

УДК 543.183.123.7

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА И БАЗИСА РАСЧЕТА НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (4,4) РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ С ОТКРЫТЫМИ КОНЦАМИ**Е.В. Бутырская, С.А. Запрягаев, Л.С. Нечаева, А.А. Карпушин, Е.А. Измайлова***Воронежский государственный университет, Россия*
E-mail: bev5105@yandex.ru*Статья поступила 1 июля 2015 г.**С доработки — 27 июля 2015 г.*

Структура и электрические свойства углеродных нанотрубок с открытыми концами хиральности (4,4), состоящие из 5—15 сегментов, вычислены в рамках четырех квантово-химических моделей AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G. Обсуждаются размерные эффекты и влияние выбора модели на геометрию, энергию, энтальпию и энергию Гиббса образования (атомизации), заряд на атоме по Малликену, поляризуемость и прогнозируемые адсорбционные свойства нанотрубки.

DOI: 10.15372/JSC20160403

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, углеродные нанотрубки, размерные эффекты, структура углеродных нанотрубок, термодинамические характеристики, электрические свойства.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными материалами с очень широким спектром технологических приложений. Важнейшими объектами приложений являются наноэлектроника, сенсорная техника, технологии модификации свойств материалов. Уникальными характеристиками УНТ являются относительно низкий удельный вес, высокая пластичность, термическая стабильность, электрические, сорбционные, теплопроводные, прочностные свойства и т.п. Все это породило многочисленные исследования свойств как самих частиц, так и нанокмозитов, полученных легированием разнообразных материалов посредством введения в них УНТ. Многообразие углеродных нанотрубок, широкий диапазон их свойств и обширные возможности функционализации позволяют рассматривать УНТ как основу для создания материалов принципиально нового поколения. Поэтому с момента их получения [1] углеродные нанотрубки остаются объектом интенсивных исследований [2—8]. Для проведения реальных экспериментов на наноструктурированных объектах требуется сложная и дорогостоящая аппаратура. По этой причине особую роль приобретает численное моделирование таких объектов.

Актуальность моделирования при изучении свойств материалов с учетом их атомно-молекулярной структуры определяется тем, что позволяет найти адекватное решение задач при исследовании функциональных свойств, в том числе создаваемых с участием УНТ материалов. Установленные в процессе моделирования расчетные зависимости позволяют осуществлять проектирование новых материалов с заданными функциональными свойствами.

Для определения реакционной способности и эмиссионных свойств УНТ важно исследование свойств их конечных участков [9—13]. Наиболее распространенный способ такого исследования — кластерное приближение, при котором фрагмент УНТ изучается традиционными

методами квантовой химии. В этом случае для подавления граничных эффектов свободные валентности углерода дополняют одновалентными заместителями, например, атомами водорода или закрывают концы УНТ половинками фуллеренов [14]. Различные "шапочки" на концах УНТ образуются при использовании большинства методов их получения. Известно, что УНТ с концами, закрытыми половинками фуллеренов, являются стабильными структурами [15]. Такие структуры наблюдались методами полевой эмиссионной микроскопии [16]. Однако для заполнения УНТ, а также использования их в качестве сорбентов, нанокапилляров, нанореакторов необходимы открытые трубки, не содержащие "шапочек" [17]. Кресельные, зигзагообразные и хиральные УНТ с открытыми концами наблюдались методами полевой ионной и автоэлектронной микроскопии [18—20], однако такие нанотрубки менее исследованы. Данные УНТ получают, например, при механическом измельчении нанотрубок [21—23]. УНТ с открытыми концами имеют более высокую реакционную способность и, по-видимому, образуются в переходных состояниях разнообразных практически важных процессов с использованием УНТ. Для УНТ с открытыми концами число ближайших атомов углерода может быть равно двум, но атомы углерода могут образовывать двойные и тройные связи, и эти связи могут реализовываться на открытых концах УНТ. В [9] методом B3LYP/6-31G(d) исследована структура кресельной УНТ хиральности (4,4) с открытым концом и установлено, что пара электронов на оборванных связях соседних атомов углерода УНТ занимает связывающую π -орбиталь, следствием чего является образование тройной связи углерод—углерод на конце УНТ, имеющей меньшую длину по сравнению с внутренними связями C—C. Авторы [24], моделируя УНТ (6,6) методом LSDA в минимальном базисе, сделали вывод, что пара электронов на оборванных связях C—C занимает несвязывающую орбиталь. В этом случае тройная связь C—C на концах УНТ не образуется [9]. В [9] была изучена структура УНТ (4,4) с длиной 7,4 Å (6 сегментов). В настоящей работе исследованы размерные эффекты в УНТ хиральности (4,4) с открытыми концами с применением расчетных моделей AM1 [25], PM3 [26], LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G [27, 28].

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Начальные структуры УНТ для модельного эксперимента получены с использованием программы расчета координат атомов углерода в УНТ различной конфигурации. В основе программы лежит алгоритм вычисления координат атомов углерода при сворачивании графенового листа в нанотрубку. Расстояние между атомами углерода в неоптимизированных структурах составляло 1,421 Å. Оптимизацию структур проводили с использованием программы Gaussian 09 [29, 30]. Был проведен расчет 11 нанотрубок хиральности (4,4) с числом сегментов от 5 до 15 (длина УНТ в ангстремах равна числу сегментов, умноженных на 1,23). Все структуры оптимизировались с применением четырех расчетных моделей — AM1, PM3, LSDA/3-21G* и B3LYP/6-31G. Данные модели основаны на нерелятивистском гамильтониане и не учитывают в расчетах спиновую поляризацию. Учет спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия в гамильтониане при расчете исследуемых в данной работе свойств УНТ дает поправки порядка $(\alpha Z_{\text{эфф}})^2$, где $\alpha = 1/137$ — постоянная тонкой структуры; $Z_{\text{эфф}} < 2$ — эффективный заряд ядра атома углерода с учетом экранирования. Для атома углерода данные поправки незначительны, поэтому в работе не учитывались, как и в работе [9], где исследованы свойства концевых атомов углерода УНТ хиральности (4,4) длиной 6 сегментов без учета данных поправок. Для всех структур была выполнена проверка на отсутствие в ИК спектре мнимых частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изменения структурных и энергетических характеристик УНТ при изменении длины трубки и их зависимость от расчетной модели. На рис. 1 представлены значения длин связей в оптимизированных структурах кресельной УНТ (4,4), построенной из семи сегментов (длина трубки 8,61 Å). Как ясно из расчетов, самая короткая связь (~1,25 Å) расположена между концевыми атомами углерода УНТ, имеющими два ближайших соседа, немного более

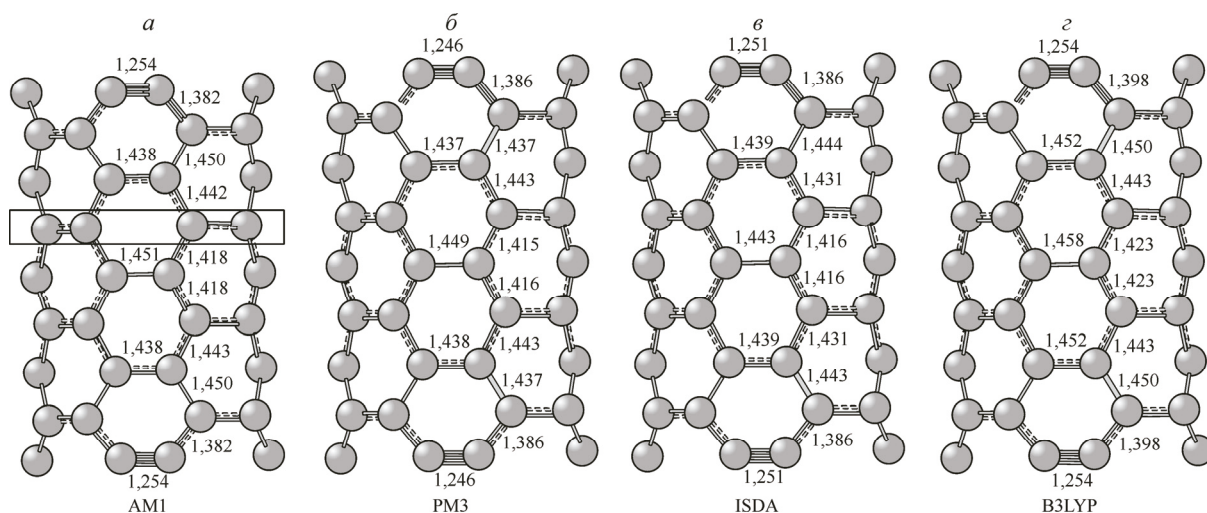


Рис. 1. Длины связей (Å) между атомами углерода в оптимизированной структуре УНТ хиральности (4,4) из семи сегментов, рассчитанные методами AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G. Прямоугольником выделен четвертый слой атомов углерода в УНТ, отсчет от верхнего концевой слоя

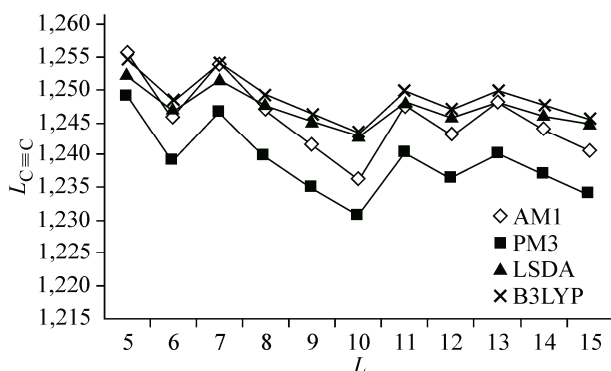
длинная связь ($\sim 1,38$ Å) характерна для концевых атомов углерода, имеющих три ближайших соседа (см. рис. 1, *a—г*). По мере удаления от концов к центру УНТ длины связей C—C увеличиваются. Аналогичные выводы установлены для всех исследованных УНТ. Концевые длины связей лишь на сотые доли ангстрема больше длины тройной связи C≡C ($\sim 1,2$ Å) и двойной связи C=C ($\sim 1,33$ Å) в химических соединениях. Это свидетельствует о перестройке структуры данной УНТ, расположения пары электронов оборванных связей на связывающей орбитали и образования тройной связи углерод—углерод на конце нанотрубки.

Из рис. 1 следует, что длины связей, рассчитанных методом AM1, для всех структур немного больше соответствующих длин связей, рассчитанных методом PM3; длины связей, рассчитанные методом B3LYP, больше соответствующих длин, рассчитанных методом LSDA.

Валентные углы в гексагоне, включающем тройную связь C≡C, приближенно равны 126, 109 и 120°, в соседних с ним и внутренних гексагонах — 118 и 119°. Углы менее чем на 1% изменяются в зависимости от расчетной модели. В целом все исследованные расчетные модели дают близкие значения длин связей и валентных углов УНТ (различие не превышает 1%).

На рис. 2 представлены длины тройных концевых углерод-углеродных связей как функции числа сегментов нанотрубки.

Из рис. 2 следует, что длина самой короткой концевой углерод-углеродной связи осциллирующим образом зависит от длины нанотрубки для всех расчетных моделей. Каждое значение $L_{C\equiv C}$ в последующем максимуме на данной кривой для $L \leq 11$ меньше предыдущего, при $L > 11$ длины $L_{C\equiv C_{\max}}$ близки между собой. Как правило, более короткую тройную связь труднее превратить в двойную, чем более длинную, поэтому в случае бездефектной нанотрубки реакци-



онная способность концевых атомов углерода УНТ к присоединению частиц также осциллирует с изменением длины УНТ. При этом самая короткая УНТ (5 сегментов) имеет самую длинную концевую связь C≡C, поэтому присоединение к открытым концам УНТ на данной нанотрубке должно быть более предпочтительным. Таким образом, увеличение

Рис. 2. Длина концевых тройных связей C≡C (Å) как функция числа сегментов нанотрубки

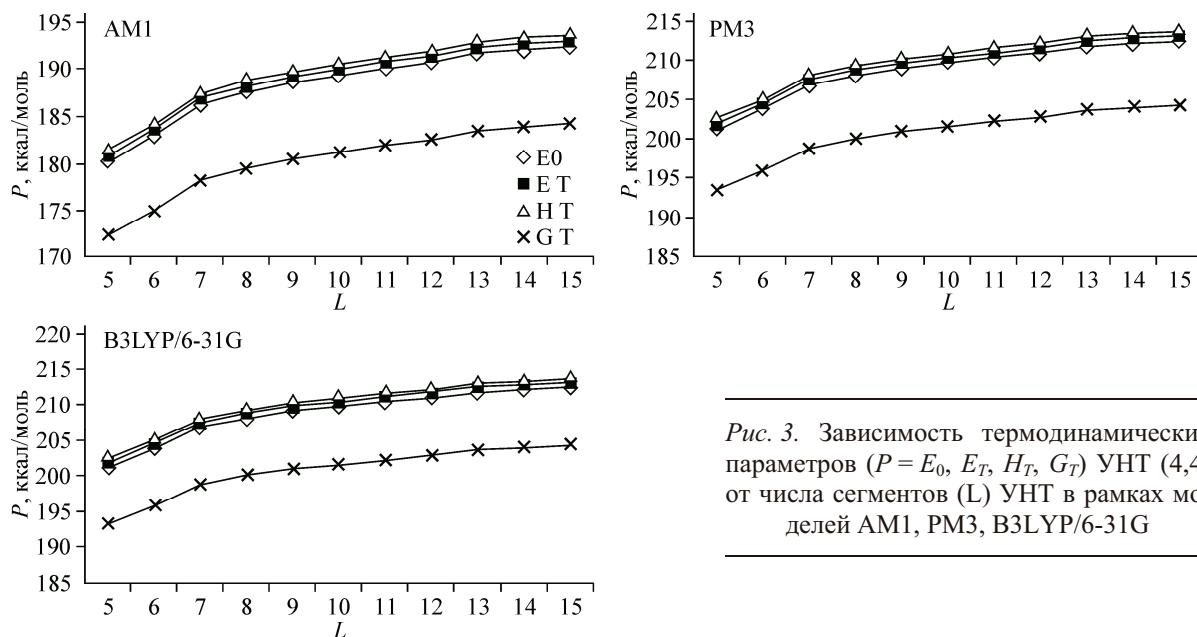


Рис. 3. Зависимость термодинамических параметров ($P = E_0, E_T, H_T, G_T$) УНТ (4,4) от числа сегментов (L) УНТ в рамках моделей AM1, PM3, B3LYP/6-31G

в сорбенте одной и той же массы концентрации коротких УНТ увеличивает способность к присоединению одних и тех же веществ. Это связано с тем, что, во-первых, имеется больше концов; во-вторых, значение $L_{C=C}$ в последующем максимуме на рис. 2 меньше предыдущего, что означает снижение вероятности хемосорбции.

Длины концевых связей $C\equiv C$ в методе PM3 меньше, чем при применении других расчетных моделей, а в методе AM1 лучше согласуются с результатами, полученными в рамках теории функционала плотности. Кривые на рис. 2, полученные различными методами, симбатны. Таким образом, для оценки характера зависимости длины концевых связей $C\equiv C$ от ее длины можно использовать менее ресурсоемкие полуэмпирические методы.

Образование тройных связей на конце УНТ свидетельствует, что реакции присоединения (хемосорбция) являются более вероятными на открытых концах УНТ, чем на боковой поверхности, что соответствует литературным данным [31]. Это также согласуется с известным фактом, что для ароматических соединений (бензол, нафталин, антрацен и др.) не характерны реакции присоединения, несмотря на их ненасыщенность. Но все же исследуемые УНТ не являются ароматическими углеводородами, а являются ароматическими системами с атомами углерода. Для фуллерена C_{60} реакции присоединения возможны, однако они осуществляются при специальных условиях [32]. Для графена реакции присоединения энергетически выгодны [33]. Однако выявлено, например, что в результате реакции гидрирования графена атомы углерода смещаются из плоскости вверх и вниз, приводя к структурам типа *кресло* или *ванна* [34]. Такие смещения, скорее всего, маловероятны в случае углеродных нанотрубок, поскольку последние являются замкнутыми структурами. Для УНТ более реакционноспособными считаются их дефектные места [31], одними из которых являются конечные участки трубок. Поэтому реакции присоединения к боковым стенкам и закрытым "шапками" концам УНТ возможны, хотя и менее вероятны, чем на открытых концах УНТ, однако адсорбцию на боковых стенках нельзя игнорировать вследствие большой площади боковой поверхности.

На рис. 3 представлены термодинамические параметры образования (атомизации) нанотрубки, приходящиеся на один углеродный атом, как функция числа сегментов УНТ: энергия (E_0, E_T — для двух температур $T = 0$ К и $T = 273$ К), энтальпия (H_T для $T = 273$ К) и энергия Гиббса (G_T для $T = 273$ К). Расчеты проведены в рамках моделей AM1, PM3, B3LYP/6-31G по формуле:

$$F = \frac{nF_C - F_{\text{полн}}}{n},$$

где $F = E_0$, E_T (H_T , G_T), $F_{\text{полн}}$ — полная энергия (энтальпия, энергия Гиббса) УНТ; F_C — энергия (энтальпия, энергия Гиббса) одного атома углерода; n — число атомов углерода в УНТ.

При расчете E_T в полную энергию УНТ и одного атома углерода добавлены колебательная, вращательная и поступательная термические поправки, отсутствующие для абсолютного нуля температур. Термодинамические функции с учетом термических поправок вычислены в программе Gaussian09 по формулам:

$$F_{\text{полн}} = \begin{cases} (E_{\text{elec}} + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}})_{\text{УНТ}} & \text{энергия,} \\ (E_{\text{elec}} + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + RT)_{\text{УНТ}} & \text{энтальпия,} \\ (E_{\text{elec}} + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + RT - TS)_{\text{УНТ}} & \text{энергия Гиббса;} \end{cases}$$

$$F_C = \begin{cases} (E_{\text{elec}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}})_C & \text{энергия,} \\ (E_{\text{elec}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + RT)_C & \text{энтальпия,} \\ (E_{\text{elec}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + RT - TS)_C & \text{энергия Гиббса,} \end{cases}$$

где E_{elec} , E_{vib} , E_{rot} , E_{trans} — электронная, колебательная, вращательная энергии и энергия поступательного движения соответственно; ZPE — энергия нулевых колебаний:

$$ZPE = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_i,$$

где $\sum_i \nu_i$ — сумма частот всех нормальных колебаний УНТ.

С увеличением длины нанотрубки имеется общая тенденция увеличения всех термодинамических функций, приходящихся на один атом углерода, что свидетельствует об упрочнении углерод-углеродных связей при увеличении длины нанотрубки. Результаты расчета методами PM3 и B3LYP/6-31G близки между собой. Значения термодинамических свойств, полученные в рамках метода AM1, меньше значений, рассчитанных методами PM3 и B3LYP/6-31G.

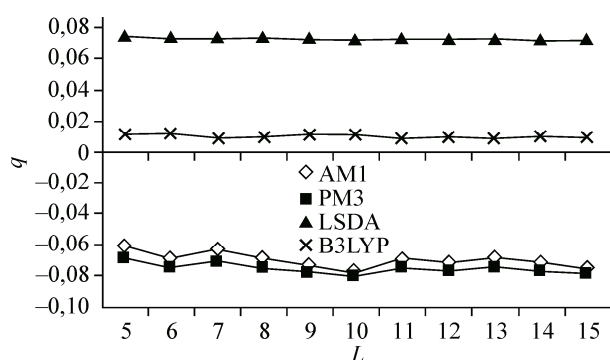
Анализ изменений электрических свойств УНТ при изменении длины УНТ и их зависимость от расчетной модели. В качестве электрических свойств УНТ исследовались заряды на атомах по Малликену, дипольный момент и поляризуемость.

В результате анализа зарядов по Малликену на атомах углерода всех исследованных нанотрубок установлено следующее:

1. Заряды всех атомов углерода, принадлежащих одному слою (выделен прямоугольником на рис. 1 и рис. 5), одинаковы.

2. Для всех расчетных моделей величина модуля заряда на атоме по Малликену составляет сотые доли модуля заряда электрона, что обусловлено одинаковостью электроотрицательностей атомов углерода в УНТ.

3. Заряды на концевых атомах углерода в полуэмпирических расчетных моделях AM1 и PM3 отрицательны, по модулю данные значения несколько больше в модели PM3. Заряды на концевых атомах углерода в моделях теории функционала плотности LSDA и B3LYP положительны,



их значение в модели LSDA в ~7 раз больше значения в модели B3YP. В модели B3LYP значение модуля заряда на атомах углерода во всех структурах имеет наименьшее значение (~0,01) по сравнению с другими моделями (рис. 4).

Рис. 4. Заряды по Малликену на концевых атомах углерода УНТ хиральности (4,4) как функции числа сегментов нанотрубки, вычисленные в рамках моделей AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G

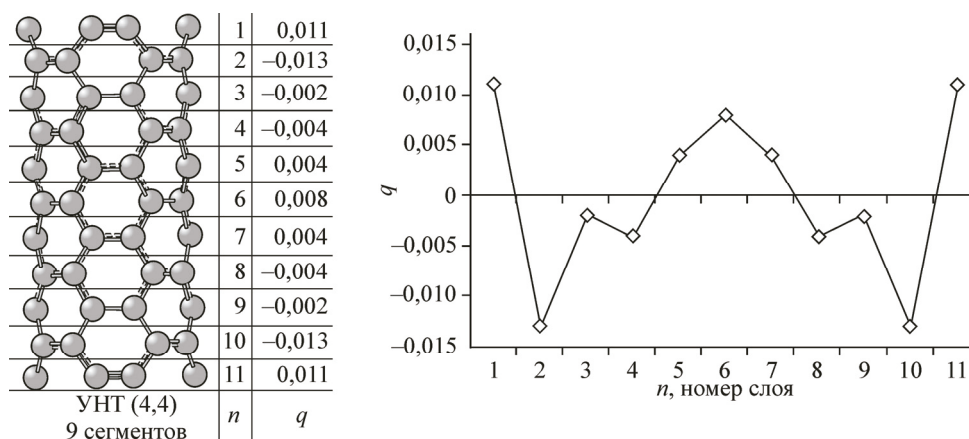


Рис. 5. Распределение зарядов на атомах по Малликену в УНТ (4,4) из девяти сегментов в зависимости от номера слоя n (отсчет n от одного из концов УНТ), модель B3LYP/6-31G

4. Заряды на концевых атомах углерода незначительно меняются при изменении длины нанотрубки.

5. При удалении от концов УНТ к центру заряды на атомах изменяются следующим образом: для всех длин и всех методов заряд на атомах второго слоя, ближайшего к концевому, противоположен по знаку заряду концевой слоя. Величины зарядов на атомах остальных внутренних слоев, расположенных ближе к центру, меньше по модулю, чем модули зарядов двух крайних слоев (рис. 5).

6. Чередования знаков зарядов слоев не наблюдается: обычно два или три соседних слоя имеют одинаковый знак заряда (см. рис. 5). Каждый слой УНТ (4,4) содержит 16 атомов С. Все исследованные УНТ приближенно представляют собой цилиндры, поверхность которых может быть разбита на кольца, знаки зарядов которых чередуются. Концевое кольцо включает один слой атомов углерода, остальные, как правило, несколько слоев. Величина модуля заряда каждого кольца приблизительно равна 0,1 модуля заряда электрона (суммарный заряд всех атомов углерода одного кольца).

Таким образом, величина заряда на атоме углерода исследованных УНТ зависит от выбора расчетной модели, более близкими являются результаты, полученные AM1 и PM3 методами, величины зарядов на атомах имеют порядок сотых долей заряда электрона.

Незначительная величина модуля заряда на атомах углерода в УНТ электрона означает, что в УНТ нет мест, предпочтительных для атаки нуклеофилами или электрофилами.

Все рассчитанные УНТ имеют дипольный момент равный 0. Это означает, что физическая адсорбция частиц на УНТ посредством ориентационных взаимодействий отсутствует. Для оценки возможности физической адсорбции частиц на УНТ посредством индукционных и дисперсионных взаимодействий необходим расчет поляризуемости УНТ.

В таблице представлены зависимости компонент тензора поляризуемости рассчитанных УНТ для различных расчетных моделей от числа сегментов УНТ. В общем случае составляющие дипольного момента μ_x , μ_y , μ_z являются линейными функциями компонент E_x , E_y , E_z напряженности поля:

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad i, j = x, y, z.$$

Совокупность величин α_{ij} образует тензор поляризуемости. Этот тензор симметричный, т.е. $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, и, следовательно, определяется шестью составляющими α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{yx} , α_{zy} , α_{zx} .

На рис. 6 представлены графики зависимости продольной компоненты тензора поляризуемости α_{xx} (ось 0x направлена вдоль оси нанотрубки) от числа сегментов УНТ. Продольная компонента характеризует способность УНТ приобретать индуцированный дипольный момент УНТ μ_x вдоль ее оси под действием электрического поля E_x . Аналогично определяются перпендикулярные компоненты тензора поляризуемости α_{yy} и α_{zz} .

Компоненты тензора поляризуемости УНТ (4,4), рассчитанные в рамках
квантово-химических моделей AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G

L	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
AM1						
5	478,358	0,000	382,604	0,000	0,000	382,604
6	618,811	0,000	422,617	0,000	0,000	422,617
7	972,484	0,000	516,435	0,000	0,000	516,435
8	1153,516	0,000	556,175	0,000	0,000	556,175
9	1275,115	-71,061	619,11	-224,321	24,020	687,328
10	1177,995	-186,441	883,349	-327,714	288,228	835,343
11	1693,991	91,523	823,177	-213,823	-395,017	737,541
12	2075,434	0,000	740,927	-0,006	-2,743	740,932
13	2622,512	-10,430	819,151	-137,346	0,794	829,551
14	2911,058	0,000	870,321	0,000	0,000	870,321
15	2544,6	213,712	1236,342	-472,224	-793,310	1053,542
PM3						
5	452,678	0,000	389,665	0,000	0,000	384,545
6	610,223	0,000	424,129	0,000	0,000	424,129
7	968,916	-0,005	519,926	0,003	-0,002	519,907
8	1134,853	0,000	559,236	0,000	0,000	559,236
9	1247,547	22,337	622,561	345,755	17,670	888,834
10	1480,617	23,487	676,176	-138,580	-4,043	699,344
11	1627,069	-16,900	692,613	462,334	-9,201	692,533
12	1362,561	-313,150	905,125	-558,802	283,842	1252,566
13	2573,934	0,000	824,622	0,000	0,000	824,622
14	2053,741	393,019	1248,529	699,106	661,834	1291,616
15	3066,944	-108,668	933,019	925,190	-62,801	1467,701
LSDA/3-21G*						
5	484,51	0,001	386,036	0,002	0,000	386,036
6	640,747	0,000	427,089	0,000	0,000	427,089
7	1033,216	0,000	524,932	0,000	0,000	524,932
8	1275,356	0,000	565,958	0,000	0,000	565,958
9	1555,365	0,000	616,236	0,000	0,000	616,236
10	1867,775	0,000	669,016	0,000	0,000	669,016
11	2167,193	0,000	701,72	0,000	0,000	701,72
12	2544,624	0,000	749,755	0,000	0,000	749,755
13	3351,996	0,000	836,467	0,000	0,000	836,467
14	3832,039	0,000	882,927	0,000	0,000	882,927
15	4363,347	0,000	932,902	0,000	0,000	932,902
B3LYP/6-31G						
5	500,261	0,001	401,933	0,000	0,000	401,933
6	658,192	0,000	444,896	0,000	0,000	444,896
7	1050,601	0,000	546,529	0,000	0,000	546,529
8	1290,66	0,000	589,723	0,000	0,000	589,723
9	1565,225	0,000	642,608	0,000	0,000	642,608
10	1867,248	0,000	698,441	0,000	0,000	698,441
11	2168,757	0,000	731,2	0,000	0,000	731,2
12	2530,544	0,000	781,765	0,000	0,000	781,765
13	3324,802	0,000	871,75	0,000	0,000	871,75
14	3786,114	0,000	920,962	0,000	0,000	920,962
15	4277,86	0,000	973,637	0,000	0,000	973,637

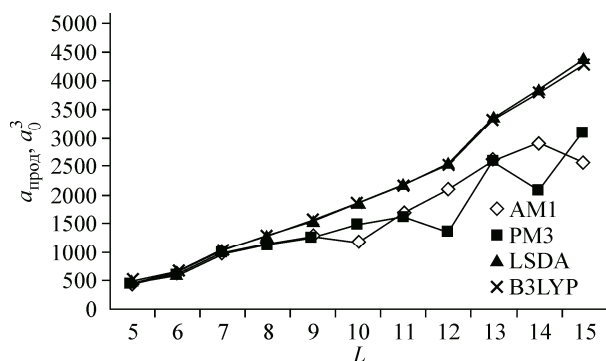


Рис. 6. Зависимость продольной α_{xx} поляризуемости УНТ хиральности (4,4) от числа сегментов УНТ в рамках моделей AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G (a_0 — борковский радиус)

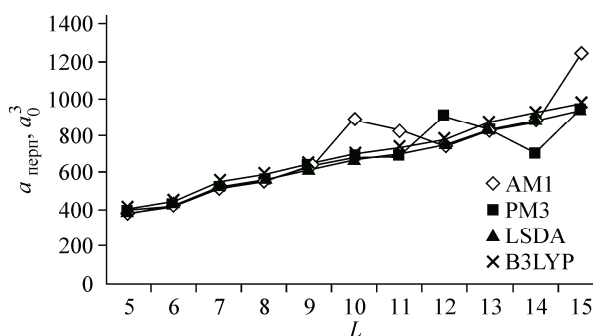


Рис. 7. Зависимость перпендикулярной α_{yy} поляризуемости УНТ хиральности (4,4) от числа сегментов УНТ в рамках моделей AM1, PM3, LSDA/3-21G*, B3LYP/6-31G

Наибольшее значение по данным расчета имеет компонента α_{xx} , характеризующая поляризуемость вдоль оси нанотрубки под действием поля, направленного вдоль этой оси (продольная составляющая). Таким образом, π -электронное облако УНТ наиболее подвижно вдоль оси нанотрубки и менее подвижно в направлении, перпендикулярном ее оси. Это различие увеличивается при увеличении длины УНТ: отношение продольной составляющей к перпендикулярной составляющей поляризуемости существенно увеличивается при увеличении длины нанотрубки. Следовательно, при наложении электрического поля смещение электронной плотности и увеличение дипольного момента в направлении оси нанотрубки является наиболее существенным. Вследствие этого адсорбционная способность концов УНТ посредством физической адсорбции также должна быть выше, чем для боковых стенок. Результаты полуэмпирических методов согласуются с результатами теории функционала плотности для длин нанотрубки (5, 6, 7 и 8 сегментов), при дальнейшем увеличении длины УНТ количественное расхождение полуэмпирических методов с теорией функционала плотности увеличивается (см. рис. 6 и 7). Для УНТ из 9, 10, 11, 12 (PM3), 13 и 15 сегментов полуэмпирические методы приводят к качественно некорректному результату (отсутствие равенства нулю недиагональных элементов поляризуемости, неравенство компонент поляризуемости α_{yy} и α_{zz}) (см. таблицу).

Большая величина поляризуемости УНТ означает, что электрические поля ионов и диполей молекул будут их сильно поляризовать и между ионами (полярными молекулами) и УНТ возникнет индукционное взаимодействие. Это подтверждается достаточно сильной адсорбцией катионов на УНТ [35]. Кроме того, возможна адсорбция нейтральных молекул посредством дисперсионных взаимодействий.

ВЫВОДЫ

1. Влияние выбора расчетной модели на результаты расчета. Длины связей C—C и валентные углы в УНТ (4,4), полученные в рамках исследованных расчетных моделей отличаются не более чем на 1%. Термодинамические параметры образования (атомизации) УНТ, приходящиеся на один атом углерода в исследованных нанотрубках, полученные разными методами, различаются не более чем на 10%. Заряды на атомах УНТ чувствительны к выбору расчетной модели: их значение на концевых атомах УНТ в рамках полуэмпирических методов отрицательно, в рамках теории функционала плотности — положительно. Расчет поляризуемости в рамках полуэмпирических методов согласуется с теорией функционала плотности для длин нанотрубки не более 8 сегментов, при дальнейшем увеличении длины УНТ количественное расхождение полуэмпирических методов с теорией функционала плотности увеличивается.

2. Размерные эффекты. Длина концевой углерод-углеродной связи осциллирующим образом зависит от длины нанотрубки для всех расчетных моделей. Величины зарядов на атомах углерода по Малликену практически не зависят от длины УНТ. Абсолютная величина заряда на атомах C незначительна — сотые доли модуля заряда электрона. С увеличением длины нано-

трубки имеет место общая тенденция увеличения энергии, энтальпии и энергии Гиббса, приходящихся на один атом углерода. Это обусловлено увеличением делокализации π -электронов, приводящим к увеличению устойчивости УНТ при увеличении ее длины.

3. Адсорбционные свойства. Адсорбция на открытых концах УНТ более вероятна, чем на закрытых фуллереновыми шапками концах и боковых поверхностях УНТ, и данное свойство имеет место для всех длин исследованных УНТ. Способность концевых атомов углерода исследованных УНТ к присоединению частиц посредством хемосорбции осциллирует с изменением длины УНТ. Хемосорбция на открытых концах УНТ наиболее вероятна на самых коротких из исследованных УНТ (5 сегментов).

В бездефектных УНТ нет мест, предпочтительных для атаки нуклеофилами или электрофилами, физическая адсорбция частиц на идеальных УНТ посредством ориентационных взаимодействий отсутствует, высокую вероятность имеет физическая адсорбция на УНТ ионов, а также полярных и неполярных молекул посредством индукционных и дисперсионных взаимодействий, при этом физическая адсорбция на концах УНТ более вероятна, чем на боковой поверхности в силу соотношения между продольной и поперечной компонентами тензора поляризуемости.

Работа поддержана ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы", соглашение № 14.574.21.0112 от 21.10.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. // Nature. – 1991. – **354**. – P. 56.
2. Vaughan R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // Science. – 2002. – **297**, № 5582. – P. 787.
3. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. – М.: Бином Лаб. Знаний, 2011.
4. Saito R. Physical Properties of Carbon Nanotubes. – London: Imperial College Press, 1998.
5. Харламова М.В. // Успехи физ. наук. – 2013. – **183**, № 11. – С. 1145.
6. Бадамынина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. – 2010. – **79**, № 11. – С. 1027.
7. Иржак В.И. // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 8. – С. 819.
8. McNally T., Potschke P. Polymer carbon nanotube composites: preparation, properties and applications. – UK, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.
9. Hou S., Shen Z., Zhao X. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **373**. – P. 308.
10. Han S., Lee M.H., Ihm J. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**, N 8. – P. 085405.
11. Tada K., Watanabe K. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – **88**, N 12. – P. 127601.
12. Bonard J.-M., Stockli T., Maier F. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **81**, N 7. – P. 1441.
13. Han S., Ihm J. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, N 15. – P. 9986.
14. Yumura T., Hirahara K., Bandow S. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **386**. – P. 38.
15. De Vita A., Charlier J.-Ch., Blasee X. et al. // Appl. Phys. A. – 1999. – **68**, N 3. – P. 283.
16. Dean K.A., Chalamala B.R. // J. Appl. Phys. – 1999. – **85**, N 7. – P. 3832.
17. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Логос, 2006.
18. Lovall D., Buss M., Grangard E. et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, N 8. – P. 5863.
19. Xue Z.Q., Liu W.M., Hou S.M. et al. // Mater. Sci. Eng. C. – 2000. – **16**, N 1-2. – P. 17.
20. Liu W., Hou S., Zhang Z. et al. // Ultramicroscopy. – 2003. – **94**, N 3-4. – P. 175.
21. Solhy A., Machado B.F., Beausoleil J. et al. // Carbon. – 2008. – **46**. – P. 1194–1207.
22. Pierard N., Fonseca A., Konya Z. et al. // ChemPhysLett. – 2001. – **335**. – P. 1.
23. Maurin G., Stepanek I., Bernier P. et al. // Carbon. – 2001. – **39**. – P. 1273.
24. Zhou G., Duan W., Gu B. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **87**, N 9. – P. 095504.
25. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – **107**, N 13. – P. 3902.
26. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. – 1989. – **10**. – P. 209.
27. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098.
28. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон—Пресс, 2011.
31. Hirsch A., Vostrowsky O. // TopCurrChem. – 2005. – **245**. – P. 193.
32. Сидоров Л.Н., Makeев Ю.А. // Сорос. образоват. журн. – 2000. – **6**, № 5. – С. 21.
33. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С. и др. // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 8. – P. 784.
34. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al. // Science. – 2009. – **323**, N 5914. – P. 610.
35. Li Y.-H., Ding J., Luan Z. et al. // Carbon. – 2003. – **41**, N 14. – P. 2787.