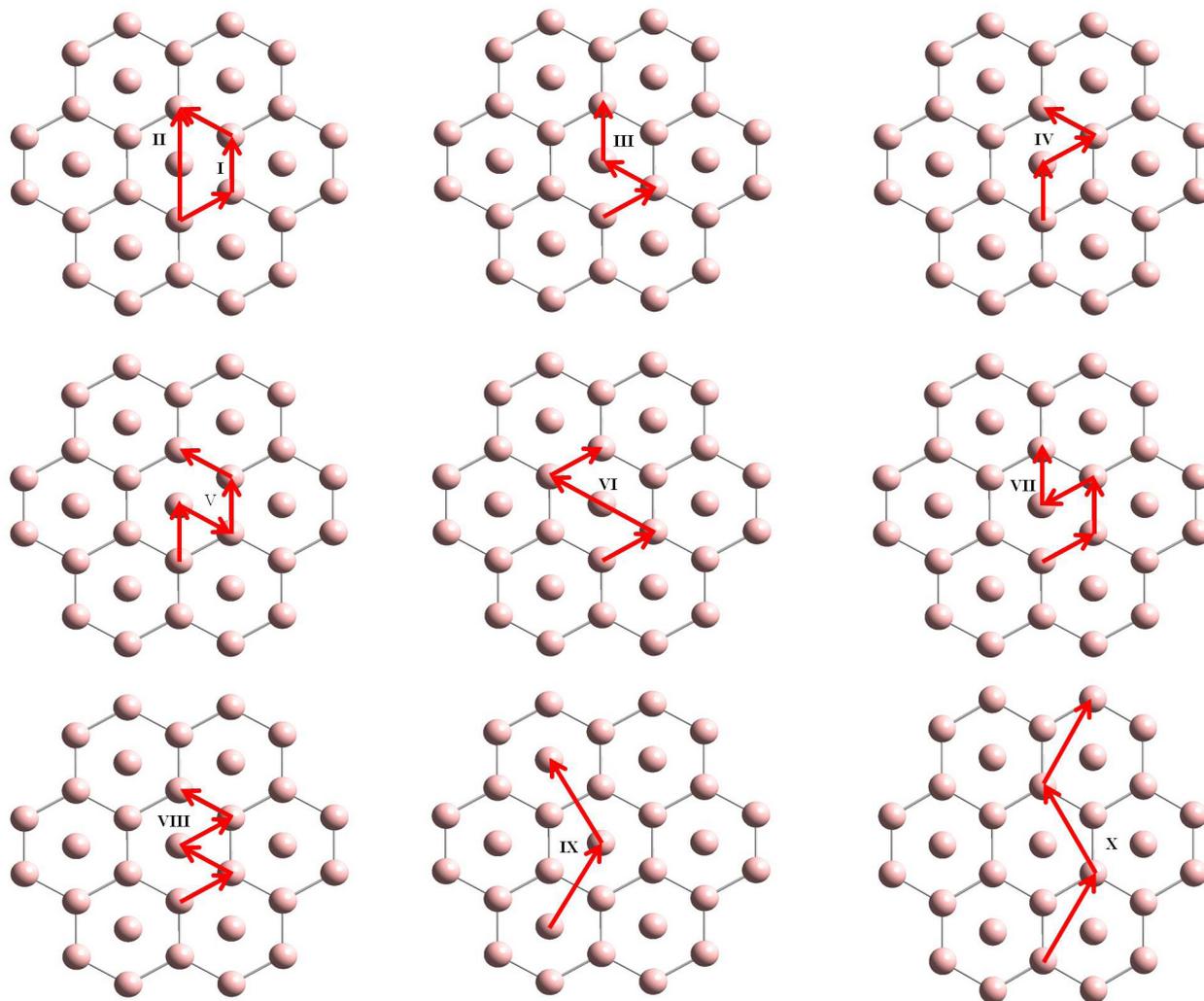


Рис. 2. Возможные варианты миграции протона по поверхности триангулярной борной нанотрубки

шем модельном эксперименте этим координатам соответствуют нулевые значения энергии, следовательно, данные положения являются энергетически эквивалентными. Два минимума энергии, находящиеся в отрицательной области, соответствуют области второго и третьего атомов бора на пути миграции протона. Они также являются энергетически эквивалентными, поскольку им соответствует одинаковая энергия. Эти минимальные значения энергии отвечают стационарным положениям протона на поверхности нанотрубки. При этом протону энергетически выгодней располагаться над атомами бора, находящимися на грани гексагона, расположенной параллельно оси нанотрубки. Потенциальные барьеры на кривых с точки зрения координат находятся на середине связи между атомами бора, между которыми происходит движение протона. Причем чем больше разность энергий стационарного состояния протона над двумя соседними атомами бора по пути его движения, тем больше по-

тенциальный барьер, и наоборот. Высота первого потенциального барьера составляет 1,16 эВ, второго – 0,20 эВ и третьего – 1,63 эВ.

При движении протона по пути II (рис. 2) протон H^+ проходит над тремя атомами бора триангулярного тубулена, включая тот, от которого начинается миграция. На энергетических кривых, соответствующих этому процессу, наблюдаются два потенциальных барьера: $E_{акт1} = 0,26$ эВ и $E_{акт2} = 0,94$ эВ (рис. 3, б). Аналогичные результаты получены для вариантов III-VIII миграции (рис. 3, в-з).

Миграция протона по пути IX характеризуется тем, что H^+ движется от одного атома бора, находящегося в центре гексагона, до другого, находящегося в центре следующего гексагона, пересекая при этом границы гексагонов (рис. 2). Расстояние между двумя конечными точками на пути протона, равное 3,05 Å, достаточно велико по сравнению с длиной связи между атомами бора в триангулярной нанотрубке, которая

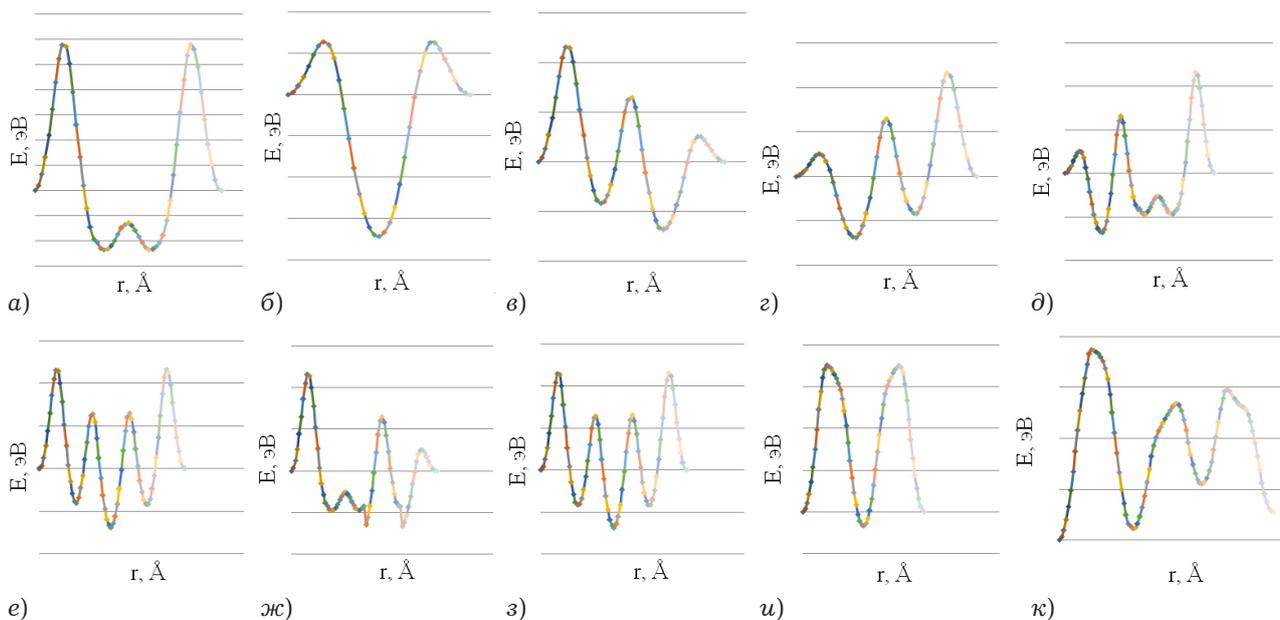


Рис. 3. Кривые поверхности потенциальной энергии миграции протона по поверхности треугольной борной нанотрубки (6, 0): а) путь I; б) путь II; в) путь III; г) путь IV; д) путь V; е) путь VI; ж) путь VII; з) путь VIII; и) путь IX; к) путь X

Таблица 1

Энергетические барьеры при миграции протона по поверхности треугольной борной нанотрубки типа (6, 0) для различных вариантов I–X пути: $E_{\text{акт}}$ – энергия активации; N – количество атомов бора, над которыми проходит протон при миграции

Вариант пути	Число атомов В	$E_{\text{акт1}}$, эВ	$E_{\text{акт2}}$, эВ	$E_{\text{акт3}}$, эВ	$E_{\text{акт4}}$, эВ
I	4	1,16	0,20	1,63	–
II	3	0,26	0,94	–	–
III	4	1,16	1,07	0,94	–
IV	4	0,26	1,34	1,58	–
V	5	0,26	1,33	0,20	1,63
VI	5	1,16	1,05	1,34	1,58
VII	5	1,16	0,17	1,30	0,92
VIII	5	1,16	1,07	1,34	1,58
IX	3	1,75	1,92	–	–
X	4	1,87	1,24	0,94	–

составляет 1,76 Å. Значения высот потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть H^+ , составляют $E_{\text{акт1}} = 1,75$ эВ и $E_{\text{акт2}} = 1,92$ эВ (рис. 3, и).

В случае перемещения H^+ по поверхности треугольной борной нанотрубки по пути X протон движется не вдоль линии связи, а через плоскость гексагона (рис. 2), что соответствует «прыжковому» механизму миграции. При этом он преодолевает три потенциальных барьера (рис. 3, к): $E_{\text{акт1}} = 1,87$ эВ, $E_{\text{акт2}} = 1,24$ эВ и $E_{\text{акт3}} = 0,94$ эВ.

Результаты исследования миграции протона по другим вариантам направлений приведены в таблице 1, в которой указывается число атомов бора, над которыми проходит H^+ в процессе своего перемещения по поверхности тубулена.

Анализ полученных результатов для миграции протона по поверхности треугольной борной нанотрубки установил следующее. Минимумы на профилях поверхности потенциальной энергии, отвечающие всем вариантам I–X движения протона, соответствуют стационарным позициям H^+ над атомами бора. Максимумы на

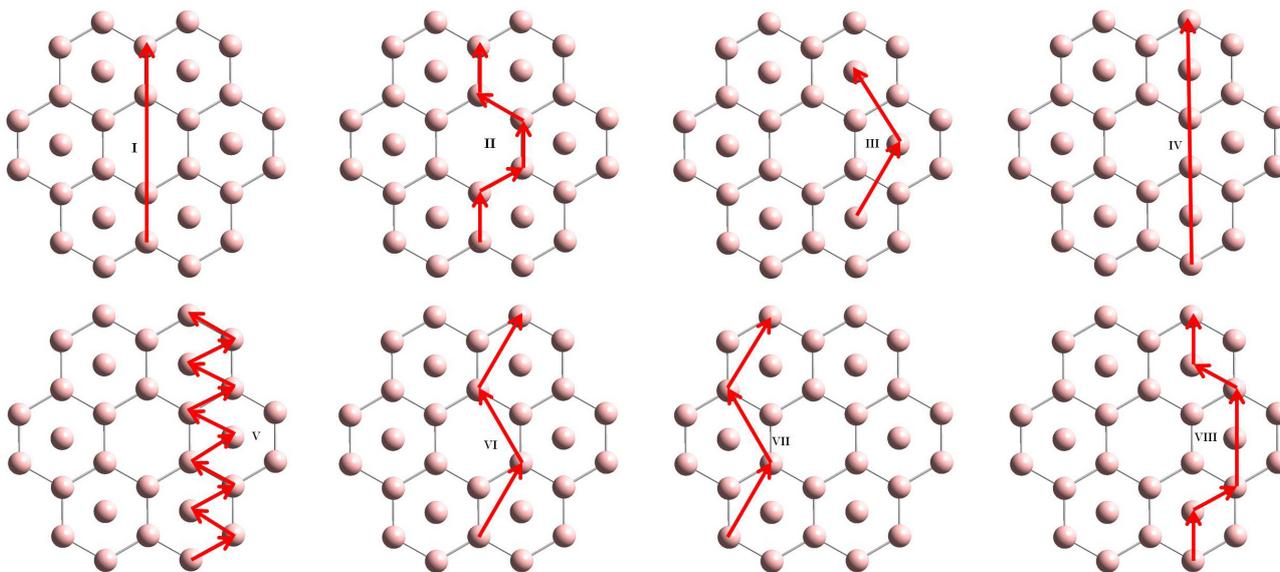


Рис. 4. Возможные варианты миграции протона по поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки

кривых энергии, отвечающих вариантам I–VIII движения протона, соответствуют позициям H^+ над центром связи В-В, вдоль которой происходит миграция, а для случаев IX и X – положениям протона на середине пути перехода H^+ от одного атома бора до другого. Энергетически более выгодным вариантом миграции является путь II, при движении по которому протон преодолевает наименьшее число потенциальных барьеров, причем высота наибольшего из них равна 0,94 эВ, что меньше величин барьеров для всех других вариантов миграции.

2 Исследование процесса миграции протона по поверхности борных альфа-структурированных нанотрубок типа (6, 0)

Рассмотрены различные варианты миграции протона по внешней поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки типа (6, 0), изображенные на рис. 4. Варианты II, IV, V и VIII можно отнести к «эстафетному» механизму, варианты III, VI, VII – к «прыжковому» механизму, а вариант I является объединением этих двух механизмов.

Были выполнены расчеты энергетических характеристик миграции протона, в результате чего построены энергетические кривые, описывающие процесс для всех рассмотренных вариантов I–VIII (рис. 5). Анализ кривых установил следующее. При миграции H^+ по пути I наблюдаются три потенциальных барьера: $E_{акт1} = 0,79$ эВ, $E_{акт2} = 3,87$ эВ, $E_{акт3} = 0,43$ эВ.

Высота второго наибольшая среди всех вариантов миграции протона как для триангулярной, так и для альфа-структурированной нанотрубки. Это можно объяснить тем, что, как было установлено ранее, минимальные значения энергии наблюдаются при прохождении протона над атомами бора. При миграции же по пути I протон движется через центр гексагона, в котором отсутствует атом бора, преодолевая при этом расстояние 3,48 Å между атомами В поверхности тубулена.

Анализ кривых для вариантов миграции VI и VII обнаружил их подобие, за исключением второй части, когда для варианта VI протон движется через гексагон, в центре которого отсутствует атом бора, а для варианта VII – атом В присутствует в центре гексагона. Наличие этого дополнительного атома приводит к тому, что высота потенциального барьера на этом участке пути понижается от 1,63 эВ для варианта VI до 0,92 эВ для варианта VII, то есть высота барьера изменяется на 0,71 эВ.

Результаты исследования характеристик для остальных вариантов миграции приведены в таблице 2.

Анализ полученных результатов выявил особенности, аналогичные случаю миграции протона по поверхности триангулярного борного тубулена. Энергетически более выгодным является путь IV движения H^+ по поверхности альфа-структурированной трубки, при котором протон движется вдоль прямой, параллельной оси тубулена. При этом протон движется от центра одного борного гексагона до центра другого,

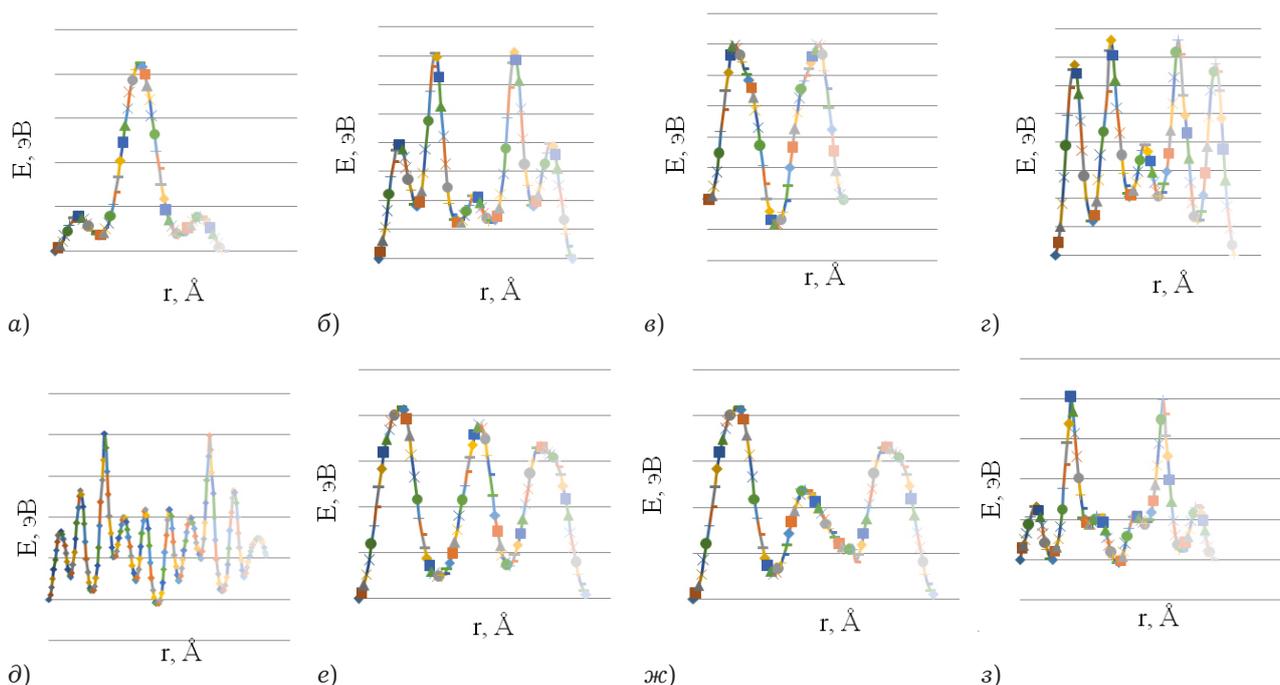


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии миграции протона по поверхности альфа-структурированного борного тубулена типа (6, 0): а) путь I; б) путь II; в) путь III; г) путь IV; д) путь V; е) путь VI; ж) путь VII; з) путь VIII

Таблица 2

Энергетические барьеры при миграции протона по поверхности альфа-структурированной борной нанотрубки типа (6, 0) для различных вариантов I–VIII пути: $E_{\text{акт}}$ – энергия активации; N – количество атомов бора, над которыми проходит протон при миграции

Вариант	N	$E_{\text{акт1}}$, эВ	$E_{\text{акт2}}$, эВ	$E_{\text{акт3}}$, эВ	$E_{\text{акт4}}$, эВ	$E_{\text{акт5}}$, эВ	$E_{\text{акт6}}$, эВ	$E_{\text{акт7}}$, эВ	$E_{\text{акт8}}$, эВ	$E_{\text{акт9}}$, эВ	$E_{\text{акт10}}$, эВ
I	4	0,79	3,87	0,43	–	–	–	–	–	–	–
II	6	0,79	1,06	0,18	1,16	0,41	–	–	–	–	–
III	3	0,99	1,16	–	–	–	–	–	–	–	–
IV	6	0,67	0,64	0,18	0,55	0,55	–	–	–	–	–
V	11	0,82	1,04	1,89	0,45	0,83	1,13	0,75	1,50	1,22	0,48
VI	4	2,08	1,63	1,30	–	–	–	–	–	–	–
VII	4	2,08	0,92	1,26	–	–	–	–	–	–	–
VIII	7	0,67	2,01	0,09	0,58	1,54	0,53	–	–	–	–

в которых присутствует дополнительный атом бора, а также вдоль граней гексагонов, в центре которых отсутствует атом В, причем данные гексагоны чередуются. Прямолинейность пути сохраняется, а протон H^+ не пересекает пустые гексагоны (без атома бора в центре). Из-за этого высоты потенциальных барьеров, которые преодолевает протон при миграции, минимальны.

Заключение

Предложены и исследованы десять возможных вариантов миграции протона по внешней поверхности триангулярной борной нанотрубки

(6, 0), соответствующие «эстафетному» и «прыжковому» механизмам. Установлено, что наиболее выгодным вариантом миграции является движение протона по прямолинейному пути II, соответствующему «эстафетному» механизму, через центр борного гексагона. При этом число потенциальных барьеров, которые преодолевает протон, и их высоты оказываются наименьшими по сравнению со всеми остальными рассмотренными вариантами миграции.

Предложены и исследованы восемь возможных вариантов миграции протона по внешней поверхности альфа-структурированной борной

нанотрубки (6, 0), соответствующие «эстафетному» и «прыжковому» механизмам. Установлено, что наиболее выгодным вариантом миграции является движение протона по пути IV, соответствующему «эстафетному» механизму, при котором H^+ движется вдоль прямой, параллельной оси тубулена. Протон движется от центра одного борного гексагона до центра другого, в которых присутствует дополнительный атом бора, а также вдоль граней гексагонов, в центре которых отсутствуют атом В.

Доказана возможность реализации всех предложенных вариантов миграции протона для двух механизмов миграции H^+ и для триангулярной, и для альфа-структурированной борных нанотрубок (6, 0), рассмотренных в работе. Это обусловлено тем, что высоты потенциальных барьеров, преодолеваемых протоном, невелики и сравнимы с тепловой энергией kT . При этом более вероятным является «эстафетный» механизм переноса протона.

Построены кривые потенциальной энергии процессов переноса H^+ , иллюстрирующие механизмы возможной протонной проводимости; определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости БНТ.

Выполненные исследования доказали, что нанотрубки на основе бора могут быть отнесены к классу протонпроводящих материалов, что обеспечит новые интересные перспективы их использования в электронной технике.

Работа выполнена в рамках Государственного заказа Министерства науки и образования РФ (проект № 252) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант НК 15-48-02314/15).

Список литературы

- Saito R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. New Jersey: Imperial College Press, 1999. 251 p.
- Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
- Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 488 с.
- Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного университета, 2009. 456 с.
- Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Запороцков П.А. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотрубок: полуэмпирические исследования // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 4. С. 756–760.
- Yang X., Ding Y., Ni J. Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability and electronic properties // Phys. Rev. 2008. V. B77. P. 041402(R)1–4.
- Synthesis of pure boron single-wall nanotubes / D.Ciuparu [et al.] // J. Phys. Chem. 2004. V. B108. P. 3967–3969.
- 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. V. 418. P. 549–554.
- New boron based nanostructured materials / I. Boustani [et al.] // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3176–3185.
- Evans M.H., Joannopoulos J.D., Pantelides S.T. Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 045434-1–6.
- Kunstmann J., Quandt A. Broad boron sheets and boron nanotubes: an ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties // Phys. Rev. 2006. V. B74. P. 035413-1–14.
- Singh A.K., Sadrzadeh A., Yakobson B. Probing properties of boron α -tubes by ab initio calculations // Nano Letters. 2008. V. 8. № 5. P. 1314–1317.
- Chernozatoskii L.A., Sorokin P.B., Yakobson B.I. New boron barrelenes and tubulenes // JETP Letters. 2008. V. 87. № 9. P. 489–493.
- The stability and mechanical properties of boron nanotubes explored through density functional calculations / L. Pan [et al.] // Int. J. of Multiscale Computational Engineering. 2010. V. 2. P. 245–249.
- 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. V. 18. P. 579–166.
- Запороцкова И.В. Борные нанотрубки: структура и свойства. Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного университета, 2014. 258 с.
- Zaporotskova I.V., Perevalova E.V., Zaporotskova N.P. Boron nanotubes: sorption properties and proton conductivity // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3. № 6. P. 850–855.
- Запороцкова И.В., Перевалова Е.В., Запороцкова Н.П. Протонная проводимость нанотрубок на основе бора // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2011. Т. 14. № 1. С. 100–106.
- Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций / И.В. Запороцкова [и др.] // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2015. Т. 18. № 1. С. 44–49.
- Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899–4906.

Proton conductivity of boron nanotubular systems

I.V. Zaporotskova, N.P. Polikarpova, D.I. Polikarpov

We have studied the possibility of using single-layer boron triangular and alpha-structured nanotubes as substances with proton conductivity. Proposed and studied various ways to the migration of a proton on the surface of single-walled nanotubes in the implementation of the two possible mechanisms of migration - hopping and step-by-step. We conducted semi-empirical quantum-mechanical calculations of the proton transfer process on the outer surface of boron nanotubes and constructed surface profiles of potential energy, which allowed us to calculate the activation energy of the proton hopping from one boron atom of the surface to another. This feature can be used to obtain the dependence of the nanotube relative conductivity from the temperature.

Keywords: boron triangular and alpha-structural nanotubes, migration of proton, step-by-step and hopping mechanisms, proton conductivity, activation energy.

Неганов, В.А.

Теория и применение устройств СВЧ: учебн. пособие для вузов / В.А. Неганов, Г.П. Яровой; под ред. В.А. Неганова. – М.: Радио и связь, 2006. – 720 с.

ISBN 5-256-01812-4

В.А. Неганов, Г.П. Яровой

**ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ
УСТРОЙСТВ СВЧ**



УДК 621.396.67

ББК 32.840

Н 41

В учебном пособии рассматриваются методы проектирования и конструктивной реализации устройств СВЧ: линий передачи различных видов, резонаторов, согласующих и трансформирующих устройств, фильтров, фазовращателей, аттенюаторов, тройниковых соединений, направленных ответвителей, различных мостовых соединений, ферритовых устройств (вентилей, циркуляторов, фазовращателей) и СВЧ-устройств на полупроводниковых диодах (умножителей, смесителей, переключателей, выключателей). Приводятся примеры применения устройств СВЧ в радиосвязи, радиолокации, измерительной аппаратуре и т. д. В книгу вошел оригинальный материал, полученный авторами. Учебное пособие может использоваться как справочник по устройствам СВЧ.

Для специалистов в области теории и техники СВЧ, преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, студентов старших курсов радиотехнического и радиофизического профиля.