

На правах рукописи

Ашрафулсодот Гасеми

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК
ТИПА «CHAIR» (4.4.) и «ZIGZAG» (5.0.)**

(02.00.04 – физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Душанбе – 2011

Работа выполнена в лаборатории «Физическая химия гомогенного равновесия» им.

Х.М.Якубова отдела физической химии НИИ Таджикского национального
университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Фаридуни Ашрафи,
(Университет Паёми Нур, Иран) ,
кандидат химических наук
Рахимова Мубаширхон
(Таджикский национальный университет)

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Юсупов Зухуриддин Нуриддинович
(Таджикский национальный университет)

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Абдусаломова Махсуда Негматуллаевна ,
доктор физико-математических наук, профессор
Туйчиев Шароф Туйчиевич

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. акад.
М. С. Осими, кафедра физической и аналитической
химии

Защита состоится 21 декабря 2011 г. в 10⁰⁰ час. на заседании Диссертационного
совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики
Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 16 ноября 2011 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касимова Г. Ф.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В нанохимии взаимодействие наноструктур с окружающей средой имеет свою специфику и особую роль. В исследовании фундаментальных свойств наночастиц необходимо тщательно изучать качественное изменение свойств частицы в зависимости от её размера и компонентов окружающей среды. Внутренний размерный эффект может возникать при изменении структуры частицы и увеличении локализации электронов под влиянием поверхности. В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, соответственно, возрастает и вклад поверхностных атомов в общую энергию системы, что без сомнения приводит к изменению физических и химических свойств структур.

С другой стороны наночастицы хорошо адсорбируют многие газы. Поэтому они широко используются как чувствительные газовые сенсоры. Многие однослойные нанотрубки поглощают молекулы различных газов и при этом изменяются, в первую очередь, их электрическое сопротивление и электродвижущая сила. Газовые сенсоры отличаются, также, небольшим временем отклика и высокой чувствительностью. По сравнению с обычными твердотельными сенсорами чувствительность нанодатчиков возрастает на несколько порядков. Кроме того, сенсорные материалы на основе нанотрубок миниатюрны, относительно недороги и могут применяться при комнатных температурах.

В связи с этим, во многих промышленных предприятиях и медицинских клиниках, газовые сенсоры играют большую роль для определения экологического состояния среды. Сенсоры на основе нанотрубок не позволяют распространяться газам, а малые размеры, хорошие электрические свойства делают их для микросхем незаменимыми.

Указанные выше свойства нанотрубок делают возможными их применение в оборонной промышленности, медицине, биологии и т.д. Поэтому определение оптимальных размеров углеродных нанотрубок различной модели, исследование процессов адсорбции газов на их поверхности имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Необходимо отметить, что исследование наночастиц связано с большими трудностями. Для проведения реальных экспериментов на наноструктурах необходимы сложные и дорогостоящие оборудование и аппаратура. Поэтому из года в год особую и значимую роль приобретают новые квантово химические методы расчетов, компьютерное программирование и математическое моделирование поведения нанотрубок, которые могут быть использованы в целях проектирования, анализа и оценки функционирования наномасштабных объектов. Указанные приёмы позволяют решать новые задачи и проводить численные исследования, иногда опережая реальные эксперименты и заполняя пробелы в многообразии возможных условий испытаний и получать достоверные результаты.

Целью исследования является:

- определение оптимальных размеров однослойных углеродных нанотрубок (Single-Walled Carbon Nano Tubes – SWCNT_S) моделей «chair» (4.4), «zigzag» (5.0) и исследование процессов адсорбции молекул кислорода и азота на их поверхности с открытыми и кеппированными атомами водорода концами.

Для достижения указанных целей были поставлены и решены следующие **основные задачи:**

- на базе компьютерных программ и моделирования осуществлена оптимизация основных структур однослойных углеродных нанотрубок (SWCNT_S) моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0);

- с использованием квантово химических расчетов на основе теории функционала плотности (density functional theory - DFT), программного уровня B3LYP/6-311G*, а также метода независимых атомных орбиталей (Gauge including atomic orbitals - GIAO) изучен процесс адсорбции молекул азота и кислорода на поверхности основной структуры SWCNTs моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0);

- исследованы процессы поглощения молекул азота и кислорода поверхностью основной структуры SWCNTs, кеппированной водородом;

- с помощью Гауссовских программных обеспечений 98 изучен обмен параметров ЯМР ¹³C и рассчитаны постоянные экранирования;

- исследованы спектры квадрупольного магнитного резонанса основной структуры и адсорбированной молекулами азота и кислорода SWCNTs.

Наиболее существенные результаты и научная новизна диссертационной работы:

- установлено, что оптимальным вариантом для поглощения молекул кислорода и азота являются SWCNT_s типа «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0) с 40 атомами углерода, длина и диаметр которых равны 7.10 и 4.88 Å⁰, соответственно;

- изучена адсорбция молекул азота и кислорода на поверхности основной структуры SWCNTs моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0), что позволило определить электронное строение наночастиц, рассчитать энергию поглощения, длину связи между атомами, дипольный момент ядер. Установлено, что поглощение молекул газа сопровождается экзотермической адсорбцией, а освободившаяся энергия влияет на положение кислорода и азота;

- на основании расчетных данных установлено, что энергетически выгодна адсорбция кислорода на внешней поверхности нанотрубок, а азота на одном из её концов, а если нанотрубка кеппирована атомами водорода, то – при адсорбции азота на внешней поверхности и кислорода на одном из её концов;

- по полученным расчетным данным идентифицировано микроскопическое происхождение чувствительного изменения электрической проводимости наноструктур, молекулы углерода которых связаны с молекулами O₂ и N₂ посредством физических сил;

- квантово химическими расчетами показано, что адсорбция O₂ существенно влияет на электрическую проводимость H-кеппированных наноструктур, что связано с увеличением вероятности туннелирования нанотрубки за счет скачка через молекулярные орбитали;

- присутствие молекул азота и увеличение электронной плотности повышает электрическое сопротивление системы CNT_s, становится причиной возрастания диаметра нанотрубки, что является основанием к появлению новых свойств и аспектов применения наносистем;

- установлено, что при адсорбировании основной структуры SWCNTs моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0), кеппированных атомами водорода, молекул азота и кислорода значительно возрастает дипольный момент ядер, что свидетельствует об улучшении порядка в расположении электронных плотностей орбиталей и повышении энергии уровней;

- показано, что тензор химического экранирования углеродных участков зависит в значительной степени от размера трубки и природы соседних орбиталей;

- согласно вычислениям DFT определено, что адсорбция O_2 и молекул N_2 чрезмерно влияет на геометрические и электронные свойства структуры «zigzag» (5.0) SWCNT.

- предложено химическое экранирование ^{13}C использовать как показатель природы взаимодействий в SWCNT моделей (4.4) и (5.0).

Практическая значимость исследования состоит в том, что оптимизированные однослойные углеродные нанотрубки с изученными свойствами могут быть применены в различных направлениях микроэлектроники, медицины, фармакологии, зоологии, ветеринарии, для контроля экологического состояния среды, определения загрязненности атмосферы, воды и почвы, газовых сенсорах, в оборонной и нефтяной промышленности. В приложении работы приводится акт об использовании исследованных наноструктур в нефтяной промышленности Ирана. Кроме того, полученные результаты имеют большое значение для учебного процесса ВУЗов, т.к. они могут быть использованы в научных работах по новейшим технологиям, моделированию при выполнении курсовых и дипломных работ студентов химического, биологического, геологического и медицинского факультетов.

Основные положения выносимые на защиту:

- данные, полученные по оптимальным длине и диаметру наноструктуры SWCNTs типа «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0) с использованием специальной компьютерной программы «Nano tube modeler»:

- результаты исследования адсорбции молекул азота и кислорода на поверхности основной структуры SWCNTs моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0)

(электронное строение наночастиц, величины энергии поглощения, длины связи между атомами, дипольные моменты ядер);

- расчетные данные по энергетически выгодным положениям адсорбции кислорода на внешней поверхности нанотрубок, а азота на одном из её концов;

- данные по идентификации микроскопического происхождения чувствительного изменения электрической проводимости наноструктур из-за уплотнения электронных уровней и приближения к металлическому состоянию в результате адсорбции молекулами O_2 и N_2 на поверхности;

- эффект возрастания диаметра нанотрубок за счет увеличения электронной плотности, что становится основанием появления новых свойств и аспектов применения наносистем;

- результаты исследования адсорбции основной структуры SWCNTs моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0), кеппированных атомами водорода, атомов азота и кислорода;

- зависимость тензора химического экранирования углеродных участков от размера трубки и природы соседних орбиталей;

- влияние адсорбции O_2 и молекул N_2 на геометрические и электронные свойства структуры (5.0) SWCNT, возможность использования химического экранирования ^{13}C как показатель природы взаимодействий в SWCNT моделей (4.4) и (5,0).

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались на ежегодных апрельских конференциях профессорско-преподавательского состава ТНУ «День науки» (2009, 2011 г.г.), республиканской научной конференции «Химия, исследования, преподавание, технологии», посвященной Году образования и технических знаний (Душанбе, 29-30 сентября 2010 г.), IV и VIII конференций физиков Университета Паёми Нур (Иран, Исфахан, Сори, 2010 г.), I национальной конференции по нанонауке и нанотехнологии (Иран, Университет Паёми Нур, Сори, 2011г.), II конференции по применению нанотехнологии в науке, технике и медицине (Иран, Исламский университет ОЗОД, Мешхед, 2011г.), IX национальном конгрессе по химии (Иран,

Университет Паёми Нур, Сори, 2011г.), республиканской конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной Году химии и 60-летию чл. корреспондента АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А. (Душанбе, 13-14 января 2011 г.), международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», посвященной 20-летию Независимости Республики Таджикистан и 55-летию ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 13-15 октября 2011 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе книги «Наносенсоры» (на языках фарси и английском), учебное пособие «Исследование адсорбции кислорода и азота нанотрубками» (фарси) для высших учебных заведений, 19 статей, 4 из них в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 7 – в ведущих журналах США.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов, заключения, списка использованной литературы, приложения. Работа изложена на 125 страницах компьютерного набора и включает 16 таблиц, 25 рисунков и 160 библиографических ссылок по использованной литературе.

Методы исследования. Оптимизация длины и диаметра исследованных наноструктур осуществлена методом подбора и ошибок с использованием специальной компьютерной программы «Nano tube modeler». Расчетные работы проведены с применением современных квантово химических приемов: метода расчёта электронной структуры - теории функционала плотности (density functional theory - DFT), метода разложения волновой функции с использованием определителя Слэтера (Хартри — Фока – HF), обобщенного метода вычисления, предсказывающего эксперимент, Gaussian, который для экспериментально недоступных молекулярных систем является единственным. Для определения векторного потенциала внешнего магнитного поля и вычисления постоянной магнитного экранирования использовался метод независимых атомных орбиталей (Gauge including atomic orbitals - GIAO). С применением универсальной градиентной

аппроксимации (GGA) дана оценка измеряемых параметров ЯКР. Применение компьютерных программ и специальных алгоритмов интегрирования с заданными условиями, совершенствованных методов итерации позволило существенно повысить скорость и точность расчетов, которые по своим возможностям значительно превосходят любые из существующих экспериментальных методов.

Первая глава посвящена литературному обзору, включающем системный анализ отечественной и зарубежной литературы за последние 15-20 лет по углеродным нанотрубкам, их механическим, оптическим, электрическим, адсорбционным свойствам, методам получения и областям применения различных наноструктур и сделаны следующие обобщения. Уникальные и неожиданные электрические, механические и сенсорные свойства наноструктур, их особенности, области применения зависят от количества атомов углерода в нанотрубке, её длины, диаметра, геометрической и электронной структуры. В связи с этим, получение различных нанотрубок, исследование процессов их взаимодействия с компонентами окружающей среды и выявление все новых аспектов их практического применения являются приоритетными направлениями почти всех областей естественных наук и техники.

Во второй главе описаны современные квантово химические расчеты, которые по своим возможностям значительно превосходят любые из существующих экспериментальных методов, что, несомненно, связано с высокой их достоверностью и информативностью. Экспериментальное определение соответствующих характеристик потребовало бы значительного времени и материальных затрат. Кроме того, приведены разработанные к настоящему времени расчетные методы и программные пакеты, в частности Gaussian, применяемые для корректной оценки свойств не только микро-, но и различного рода макросистем.

Только использование расчетных методов, моделирования различных наноструктур, исследование их физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик CNT_s с помощью компьютерных программ делают их значимыми в теоретическом и практическом отношении, а также дают возможность применять редкое сочетание линейных размеров, удельного веса, деформационных и

прочностных показателей, сенсорных свойств наноматериалов в более 500 различных областях науки и техники.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК (SWCNT_s) ТИПА «CHAIR» (4.4) И «ZIGZAG» (5.0)

Прежде всего, моделированием структуры, методом подбора и ошибок с использованием специальной компьютерной программы «Nano tube modeler» и указанных методов расчета определено общее количество атомов углерода, оптимальная длина и диаметр нанотрубок (SWCNT_s) типа «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0). Для лучшей адсорбции нанотрубки должны содержать по 40 атомов углерода, иметь длину и диаметр 7,1 и 4,8 Å⁰ (кислорода), а также 7,1 и 2,11 Å⁰ (азота) с учетом длины размера полости.

Нанотрубка представляет собой систему, состоящую из большого количества атомов углерода, поэтому получение лучших теоретических результатов, которые бы впоследствии нашли практическое применение, во многом зависит от выбора метода расчета и подходящей модели нанотрубки. Наши расчетные работы показали, что наиболее подходящей моделью для адсорбции молекул кислорода и азота являются SWCNTs типа «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0) и использование программы Gaussian.

При столкновении молекул кислорода и азота с поверхностью нанотрубки существует возможность образования множества наноструктур, возникающих за счет адсорбции газа. В некоторых адсорбированных точках образуется связь углерод-кислород, углерод-азот, что может привести: к разрыву связи C – C, кислород (азот) может занять место углерода в нанотрубке. Наиболее энергетически выгодным состоянием оказался вариант, когда кислород сдвигает углерод и занимает его место, но связь между атомами углерода не разрывается.

После оптимизации структур нанотрубок изучено поглощение молекул кислорода и азота поверхностью двух моделей и появившиеся изменения после адсорбции газа. Энергия адсорбции газов наноструктурами была рассчитана с помощью следующих уравнений:

$$E_{ad} = E_{tot}(\text{молекулы } O_2 + CNT_S) - E_{tot}(CNT_S) - E_{tot}(\text{молекула } O_2), \quad (1)$$

где $E_{tot}(CNT)$, $E_{tot}(O_2)$, и $E_{tot}(CNT+O_2)$ являются энергией оптимальных трубок, адсорбата, системы из адсорбата и основной нанотрубки, соответственно.

Результаты расчетов по адсорбции молекулярного кислорода поверхностью нанотрубок указанных двух моделей приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Энергия поверхностного поглощения молекулярного кислорода нанотрубками моделей «zigzag» (5.0) и «chair» (4.4)

Модель	Энергия поглощения		
	Хартри	Ккал/моль	$E_{ad}(eV)$
1. CNT5.0 – O ₂ , A ₁	-1680.373459	-1054450.31	-1111.6171
2. CNT5.0 – O ₂ , A ₂	-1680.341431	-1054430.21	-1110.7455
3. CNT4.4–O ₂ , A ₁	-1684.457623	-1057013.16	-1112.2774
4. CNT4.4–O ₂ , A ₂	-1684.375339	-1056961.52	-1110.0383

Наиболее выгодным является поглощение кислорода структурой 1 и 3 (по порядку, в табл.1). Энергия поглощения всех четырех структур имеет отрицательное значение, что подтверждает литературные данные о том, что в результате адсорбции молекул газа связь C – C обрывается. Из изученных структур лучшей, с точки зрения энергии поглощения, является структура 3.

Получены расчетные данные по длине связи C – C, составляющие основу оптимальных нанотрубок и находящиеся рядом с C – O (табл. 2). По длине связи наиболее выгодной является структура 3.

Необходимо отметить, что при создании связи C – O происходит отдаление электронной плотности от двух атомов углерода, стоящих рядом. В результате связь C – C ослабевает, а её длина увеличивается.

Величины дипольных моментов рассчитаны, также, с привлечением программы Gaussian. При повышенных дипольных моментах абсолютные значения энергии связи увеличиваются, что является хорошим показателем упорядоченности электронных орбиталей. Действительно, чем больше порядка, тем выше

абсолютные значения энергии связи. Поглощение молекул кислорода поверхностью указанных нанотрубок является экзотермическим процессом, а освободившаяся энергия влияет на положение атомов кислорода.

Таблица 2

Длина связи и дипольные моменты атомов при поглощении молекулы кислорода поверхностью нанотрубок моделей «zigzag» и «chair»

Модель	Дипольн. момент, дебай	Длина связи, Å ^o			
		(C - C) ₁	(C - C) ₂	(C - O) ₁	(C - O) ₂
1.CNT5.0 – O ₂ , A ₁	2.5970	1.510	1.510	1.456	1.456
2.CNT5.0 – O ₂ , A ₂	2.5764	1.500	1.490	1.474	1.498
3.CNT4.4 – O ₂ , A ₁	7.2966	1.470	1.470	1.228	1.228
4.CNT4.4 – O ₂ , A ₂	3.4863	1.510	1.520	1.468	1.473

Результаты наших расчетов показали, что при поглощении азота поверхностью нанотрубки образуются различные адсорбционные структуры, процесс протекает с образованием связи азот-углерод, что сопровождается разрывом связи углерод-углерод. В некоторых случаях молекулы азота могут даже заменить углерод нанотрубки. Наилучшие положительные данные получены при поглощении атомов азота на связях углерод-углерод на концах внешней поверхности трубок. Присутствие молекулы азота и увеличение электронной плотности повышает электрическое сопротивление системы CNT_s, становится причиной возрастания диаметра нанотрубки. При этом изменяется, также, электронная конфигурация ядер углерода, а сам процесс имеет место только на поверхности наноструктур. Энергия адсорбции газов всех четырех наноструктур имеет отрицательные значения (табл.3). Длина связи углерод - углерод, составляющая основу нанотрубки и находящаяся рядом со связью углерод – азот в оптимальной структуре реальной оси, равна 1.41 Å^o, а в оставшихся атомах – 1.39 Å^o. Изменения, которые имели место в длинах связей после адсорбции молекулы

Энергия поглощения молекулярного азота поверхностью нанотрубок моделей «zigzag» и «chair»

Модель	Энергия поглощения			
	Методом DFT		Методом HF	
	Хартри	Ккал/моль	Хартри	Ккал/моль
CNT5.0 – N ₂ , A ₁	-1639.49936	-1028776.33	-1628.9727	-1022195.89
CNT5.0 – N ₂ , A ₂	-1639.41816	-1028750.47	-1628.8793	-1022137.28
CNT4.4 – N ₂ , A ₁	-1643.50319	-1031313.86	-1628.9389	-1024684.65
CNT4.4 – N ₂ , A ₂	-1643.54703	-1031342.83	-1628.8794	-1022137.28

азота, отмечены на внешней поверхности оптимальных нанотрубок (табл. 4).

Высокая электроотрицательность атома азота по сравнению с атомом углерода обуславливает возрастание электростатических силы между атомами. В результате после адсорбции атомов азота длина связи увеличивается. Если длина связи изменяется незначительно или вообще не изменяется, то, молекулы азота адсорбируются с трудом, или поглощение не идет. При увеличении дипольных моментов абсолютное значение энергии связи повышается.

Таблица 4

Длина связи и дипольные моменты атомов при адсорбции молекулы азота поверхностью нанотрубок моделей «chair» и «zigzag»

Модель	Дипольн. момент, дебай	Длина связи, Å ^o			
		(C - C) ₁	(C - C) ₂	(C - N) ₁	(C - N) ₂
1. CNT5.0 – N ₂ ; A ₁	2.4530	1.510	1.510	1.511	1.551
2. CNT5.0 – N ₂ ; A ₂	2.4704	1.500	1.490	1.574	1.553
3. CNT4.4 – N ₂ ; A ₁	2.7093	1.390	1.390	1.447	1.447
4. CNT4.4 – N ₂ ; A ₂	3.4022	1.510	1.520	1.521	1.528

Результаты исследований по энергии поглощения азота поверхностью нанотрубки указанных моделей (табл.5) показали, что величины энергии отличаются почти в два раза, и к тому же являются положительными. Это говорит о невозможности процесса адсорбции азота на поверхности данных наноструктур, поглощение этого газа выгодно на одном её конце.

Таблица 5

Энергия поглощения азота поверхностью нанотрубок

Модель	Энергия поглощения, E_{ab} (eV)	
	Метод	
	DFT	HF
1. CNT5.0 – N ₂ , A ₁	1,737	2,871
2. CNT5.0 – N ₂ , A ₂	2,858	2,896
3. CNT4.4 – N ₂ , A ₁	2,170	2,896
4. CNT4.4 – N ₂ , A ₂	0,981	4,001

Далее исследована адсорбция молекул кислорода и азота однослойной углеродистой нанотрубкой (SWCNT) модели «chair») (4.4) с закрытыми концами, т.е. кеппированной атомами водорода. Это связано с тем, что Н-кеппированные нанотрубки обладают уникальными свойствами и поэтому представляют большой теоретический и практический интерес.

Углеродные нанотрубки различной структуры могут быть полыми с диаметром в миллимикрон. В зависимости от диаметра и «завихрения» они проявляют очень интересные особенности, демонстрируют уникальные свойства, за счет которых определяются аспекты их применения. Трубки с малым диаметром обладают большим коэффициентом объемной поверхности, а полая структура нанотрубок хорошо подходит для наномасштабной химической сенсорности. Наша экспериментальная наноструктура Н-кеппированной модели «chair» (4.4) является однослойной с длиной 4.88 нм, состоящей из 40 атомов углерода.

Расчетные тензоры постоянной химического экранирования (Chemical screening – CS) σ в основной системе координат (ОСК) преобразованы в измеримые параметры ЯМР. Константы химического экранирования определены в миллионных долях (ppm). Компоненты тензора CS определены следующим отношением:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_j} \right)_{\mu_j, B_i} \quad (1)$$

где E - энергия системы и μ_j и B_i - компоненты магнитного момента и внешнего магнитного поля, соответственно. Тензор CS в основной системе координат (ОСК) ($\sigma_{33} \succ \sigma_{22} \succ \sigma_{11}$) является диагональным, главные параметры для определения химического экранирования рассчитаны следующим равенством:

$$\Delta\sigma = \frac{3}{2}(\sigma_{33} - \sigma_{iso}), \quad (2)$$

где σ_{iso} , $\Delta\sigma$ и η_σ - изотропные, анизотропные и асимметрические части тензора CS, соответственно.

Вычисленные тензоры химического экранирования ^{13}C для SWCNT показывают, что адсорбция молекул O_2 и N_2 на поверхности наноструктур значительно влияет на константы экранирования и находится в полном соответствии с упомянутыми выше фактами.

При адсорбции O_2 рассчитанные параметры ЯМР ^{13}C взаимодействовавших углеродных атомов, также, изменились, углеродные атомы, участвующие в адсорбции O_2 , становятся более экранированными. Среди двух основных компонентов ЯМР промежуточный компонент экранирования σ_{22} больше изменяется в самой нанотрубке, чем в системе $\text{O}_2 - \text{CNT}$ (в отличие от $\text{N}_2 - \text{CNT}$), что объясняется сильным взаимодействием между нанотрубкой и молекулой O_2 . Адсорбция молекул O_2 и N_2 существенно влияет на геометрические и электронные свойства структур SWCNT модели «chair» (4. 4), но адсорбция молекул кислорода более устойчива, чем поглощение молекул азота. Полученные результаты показали, что адсорбция кислорода является выгодной на поверхности трубки, кеппированной

водородом, а азота на одном из свободных концов, а константы химического экранирования могут использоваться как соответствующий показательный параметр для исследования природы взаимодействий в нанотрубке модели (4.4).

Исследована адсорбция молекул кислорода и азота однослойной углеродистой нанотрубкой (SWCNT) модели «zigzag» (5.0), кеппированной водородом. Результаты полученных расчетных данных показывают, что большие значения дипольных моментов атомов связаны с более высокими абсолютными величинами энергии. Это соответствует теории, согласно которой высокие значения дипольных моментов связаны с большими изменениями в распределении электронной плотности, и, следовательно, существенными изменениями в энергии уровней.

Расчетные данные показывают, что физическая адсорбция молекул O_2 и N_2 влияет на электропроводимость наноструктур. Это можно объяснить тем, что при резких изменениях молекулярных орбиталей увеличивается вероятность туннелирования. Согласно полученным данным, указанный эффект значителен для структур однослойных углеродных нанотрубок с O_2 , чем с N_2 , что соответствует литературным данным.

Осуществленные расчеты тензоров химического экранирования - CS (chemical screening) ^{13}C для SWCNTs показали, что на их значения существенно влияют химическая и физическая адсорбция молекул азота и кислорода на внешней поверхности и открытом конце SWCNTs. Молекулы ^{17}O и ^{15}N оказывают различное влияние на константы ЯМР ^{13}C SWCNTs, кеппированных водородом. При физической адсорбции молекулы азота на открытом конце трубки изменяют константы экранирования незначительно, что свидетельствует о малой вероятности этого процесса. Адсорбция газа на поверхности исследуемой нанотрубки, но кеппированной водородом, также, идет незначительно.

С привлечением метода ЯКР изучены процессы физической и химической адсорбций молекул указанных газов на открытой и внешней поверхности Н-кепированной однослойной углеродистой нанотрубки SWCNT типа «chair» (4.4).

Взаимодействие между молекулами азота и кислорода с основной структурой SWCNTs может быть модифицировано существующими промежуточными электронными группировками SWCNTs. Насыщение конца трубки каким-нибудь элементом изменяет потенциал локализованных дефектных состояний. Ядра со спином больше, чем половина являются квадрупольями, поэтому ^{14}N и ^{16}O активные ядра в системе мер ЯКР.

Квадрупольный момент ненулевой только для ядер с квантовым числом спина I большим или равным 1 и является физическим и химическим параметром ядра, описывающим величины q_{yy} тех ядер, которые участвует в межмолекулярном Н-связанном взаимодействии, уменьшаются на открытом конце к поверхности, но с другой стороны, их η_Q величины возрастают из – за химической и физической адсорбции молекул азота и кислорода на открытом конце. Физическая адсорбция в структуре CNT(4.4) - N_2 (A_1) больше (η_Q) на поверхности.

Значительные изменения в каждом ядерном параметре ЯКР показывают свою большую роль перед другим ядром в содействии CNTs. Н-связанное взаимодействие уменьшает рассчитанные квадрупольные связанные постоянные величины ^{16}O и ^{14}N , поскольку увеличивается параметр асимметрии. Из-за этого вклада взаимодействия в CNTs, квадрупольные связанные тензоры ^{14}N значительно отличаются от величин ^{16}O . Оба компонента тензора q_{xx} и q_{yy} возрастают от ^{16}O к ^{14}N , поскольку q_{xx} или C_Q показывают противоположные тенденции. Этот тензор становится почти асимметричным для целевой CNTs в величине η_Q для молекулярных изменений азота и кислорода и равен 0.89 - 0.05 МГц, а величины C_Q для этих же молекул газов - 1.2038 - 2.0001 единиц от мономера до целевой молекулы, соответственно. В то же время, тензор EFG на тех же участках приближенно ассимметричный. Тензоры EFG являются достаточно чувствительными элементами в электростатических средах на участке ядерного квадруполья и могут указывать новые направления электростатической среды SWCNTs.

Таким образом, рассчитанные тензоры ЯМР на участках ядер ^{17}O и ^{15}N , а также ЯКР ядер ^{16}O и ^{14}N EFG в модели (4.4) показали, что их значения находятся под влиянием взаимодействий атомов структуры. Причем, среди других ядер SWCNTs, молекулы кислорода и азота являются теми ядрами, тензоры которых находятся под значительным влиянием взаимодействий CNTs.

Основные выводы по результатам исследований:

1. С помощью специальной компьютерной программы «Nano tube modeler» определено, что для поглощения молекул кислорода оптимальными являются нанотрубки изученных моделей с 40 атомами углерода, длина и диаметр которых равны 7.10 и 4.88 Å , соответственно, а для азота – необходимы наноструктуры с теми же параметрами, но с диаметром 2.26 Å .
2. На основании расчетных данных установлено, что энергетически выгодна адсорбция кислорода на внешней поверхности нанотрубок, а азота на одном из её концов, но если концы основной структуры кеппированы атомами водорода – то наоборот, азот поглощается внешней поверхностью, а кислород – адсорбируется на одном из концов трубки.
3. Показано, что тензор химического экранирования атомов ^{13}C изученных наноструктур в значительной степени зависит от размера трубки и природы соседних орбиталей, а измеряемые параметры ЯМР ^{17}O и ^{15}N можно использовать как показатель природы взаимодействия атомов в SWCNT моделей «chair» (4.4) и «zigzag» (5.0).
4. Рассчитанные тензоры ЯКР ядер ^{16}O и ^{14}N EFG в модели «chair» (4.4) показали, что их значения находятся под значительным влиянием взаимодействий атомов структуры SWCNTs, поэтому их также можно использовать как показатель природы взаимодействия атомов в SWCNT модели «chair» (4.4).
5. Присутствие молекул азота и увеличение электронной плотности на поверхности SWCNT_s повышает электрическое сопротивление системы,

становится причиной возрастания диаметра нанотрубки и основанием для появления новых свойств и аспектов применения наносистем.

Список опубликованных работ по теме диссертации.

1. Касими А. Углеродистые нанотрубки и адсорбция азота на их поверхности / А.Касими, Ф. Ашрафи, М.М. Рахимова, З. Н. Юсупов // Изв. АН РТ. – Душанбе: 2010. -Т.140, №3. -С. 101-107.
2. Ашрафи Ф. Углеродистые нанотрубки и адсорбция молекул кислорода на их поверхности / Ф. Ашрафи, А. Касими, М.М. Рахимова, З.Н. Юсуфов // Докл. АН РТ. –Душанбе: 2010. –Т. 53, № 9. –С.707-710.
3. Касими А. Адсорбция молекул кислорода и азота однослойной углеродной кеппированной водородом нанотрубкой / А. Касими, М. М. Рахимова, Ф. Ашрафи, С. Бобонаход // Докл. АН РТ. –Душанбе: 2010.- Т.53, № 12. -С. 942-949.
4. Касими А. Исследование адсорбции O_2 , N_2 на однослойной углеродной нанотрубке модели (5,0), кеппированной водородом / А. Касими, М.М. Рахимова, Ф. Ашрафи, С. Бобонаждод // Докл. АН РТ. –Душанбе: 2011. - Т.54, № 1. -С. 60-66.
5. Касими А. Углеродистые нанотрубки и их адсорбционные свойства / А. Касими, Ф. Ашрафи, З.Н. Юсупов // Матер. республ. научн. конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». –Душанбе: ТНУ. 2010. С. 92-94.
6. Касими А. Адсорбционные свойства однослойных углеродных нанотрубок, кэпированных водородом / А. Касими, Ф. Ашрафи, М. Бобоназаров, М.М. Рахимова // Матер. республ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии». –Душанбе: ТНУ. 2011. –С.167-168.
7. Рахимова М.М. Физическая и химическая адсорбция молекул газов нанотрубками / М.М. Рахимова, А. Касими, Ф. Ашрафи, М. Бобоназаров // Матер. V междунар. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших

- учебных заведениях стран СНГ». –Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими. 2011. –С.283-286.
8. Исследование адсорбции кислорода и азота нанотрубками : Учебное пособие (фарси) / Ф. Ашрафи, С. Бобонаджод, А. Гасеми. Иран. –Сори: Университет Паёми Нур. 2011. -50 с.
 9. Гасеми А., Ашрафи Ф., Бобонаджод С., Рахимова М. Наносенсоры. Иран, - Тегеран: Ручи Мех. 2011. -375 с.
 10. Ghasemi A. S. A Computational NMR Study of Chemisorption of Nitrogen-Doped on the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes / A. S. Ghasemi, F. Ashrafi, S. A. Babanejad and M. Rahimova.// Archives of Applied Science Research. 2010. -Vol, No.2. -P. 262-270. ISSN 0975-508X CODEN (USA) AASRC9.
 11. Ghasemi A. S. Assorption of N₂ molecules on the open ended of SINGLE WALL NANOTUBE: a computational NMR / A. S. Ghasemi, S. A. Babanejad, F. Ashrafi, N. Salarzadeh, A. Chitgar // 2d Conf. Appllic. Nanotech. Sci. Iran. –Mashhad: 2011.-P. 87-88 .
 12. Гасеми А. Сопоставление адсорбции молекул нитрогена на открытом конце и поверхности нанотрубок (DFT-вычисления) (фарси) / А. Гасеми, М. Молла // Матер. I национ. конф. по нанонауке и нанотехнологии. Иран. – Сори:YAZD. 2011.-С.1084-1086.
 13. Molla M. Comparison of Adsorption of oxygen an Nitrogen molecules on the Open ended SWCNTS: a computational DFT / M. Molla, A.S. Ghasemi // 2d Conf. Appllic. Nanotech. Sci. Iran. –Mashhad: 2011. -P.135-136 .
 14. Ashrafi F. Optimization of Carbon Nanotubes for Nitrogen Gas Adsorption / F. Ashrafi, A.S. Ghasemi, S.A. Babanejad and M. Rahimova // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, Maxwell Scientific Organization. 2010. -Vol. 2, No.6. –P. 547-551.
 15. Ashrafi F. Density Functional Theory (DFT) Study of O₂, N₂ Adsorptions on H-Capped (5,0) Single-Walled Carbon Nanotube (CNT) / F. Ashrafi, S.A. Babanejad, A.S. Ghasemi and M. Rahimova // E-Journal of Chemistry, Printed in

- the United States of America, 2011. -Vol. 9. -P. 547-552. ISSN: 0973-4945; CODEN ECJHAO,
16. Babanejad S. A. Optimization of adsorption of oxygen gas on Carbon nanotubes surface / S. A. Babanejad, A. Ashrafi, S. Ghasemi and M. Rahimova // Archives of Applied Science Research. 2010. -Vol.5, No.2. -P.438-443. ISSN 0975-508X CODEN (USA) AASRC9.
 17. Babanejad S. A. Comparison of NQR of O₂, N₂ and CO on Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes and Chemisorption of Oxygen-Doped on the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes: a DFT and NMR Computational Study / S. A. Babanejad, F. Ashrafi, A. Ghasemi, N. Salarzadeh, M. Rahimova, G. H. Babanejad, G. Babanejad, N. Babanejad // CARBON NANOTUBES, Synthesis, Characterization, Application / Edited by Siva Yellampalli. - Croatia: Intech. 2011. Chapt. 17. -P.345-368. ISBN: 987-953-307-497-9.
 18. Гасеми А. Оптимизация углеродистых нанотрубок моделей (5.0) при адсорбции молекул азота. / А. Гасеми, С. Бобонаход, С.М. Содоти, М. Молла // Матер. IV конф. физиков Университета Паёми Нур. Иран.-Исфахан: 2010. -С.28-32. < <http://es.isfpnu.ac.ir>>
 19. Гасеми А. Оптимизация углеродистых нанотрубок моделей (4.4) при адсорбции молекул азота / А. Гасеми, М. Молла, Ф. Ашрафи, С.М. Содоти // Матер. IV конф. физиков Университета Паёми Нур. Иран. –Исфахан: 2010. -С.33-38. < <http://es.isfpnu.ac.ir>>
 20. Гасеми А. ЯМР - вычисления адсорбции кислорода на открытом конце однослойной нанотрубки / А. Гасеми, С. Бобонаход, М. Молла // Матер. IX национального конгресса по химии Университета Паёми Нур. Иран. –Сори: 2011. –С.157-160.
 21. Гасеми А. Сопоставление адсорбции молекул кислорода и азота на поверхности углеродистых нанотрубок с открытым концом: ЯМР – вычисления / А. Гасеми, Ф. Ашрафи, М. Молла // Матер. IX национального конгресса по химии Университета Паёми Нур. Иран. –Сори: 2011. –С.161-164.

22. Бобонаход С. Оптимизация углеродистых нанотрубок при адсорбции молекул кислорода / С. Бобонаход, Ф. Ашрафи, А. Гасеми, Н. Солорзаде, А. Читгар // Матер.VIII конференции физиков Университета Паёми Нур. Иран. –Сори: 2010. –С.218-221.<<http://www.gpnu.ac.ir>>

Поступило в печать 24.10.2011.Подписано в печать 26.10.2011 г.

Усл. печ.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 193

Отпечатано в типографии ООО «Эр-граф»

734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева, 218